

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}

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.

N. BOTTER.
CAMPREDON.
CLUSS.
H. CORMIMBŒUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
F. DUPONT.
CH. FRANCHE.

LARAGO.
GESCHWIND.
ED. GOUTAL.
G. A. LE ROY.
L. LÉVY
LINGRAND.
MAGNIER de la SOURCE
MALVEZIN.
MANGET.

MENOZZI.
MESTRE.
A. MIGNOT.
DE MOLINARI.
MONTPELLIER.
PELLET.
PEYTOUREAU.
PORTES.

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

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

SEIZIÈME ANNÉE — TOME SEIZIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1911

ERRATA

Page 335. Dans la partie du tableau où se trouvent indiqués les indices de trouble anilique ITA, en regard de la cinquième fraction, lire, pour la gemme, — 455, au lieu de 453, et, pour la colophane, — 492, au lieu de 492.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la séparation du fer, du chrome et de l'aluminium,

Par MM. TCHARVIANI et WUNDER,

Assistants à l'Université de Genève (1).

Les méthodes généralement employées pour la séparation quantitative du fer, du chrome et de l'aluminium sont peu pratiques et longues. En outre, l'inexactitude des déterminations augmente en raison directe du nombre des opérations à exécuter et de leur durée. C'est pourquoi M. Duparc s'est occupé depuis longtemps déjà de cette question; nous ne rappellerons ici que la thèse de Bornand (Genève, 1904) sur la séparation du fer et de l'aluminium par fusion avec le carbonate de soude, et la note de MM. Duparc et Leuba sur l'analyse de la chromite (2).

Nous avons étudié d'abord la séparation des trois corps deux à deux. La séparation du fer d'avec l'aluminium et du fer d'avec le chrome, par fusion avec le carbonate de sodium, a déjà été effectuée avant nous, mais, désireux de vérifier l'exactitude de cette méthode, nous avons entrepris des expériences dont nous nous proposons d'indiquer ici les résultats. Après avoir constaté la possibilité de transformer tout l'oxyde de chrome et tout l'oxyde d'aluminium en chromate et aluminat de sodium, nous avons effectué la séparation de ces deux derniers corps pour terminer par le cas où l'on se trouve en présence du mélange des trois oxydes. La méthode suivie présente l'avantage de s'appliquer directement au mélange des oxydes, tandis que tous les autres modes de séparation exigent la solution préalable (excepté toutefois la méthode par fusion avec KOH, qui ne fournit, d'ailleurs, que des résultats assez inexacts et qui demande, en outre, beaucoup de précautions à cause du point de fusion peu élevé des creusets d'argent). La plus grande partie de nos expériences ont été faites exclusivement dans des vases de platine, et nous avons pu constater qu'une fusion au carbonate de soude, prolongée pen-

(1) Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève sous la bienveillante direction de M. le professeur docteur Louis Duparc; qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos meilleurs remerciements.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 201.

dant 9 heures consécutives, n'attaque le creuset que d'une façon négligeable, la perte en poids de ce dernier étant au maximum de 0gr 0003 pour une fusion.

I. PRÉPARATION DES OXYDES. — *Oxyde d'aluminium.* — Dans une grande capsule en argent, on prépare une solution concentrée de potasse caustique ; on y verse en agitant une solution de sulfate d'aluminium (produit Merck, de Darmstadt) ; il se forme un précipité formé de traces de fer et d'autres impuretés ; on filtre à travers un creuset de Gooch en platine, muni d'une couche d'amiant lavée à l'eau régale, dans une capsule de platine ; le filtratum est acidulé par SO^+H^2 et précipité par l'ammoniaque ; le précipité est filtré, lavé complètement à l'eau chaude, redissous et précipité une deuxième fois par l'ammoniaque, filtré de nouveau, relavé et finalement calciné jusqu'à poids constant. Toutes ces opérations se font en vases de platine.

Oxyde de fer. — Du sel de Mohr pur et recristallisé plusieurs fois est électrolysé pour en extraire le fer ; celui-ci est dissous à l'aide d' HCl dans une capsule de platine et peroxydé par l'eau de brome.

Nous n'avons pas pu oxyder par AzO^3H à cause de la formation d'eau régale, qui nous aurait empêché d'opérer dans des vases de platine. Le fer est précipité (double précipitation) sous forme d'hydrate, filtré, lavé et calciné jusqu'à poids constant

Oxyde de chrome. — On a fait recristalliser plusieurs fois du chromate d'ammonium, qu'on a réduit en solution acide par l'alcool et précipité par l'ammoniaque ; après redissolution et reprécipitation, on a filtré et lavé l'hydrate de chrome et finalement calciné jusqu'à poids constant. Les trois oxydes ont ensuite été pulvérisés dans un petit mortier d'agate.

II. — SÉPARATION DU FER ET DU CHROME. — Dans un creuset taré, on pèse une certaine quantité de Fe^2O^3 ; on calcine ; on pèse et l'on continue jusqu'à poids constant ; on introduit alors une quantité de Cr^2O^3 pesé approximativement sur un verre de montre ; on calcine de nouveau jusqu'à poids constant, et l'on a ainsi par différence les poids exacts de Fe^2O^3 et Cr^2O^3 . Pour chaque fusion, on a employé 6 gr. de carbonate de sodium ; on fond sur un bec Téclu pendant 3 heures, en laissant le creuset ouvert dès que cesse le dégagement d'acide carbonique et dès que la fusion est devenue tranquille ; on achève au chalumeau d'abord, en couvrant, puis en creuset ouvert pendant une demi-heure. La masse fondue est reprise par l'eau chaude dans une grande capsule de platine ; après dissolution du gâteau, on fait bouillir pendant quelques minutes ; on filtre et on lave Fe^2O^3 qui reste sur le

filtre ; ce dernier est incinéré dans le même creuset, et l'on répète la fusion pour être certain que tout le chrome s'est transformé en chromate ; si la première fusion a été bien faite, on ne trouve que des traces de chrome dans la dernière solution. La fusion est d'autant plus complète qu'on a chauffé plus longtemps en creuset ouvert. Comme l'oxyde de fer peut retenir du carbonate de sodium, on le dissout sur le filtre dans HCl dilué et chaud ; on dissout aussi l'oxyde de fer qui reste adhérent aux parois du creuset de platine ; on reprécipite le fer par l'ammoniaque ; on filtre ; on lave ; on calcine et l'on pèse.

Dans la première série de nos essais, nous avons dosé seulement le fer :

	I	II	III
Pesé : oxyde de chrome.	0,4958	0,4358	0,4500
oxyde de fer . . .	0,3184	0,4348	0,4500
Trouvé : oxyde de fer . . .	0,3184	0,1340	0,1496
Différence . . .	— 0,0003	— 0,0008	— 0,0004

Pour les essais suivants, nous avons aussi déterminé le chrome ; pour cela, nous avons acidulé par SO^+H^2 les filtrats réunis des deux fusions, concentré au bain-marie, réduit par l'alcool et précipité par l'ammoniaque. Il est important de chasser l'alcool complètement avant la précipitation du chrome, sans quoi celle-ci est incomplète.

Pesé : oxyde de fer.	0,3019	Oxyde de chrome.	0,0500
Trouvé : —	0,3010	—	0,0492
Différence.	— 0,0009	Différence.	— 0,0008

III. SÉPARATION DU CHROME ET DE L'ALUMINIUM. — Pour la séparation du chrome et de l'aluminium, nous avons fait la fusion comme dans les essais précédents. Nous avons constaté qu'il est préférable de prolonger la fusion pendant 5 à 6 heures, une fusion de 3 heures étant absolument insuffisante pour transformer toute l'alumine en aluminat. Comme précédemment, on reprend par l'eau chaude. Nous avons fait des essais, qualitatifs d'abord, pour trouver une méthode qui permette de précipiter l'alumine seule, sans réduire en même temps le chromate.

1. On acidule par HCl à chaud juste à neutralisation, et l'on précipite immédiatement l'alumine par l'ammoniaque ; l'alumine filtrée est verte et reste verte même après une seconde précipitation.

2. Avec AzO^2H et SO^+H^2 se produit le même phénomène ; l'alumine est verte ; il y a donc réduction partielle du chromate.

3. Nous avons alors pensé que, si, au lieu d'aciduler, on décomposait l'aluminate par le chlorure d'ammonium, on pourrait éviter la réduction du chromate, le milieu restant toujours alcalin ; même dans ce cas, l'alumine calcinée était encore colorée en vert.

4. En dernier lieu, nous avons essayé le nitrate d'ammonium, et nous avons obtenu de l'alumine blanche, ne contenant pas de chrome.

A la solution contenant l'aluminate et le chromate de sodium et un excès de carbonate de sodium, on ajoute du nitrate d'ammonium à chaud et en excès. On voit qu'il y a excès lorsqu'on n'aperçoit plus de dégagement d'acide carbonique ; à ce moment, tout le carbonate est transformé en nitrate ; le chromate reste en solution et l'alumine est précipitée. Pour que cette précipitation soit complète, il faut chasser l'ammoniaque par ébullition. Pour le dosage du chrome, on acidule à l'aide d' AzO^3H le filtratum de l'alumine, et l'on réduit par l'alcool ; cette réduction est très rapide et absolument complète (il faut faire attention de ne pas aciduler trop fortement, car l'action d' AzO^3H sur l'alcool est très violente).

1 ^{er} essai : Pesé :	Alumine.	0 0484	Oxyde de chrome.	0,2540
	Trouvé :	—	0,0462	N'a pas été déterminé.
	Différence.	—	0,0022	

L'erreur provient ici de ce que la quantité de nitrate d'ammonium ajouté était insuffisante.

2 ^e essai : Pesé :	Alumine.	0,0470	Oxyde de chrome.	0,2950
	Trouvé :	—	0,0454	—
	Différence.	—	0,0016	Différence. + 0,0020

3 ^e essai : Pesé :	Alumine.	0,2694	Oxyde de chrome.	0,0494
	Trouvé :	—	0,2700	—
	Différence.	+ 0 0006	Différence.	+ 0,0002

4 ^e essai : Pesé :	Alumine.	0,1038	Oxyde de chrome.	0,1312
	Trouvé :	—	0 1032	—
	Différence.	—	0,0006	Différence. — 0,0005

IV. SÉPARATION DU FER ET DE L'ALUMINIUM. — On désagrège deux fois, et l'on reprend par l'eau ; le fer est traité comme dans I, l'alumine comme dans II, c'est-à-dire précipitée par un excès d'azotate d'ammonium. Nous avons déterminé l'alumine séparément dans les filtrats des deux désagréments, et nous avons obtenu les résultats suivants :

1 ^{er} essai :			
Pesé	Alumine	0,1058	Oxyde de fer. 0,1120
Trouvé : 1 ^{re} désagr.	—	0,0934	} 0,1062
— 2 ^e —	—	0,0128	
	Différence	+ 0,0004	Différence + 0,0020

Le fer a été précipité dans une capsule de porcelaine et n'a été filtré qu'après une nuit; l'excès en poids provient donc de la silice dissoute pendant ce temps.

2 ^e essai :			
Pesé	Alumine	0,4882	Oxyde de fer. 0,0708
Trouvé : 1 ^{re} désagr.	—	0,4616	} 0,4876
— 2 ^e —	—	0,0260	
	Différence	— 0,0006	Différence + 0,0014

3 ^e essai :			
Pesé	Alumine.	0,0696	Oxyde de fer. 0,2144
Trouvé : 1 ^{re} désagr.	—	0,0700	— 0,2142
	Différence	+ 0,0004	Différence — 0,0002

Ici il n'y avait pas d'alumine dans la seconde désagrégation.

4 ^e essai :			
Pesé	Alumine	0,1690	Oxyde de fer. 0,0240
Trouvé : 1 ^{re} désagr.	—	0,1594	} 0,1685
— 2 ^e —	—	0,0092	
	Différence	— 0,0004	Différence + 0,0010

V. SÉPARATION DU FER, DU CHROME ET DE L'ALUMINIUM. — Pour que la transformation en aluminat et chromate soit complète, il faut désagréger pendant 7 heures environ, et nous avons constaté que, dans ces conditions, une seule fusion suffit. Nous avons fait néanmoins deux désagrégations, mais nous n'avons jamais trouvé ni alumine, ni oxyde de chrome dans la solution de la deuxième désagrégation. Méthode suivie : fusion avec carbonate de sodium pendant 7 heures; reprise par l'eau; précipitation par un excès d' $AzH^3.AzO^3$, acidulation du filtratum par AzO^3H ; réduction du chromate par l'alcool; précipitation du chrome par l'ammoniaque; dissolution dans HCl et reprécipitation par l'ammoniaque.

1 ^{er} essai :					
Pesé : Alumine	0,1056	Oxyde de chrome	0,1096	Oxyde de fer.	0,1084
Trouvé : —	0,1048	—	0,1074	—	0,1074
	Différence — 0,0008		Différence — 0,0022		Différence — 0,0010

Dans l'eau de lavage nous avons encore trouvé :

$$\text{Oxyde de chrome.} \quad 0,0026 - 0,0022 = + 0,0004$$

2^e essai :

Pesé : Alumine	0,2072	Oxyde de chrome	0,0560	Oxyde de fer	0,0535
Trouvé : —	<u>0,2078</u>	—	<u>0,0552</u>	—	<u>0,0536</u>
Différence	+ <u>0,0006</u>	Différence	- <u>0,0008</u>	Différence	+ <u>0,0001</u>

3^e essai :

Pesé : Alumine	0,1984	Oxyde de chrome	0,0584	Oxyde de fer	0,0588
Trouvé : —	<u>0,1976</u>	—	<u>0,0590</u>	—	<u>0,0597</u>
Différence	- <u>0,0008</u>	Différence	+ <u>0,0006</u>	Différence	+ <u>0,0009</u>

4^e essai :

Pesé : Alumine	0,2007	Oxyde de chrome	0,0509	Oxyde de fer	0,0554
Trouvé : —	<u>0,2013</u>	—	<u>0,0507</u>	—	<u>0,0558</u>
Différence	+ <u>0,0006</u>	Différence	- <u>0,0002</u>	Différence	+ <u>0,0004</u>

5^e essai :

Pesé : Alumine	0,0550	Oxyde de chrome	0,0553	Oxyde de fer	0,2066
Trouvé : —	<u>0,0552</u>	—	<u>0,0550</u>	—	<u>0,2068</u>
Différence	+ <u>0,0002</u>	Différence	- <u>0,0003</u>	Différence	+ <u>0,0002</u>

6^e essai :

Pesé : Alumine	0,1006	Oxyde de chrome	0,0569	Oxyde de fer	0,1093
Trouvé : —	<u>0,1014</u>	—	<u>0,0567</u>	—	<u>0,1088</u>
Différence	+ <u>0,0008</u>	Différence	- <u>0,0002</u>	Différence	- <u>0,0005</u>

7^e essai :

Pesé : Alumine	0,1002	Oxyde de chrome	0,1078	Oxyde de fer	0,0540
Trouvé : —	<u>0,0998</u>	—	<u>0,1076</u>	—	+ <u>0,0560</u>
Différence	- <u>0,0004</u>	Différence	- <u>0,0002</u>	Différence	<u>0,0020</u>

Le fer est resté dans une capsule de porcelaine avant la filtration; il a été redissous dans HCl; la silice restée insoluble a été filtrée et pesée. Le poids est de 0,0014. L'excès d'oxyde de fer est de :

$$0,0020 - 0,0014 = + 0,0006.$$

8^e essai :

Pesé : Alumine	0,0576	Oxyde de chrome	0,1124	Oxyde de fer	0,1116
Trouvé : —	<u>0,0580</u>	—	<u>0,1121</u>	—	<u>0,1118</u>
Différence	+ <u>0,0004</u>	Différence	- <u>0,0003</u>	Différence	+ <u>0,0002</u>

Pour toutes les analyses, surtout lorsqu'il s'agit de séparer le fer, le chrome et l'aluminium du groupe des métaux alcalino-terreux et des métaux alcalins (par exemple des analyses de silicates, chromites, etc.), cette méthode peut rendre des services. Comme dans ce cas il faut toujours précipiter les trois hydrates ensemble, on les calcine aussi ensemble pour avoir leur poids total

sous forme d'oxydes. Une redissolution de ces oxydes calcinés est presque impossible et toujours incomplète, inconvénient qui est évité si l'on opère d'après le procédé ci-dessus décrit.

Nous avons commencé des recherches permettant d'effectuer également la séparation du titane, et nous nous réservons d'en publier les résultats dans une prochaine note.

Dosage de minimes quantités de chaux en présence d'un grand excès de magnésie,

Par M. CH. LIESSE.

La difficulté qu'on éprouve à séparer et à doser de petites quantités de chaux en présence d'une grande quantité de magnésie est plus grande qu'on ne le croit généralement.

Le procédé indiqué dernièrement dans ce Recueil par M. A. Capel (1910, p. 432) est impuissant à déceler des traces de chaux en présence d'un excès de magnésie et *a fortiori* impuissant pour le dosage de la chaux.

J'entends par traces une proportion par exemple de 0gr.50 de chaux en présence de 99,50 de magnésie (1).

Pour doser la chaux dans un tel mélange synthétique, il n'y a que l'oxalate capable de la précipiter; mais, pour éviter l'entraînement d'oxalate magnésien, il faut ramener la solution à un état tel de dilution, qu'il atteigne le point de solubilité de l'oxalate de magnésie, qui est de 1 p.1.500.

Dans ces conditions on retrouve la totalité du calcium, tandis qu'en opérant suivant le procédé au carbonate de soude ou au carbonate d'ammoniaque, on ne retrouve rien ou presque rien, le carbonate de chaux étant, relativement à l'oxalate, assez soluble dans les sels ammoniacaux et dans les sels magnésiens, même en solution concentrée.

Voici le mode opératoire que je préconise :

Prendre 1 gr. du produit ou 2 gr. au maximum; traiter par 25 ou 50 cc. d'HCl; ajouter 100 ou 200 cc. d'eau, puis de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline à la phénolphtaléine; filtrer pour séparer la silice, l'alumine et l'oxyde de fer.

En opérant ainsi, les sels ammoniacaux sont en quantité suffisante dans la solution. On étend alors d'eau distillée jusqu'à 1.500 cc. dans le cas où la prise d'essai est de 1 gr. et jusqu'à 2.500 à 3.000 cc. si elle est de 2 gr. ; cette dilution se fait à froid ;

(1) Cette proportion existe dans certains produits manufacturés pour pièces réfractaires.

on ajoute ensuite 4 gr. d'oxalate d'ammoniaque en cristaux et l'on acidifie la liqueur par l'acide acétique, comme pour le procédé dit sucrier ; on agite de temps en temps, et, après 2 heures de contact, on peut filtrer sur filtre à plis ; la rapidité de la filtration compense le volume du liquide à filtrer ; trois lavages avec 150 cc. d'eau chaude sont suffisants pour dissoudre les cristaux d'oxalate d'ammoniaque et entraîner l'oxalate de chaux, qui n'est pas adhérent ; on incinère modérément, et l'on pèse le carbonate de chaux.

Méthode d'analyse des corps gras par séparation des acides gras concrets d'avec les acides gras liquides,

Par M. DAVID.

Cette méthode est fondée sur le principe suivant, que nous avons découvert récemment : les sels ammoniacaux des acides gras concrets sont absolument insolubles dans un grand excès d'ammoniaque liquide à la température de 13° à 14°, tandis que les sels ammoniacaux des acides liquides y sont entièrement solubles.

A. Si l'on prend 1 gr. d'acide stéarique ou palmitique pur, ne contenant pas trace d'acide oléique, qu'on le dissolve dans 5 cc. d'alcool à 95°, qu'on ajoute 50 cc. d'ammoniaque pure à 22° et qu'on chauffe le tout légèrement, le mélange reste absolument clair et limpide ; mais, dès que la température revient à 14°, un abondant précipité cristallin se forme, et, si l'on filtre au bout de quelques heures, le liquide filtré est de l'ammoniaque *pure* sans trace de stéarate ou palmitate d'ammoniaque.

B. Si l'on fait la même opération avec de l'acide oléique pur, ne contenant pas trace d'acide concret, on n'obtient pas le moindre louche dans la liqueur au bout de plusieurs heures.

C. Si l'on fait subir le même traitement à un mélange de 99 parties d'acide concret et 1 partie d'acide oléique, le liquide filtré donne un louche très prononcé par l'addition d'eau de baryte. C'est le 1 p.100 d'acide oléique qui est à l'état d'oléate ammoniacal soluble.

D. Si enfin l'on traite de la même manière un mélange de 99 parties d'acide liquide et 1 partie d'acide concret, il se produit un léger louche dans la liqueur au bout d'une heure, et, le lendemain, il y a un petit précipité de stéarate ou palmitate d'ammoniaque correspondant à ce 1 p.100 d'acide concret.

Ces expériences fondamentales indiquent clairement que la méthode est analytique ; voici le détail de l'opération :

On pèse 2 gr. de l'acide gras à analyser, qu'on dissout à une douce chaleur dans 5 cc. d'alcool à 95°; on ajoute 50 cc. d'ammoniaque pure à 22°, et l'on continue à chauffer jusqu'à l'apparition des premières bulles gazeuses d'ammoniaque; le liquide reste clair et limpide; on l'abandonne pendant plusieurs heures au repos (le mieux est du soir au lendemain); la température étant à 14° (pendant l'été il faudrait refroidir pour ne pas dépasser 15° maximum), on filtre; le stéarate ou palmitate, ou le mélange des deux sels, reste sur le filtre, qu'on lave avec de l'ammoniaque pure, jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus le moindre louche avec l'eau de baryte; à ce moment, on verse sur le filtre HCl pur à 22° étendu de son volume d'eau; la décomposition du sel ammoniacal se fait instantanément sur le filtre, qui retient l'acide concret, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque passe; on lave à l'eau chlorhydrique ledit acide concret jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace de sel ammoniacal passant dans la liqueur filtrée, puis, après un lavage à l'eau distillée, on détache du filtre, très facilement et sans en perdre, l'acide concret humide; on le fond dans une capsule de platine, et, après dessiccation à 100°, on le pèse.

Les résultats obtenus sont d'une exactitude rigoureuse. Dans un mélange pesé contenant 60 p. 100 d'acide concret, on en retrouve 59,7 à 59,8 p. 100; l'erreur est à peine de 0,2 à 0,3 p. 100.

Si le mélange d'acides gras contient d'autres acides concrets que l'acide stéarique et l'acide palmitique, comme par exemple les acides gras de stéarinerie provenant de l'acidification sulfurique et distillés ensuite, le procédé de séparation s'applique avec la même rigueur.

Les acides gras de distillation de stéarinerie contiennent : 1° de l'acide stéarique; 2° de l'acide palmitique; 3° de l'acide oxystéarique; 4° de l'acide isooléique. Tous ces acides concrets forment des sels ammoniacaux insolubles dans un grand excès d'ammoniaque.

Des analyses répétées de ces acides gras ont donné les résultats les plus précis, résultats confirmés par les rendements industriels.

Enfin, nous croyons que cette propriété des acides concrets est générale; nos études non terminées à cet égard tendent à le prouver. En tous cas, nous pouvons ajouter, à la liste des acides concrets déjà indiqués, l'acide laurique et l'acide arachique, qui forment des sels ammoniacaux insolubles dans un excès d'alcali.

Ajoutons, pour terminer, que le dosage exact de l'acide concret donne par différence le quantum d'acide liquide. Mais rien n'est

plus facile que de doser celui-ci directement, puisqu'il est à l'état de sel soluble ammoniacal dans la liqueur filtrée. On décompose à chaud par HCl pur; on lave les acides gras liquides qui se séparent, et l'on dessèche à l'étuve à 120°, en suivant les précautions usuelles pour éviter toute perte.

**Nouveau papier réactif pour le dosage
volumétrique du zinc,**

PAR M. R. KOPENHAGUE.

Indépendamment des méthodes gravimétriques et électrolytiques, le dosage du zinc par volumétrie a été l'objet de nombreuses recherches.

Parmi les méthodes en usage, la plus courante est celle qui consiste à précipiter le zinc par le sulfure de sodium. Chacun sait en quoi consiste le procédé et a pu constater qu'il est souvent difficile de saisir le terme de la réaction.

Schaffner, à qui en est due l'idée première (1856), ajoutait, à la solution ammoniacale contenant le zinc, quelques gouttes de chlorure ferrique; il se formait un précipité brun d'hydrate ferrique passant au noir dès que, le sulfure de zinc étant totalement précipité, la liqueur contenait un excès de réactif. Le procédé était peu sensible, et différents auteurs l'ont modifié de façon plus ou moins heureuse: Jun entre autres, mais, de son propre avis, le degré de précision n'excédait pas 0,5 p.100.

Barreswill recommandait l'emploi de la porcelaine dégourdie, qu'il imprégnait de chlorure ferrique.

Balling précipitait le zinc en liqueur neutre par le sulfure de sodium et appréciait le terme de la réaction par la présence d'acide libre. Mann transforme le sulfure de zinc en chlorure (par AgCl) et dose le chlorure volumétriquement. Pouget précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré et, après élimination par ébullition de l'excès de réactif, ajoute un excès connu de liqueur d'iode et revient par l'hyposulfite: cette méthode a été perfectionnée par Muller.

H. Schwartz réduisait le chlorure ferrique par le sulfure de zinc et effectuait à l'aide du permanganate de potasse le titrage du chlorure ferreux produit.

De tous les procédés au sulfure, le plus pratique est assurément le procédé Schaffner, mais à condition de le modifier en appréciant le terme de la réaction à l'aide de touches successives sur un papier imprégné d'un sel métallique dont le métal

fournit, en présence d'un excès de sulfure de sodium, une tache de sulfure plus ou moins caractéristique.

Kunzel avait proposé le papier au chlorure de nickel ; Deus celui au chlorure de cobalt ; Mohr conseille le papier au nitroprussiate de soude, virant au pourpre en présence d'un excès de sulfure alcalin. Généralement on utilise un papier chargé d'un sel de plomb, mais tous les chimistes n'emploient pas le même sel de plomb ; alors que Fr. Mohr se sert d'une solution alcaline de nitrate de plomb, Frésenius imprègne le papier-filtre d'acétate de plomb, qu'il trempe à moitié sec dans une solution de carbonate d'ammoniaque.

Schrøder recommande comme très sensible un papier imprégné d'un sel de thallium, et Prothière un papier trempé dans une solution d'émétique.

La pratique industrielle a consacré l'usage du papier carton glacé au carbonate de plomb, dit *papier Polka* ; on s'efforce, pour les dosages, de s'arrêter à la même intensité de teinte que celle obtenue avec le titrage témoin sur le papier au plomb ; les gouttes doivent toujours agir pendant le même temps sur le papier (20 secondes environ) ; on enlève alors la goutte qui a agi, et, par un très faible excès de sulfure alcalin, la teinte foncée se détache sur le papier.

L'altération que subit ce papier sous l'influence des vapeurs sulfhydriques, qu'il est malaisé d'écartier complètement d'un laboratoire, les variations de sensibilité des différents papiers, et surtout la difficulté d'obtenir des taches brunes aussi rigoureusement semblables que possible, ont incité de nombreux chimistes à renoncer à son emploi et lui ont fait préférer des papiers de composition différente.

J'ai moi-même fait grand usage du papier au chlorure cobalteux préconisé par Deus, et j'ai reconnu qu'assez souvent les touches n'offrent pas toute la netteté désirable. Au centre d'un cercle bleu, apparaît une tache brunâtre auréolée de noir, mais le contraste est rarement bien net, et la présence de colorations indistinctes peut induire en erreur, à moins d'une grande habitude.

Quelques insuccès m'ont conduit à préparer un papier imprégné de nitrate de cadmium, sur lequel, au lieu de provoquer la formation d'une tache, je dépose, en touchant à peine avec un agitateur à bout arrondi de 4 à 5 millimètres de diamètre, une perle, qui, au bout de quelques temps (15 à 20 secondes environ), se colore peu à peu en jaune et permel, par comparaison avec les perles précédentes incolores, d'apprécier le terme de la réaction.

On prépare ce papier en découpant en bandes du bon papier-filtre à fibres serrées ; on imprègne ces bandes dans une capsule de porcelaine contenant une solution à 10 p.100 de nitrate de cadmium ; on sèche à l'étuve à 80°-90° ; le papier conservé bien sec est alors prêt pour l'usage.

Ce papier offre l'avantage de ne fournir qu'une seule coloration, au lieu de colorations différentes souvent peu distinctes ; de plus, il est aussi sensible que tout autre et se conserve sans subir d'altération.

Indice de réfraction des pétroles,

Par M. G. A. LE ROY,

Directeur du Laboratoire municipal de Rouen.

La détermination de l'indice de réfraction des différents produits de l'industrie des pétroles peut être utile pour aider à différencier ces produits et leur origine, conjointement avec la mise en pratique des déterminations classiques de la densité, du point d'inflammabilité, etc.

Nous avons recherché, au moyen du réfractomètre Abbe-Zeiss, l'indice de réfraction d'une série d'échantillons que nous avons été appelé à examiner en vue d'expertises. Nous avons trouvé les chiffres suivants sur des pétroles américains, russes et roumains et leurs dérivés, la détermination ayant été faite à la température de 15°.

NATURE	AMÉRICAIN	RUSSE (Bakou)	ROUMAIN
Pétrole brut	1,4540	1,4395	1,4639
Essence (D=0.720)	1,3995	1,4105	1,4055
Huile lampante { ordinaire	1,4550	»	1,4562
	blanche	1,4430	1,4330

Dosage de l'iode dans ses solutions alcooliques,

Par M. G. FAVREL.

Récemment, M. Desvignes (1) a proposé une méthode permettant de doser en une seule opération la totalité de l'iode contenu dans une solution alcoolique. Le procédé consiste essentiellement à ajouter au liquide à essayer un excès de solution alcoolique de potasse ; on évapore ensuite à siccité ; on calcine le mélange

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 394.

d'iodate et d'iodure, et l'on reprend finalement par l'eau ; dans la solution aqueuse ainsi obtenue, l'iode est précipité à l'état d'iodure d'argent et dosé par la méthode habituelle.

En lisant cet article, je me suis souvenu que M. Lebeau avait indiqué, il y a quelques années, une méthode de dosage de l'iode en solution, et je me suis demandé si elle pouvait être appliquée au dosage de l'iode total dans la teinture d'iode.

La méthode de M. Lebeau (1) consiste à éliminer des solutions l'iode libre par le zinc en poudre et à titrer volumétriquement au moyen du nitrate d'argent l'iodure de zinc formé ; elle est donc, comme on le voit, très simple. Du reste, le cas envisagé par l'auteur, en imaginant ce procédé, était moins complexe que celui de la teinture d'iode, dans laquelle on ne retrouve plus à l'état libre, au bout de quelque temps, tout l'iode introduit au moment de sa préparation.

La présence de l'acide iodhydrique libre, qui prend naissance dans les solutions alcooliques d'iode, n'est pas un obstacle à l'emploi de ce procédé, car, il suffit, pour le faire passer à l'état d'iodure de zinc, soit de prolonger suffisamment le contact du zinc avec la solution iodée, soit d'ajouter un peu de carbonate de zinc dès que la décoloration du liquide est effectuée.

Pour savoir si d'autres dérivés iodés, qu'on peut supposer existant dans la teinture d'iode, s'opposent à l'emploi de la méthode si simple de M. Lebeau, j'ai préparé, au mois de juin dernier, une solution alcoolique d'iode (solution officinale), et j'en ai effectué aussitôt le titrage par la méthode Desvignes, par celle de M. Lebeau et enfin par le procédé à l'hyposulfite de soude.

L'emploi de ces trois procédés a conduit à des résultats sensiblement concordants et a permis de fixer le titre de la teinture à 9 gr. 90 d'iode p. 100.

Le dosage de l'iode dans cette même solution, cinq mois après sa préparation, a donné, pour les deux premiers procédés, des nombres sensiblement égaux et ne s'éloignant du titre primitif 9 gr. 90 que d'une quantité pratiquement négligeable.

Du reste, il ne semble se former, dans les solutions alcooliques d'iode, que des traces de dérivés iodés organiques, comme on peut s'en assurer directement, après avoir éliminé l'iode et l'acide iodhydrique par le zinc mélangé de carbonate.

On voit donc que le dosage de l'iode total dans la teinture d'iode peut aussi bien s'effectuer par le procédé Lebeau que par le procédé Desvignes, le premier ayant toutefois l'avantage d'être plus rapide et d'un emploi plus commode.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1890, p. 520.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'alcool éthylique dans l'alcool méthylique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1910). — Le procédé que propose M. Denigès pour rechercher l'alcool éthylique dans l'alcool méthylique repose sur ce fait que ce dernier alcool, traité à chaud par l'eau bromée, ne donne que des quantités insignifiantes d'aldéhyde formique, tandis que l'alcool éthylique, dans les mêmes conditions, donne de l'aldéhyde ordinaire.

Pour l'essai, on prend, dans un long tube à essais, exactement 0 cc. 2 de l'alcool méthylique à essayer, qu'on additionne de 5 cc. d'eau bromée (0 cc. 3 de brome pour 5 cc. d'eau); on porte le tube au bain-marie bouillant pendant 5 à 6 minutes, si la coloration jaune du liquide persiste jusqu'à ce terme; dans le cas où la décoloration se produirait plus tôt, on retirerait le tube du bain-marie dès que la liqueur se serait décolorée; on refroidit le tube: si son contenu est encore coloré, on verse goutte à goutte, jusqu'à décoloration, du bisulfite de soude liquide dilué au cinquième; qu'on ait été obligé de décolorer ainsi le liquide ou bien que la décoloration se soit produite sous l'action seule de la chaleur, on ajoute au liquide 5 cc. de bisulfite de rosaniline; on agite, et l'on abandonne au repos pendant 5 minutes au moins, 8 minutes au plus. Si l'alcool méthylique contient de l'alcool éthylique, on observe une coloration rouge ou rouge-violet, dont l'intensité varie avec la proportion d'alcool éthylique. En son absence, il ne se produit pas de coloration sensible; celle que produit l'alcool méthylique pur, traité dans les mêmes conditions, ne se manifeste qu'après un contact de 10 minutes au moins avec le bisulfite de rosaniline.

On peut ainsi déceler la présence d'une proportion d'alcool éthylique ne dépassant pas 1 p.100; on peut faire le dosage en recourant à la voie colorimétrique, par comparaison avec des solutions de quantités connues d'alcool éthylique dans l'alcool méthylique pur.

Pour les fortes dilutions, il est bon de faire en même temps un essai témoin sur 0 cc. 2 d'alcool méthylique pur.

Il convient de faire remarquer que la présence de l'alcool méthylique, loin de gêner la réaction, la favorise en retenant, lors de l'attaque bromée, l'éthanal produit, sous forme d'acétal méthylique, moins volatil que l'aldéhyde correspondante et se prêtant, aussi bien qu'elle, à la condensation suivie de coloration avec le bisulfite de rosaniline et s'opposant de la sorte à d'importantes pertes par vaporisation.

Pour cette raison, si l'on avait à caractériser l'alcool éthylique

seul dans un liquide n'en contenant qu'une faible proportion (de 5 centigr. à 3 gr. p. 100 gr.), on prendrait 5 cc. de ce liquide; on l'additionnerait de 0 cc. 2 d'alcool méthylique pur, et, après agitation, on ajouterait 0 cc. 3 de brome; on agiterait; on porterait le mélange au bain-marie, et l'on terminerait l'opération comme ci-dessus.

Recherche du lactose dans l'urine. — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août 1910). — On sait que, chez la femelle en état de grossesse, ou pendant qu'elle allaite, l'urine peut contenir du lactose; ce sucre peut également se rencontrer dans l'urine dans certains états pathologiques, tels que les abcès du sein, ou bien sous l'influence du régime lacté. Il est donc intéressant de diagnostiquer la nature du sucre réducteur éliminé par l'urine. La formation d'une osazone est le moyen le plus sûr et le plus rapide de constater la présence de ce sucre. Qu'il s'agisse de glucose ou de lactose, la chose est facile lorsque le sucre existe en quantité suffisante, attendu que les osazones qu'ils forment se distinguent et par leurs formes cristallines et par leur solubilité. Si, par exemple, on obtient une osazone qui ne cristallise que par refroidissement de la liqueur, on peut être assuré qu'il s'agit de l'osazone du lactose.

Toutefois, si l'urine ne contient que de faibles doses de glucose, 1 gr. par exemple ou une quantité moindre encore, il devient difficile de caractériser nettement ce sucre, car l'osazone formée est en si faible proportion qu'elle reste en solution à la température du bain-marie et n'apparaît que par refroidissement; de plus, cette osazone, au lieu de se présenter sous sa forme cristalline ordinaire, c'est-à-dire en fines aiguilles, réunies comme des pinceaux ou comme des branches de genêt, cristallise en masses simulant des oursins ou des châtaignes, c'est-à-dire sous la forme caractéristique de la lactosazone. Dans ces conditions, on s'exposerait donc à commettre une erreur, si l'on concluait trop rapidement en faveur du lactose; sans doute, on peut alléguer que l'analogie des formes cristallines ne va pas jusqu'à une ressemblance justifiant une confusion, attendu que, dans la glucosazone, les aiguilles groupées sont droites et aiguës, tandis que celles de la lactosazone sont flexueuses, mais il faut un œil très exercé pour n'être pas trompé par les apparences.

Il est facile, dans la plupart des cas douteux, de faire la distinction sans être obligé d'isoler l'osazone et de la purifier pour prendre son point de fusion; voici l'artifice que recommande M. Labat: on prend 100 cc. d'urine, qu'on alcalinise légèrement avec l'ammoniaque; on l'évapore au bain-marie bouillant jusqu'à réduction à 10 cc.; on filtre; on défèque avec le sous-acétate de

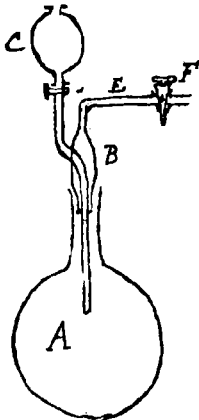
plomb ou avec le réactif de Patein ; on filtre à nouveau, et l'on additionne le filtratum de son volume du réactif suivant ;

Phénylhydrazine	1 cc.
Acide acétique cristallisable	5 —
Acétate de soude	2 —
Eau distillée	20 —

On porte au bain-marie bouillant pendant une demi-heure ou une heure ; on laisse refroidir, et l'on examine au microscope l'osazone formée. Dans la plupart des cas où le sucre existant dans l'urine est du glucose, le liquide a été suffisamment concentré pour que la glucosazone apparaisse sous sa forme cristalline habituelle. Si, au contraire, l'urine contient du lactose, la lactosazone apparaît très nettement.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse gazovolumétrique et dosage de l'azote dans les poudres sans fumée. — MM. E. BERL et A. W. JURRISSSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 241). — Les auteurs ont étudié une modification du nitromètre de Lunge en vue de faciliter son application au dosage de l'azote dans



les nitrates et nitrites plus ou moins solubles et dans les composés azotés facilement nitrifiables par oxydation. L'appareil comporte une fiole dite « de décomposition », dans laquelle se fait la réaction pour le dégagement de AzO .

Le ballon A, en verre épais, a une contenance de 250 à 300 cc.; il est fermé par un bouchon rodé B, qui porte un entonnoir à robinet C et un tube capillaire E, terminé par un robinet à trois voies F. Les fermetures rodées doivent être soigneusement graissées (vaseline et caoutchouc brut), car la plus parfaite étanchéité est indispensable.

1^o Analyse des dérivés nitreux et nitriques facilement solubles. — On introduit la prise d'essai dans la fiole de décomposition, et l'on met en relation par le robinet F avec une bonne trompe à eau ; la troisième branche du robinet communique avec une source de CO_2 exempt d'air. En tournant ce robinet, on fait successivement le remplissage avec CO_2 et le vide ; on répète plusieurs fois ces opérations, de façon à purger entièrement l'air.

et finalement on fait le vide dans le ballon; on introduit par l'entonnoir C 15 à 20 cc. de SO^4H^2 concentré, en évitant toute entrée d'air; on agite pour dissoudre, et l'on introduit ensuite 4 à 2 cc. de mercure; on met en contact pour favoriser la réduction des composés nitrés; la réaction s'effectue très vite dans le vide et s'accroît par l'échauffement; lorsque la température est abaissée, on introduit, autant que le permet la dépression restante, une solution de sulfate de soude saturée et privée d'air par ébullition; la branche E est reliée au mesureur du volumétre, qui est remplie soit de mercure, soit de solution de sulfate de soude bouillie, soit de lessive de potasse à 20-30 p. 100 également bouillie (les lessives concentrées réagissent avec AzO); on remplit le raccord jusqu'au robinet F avec le liquide choisi, en manœuvrant convenablement ce robinet et le tube mesureur pour chasser l'air; on établit ensuite la communication entre le mesureur et la fiole de décomposition, et l'on chasse entièrement le gaz de celle-ci en faisant couler de l'eau ou de la solution de sulfate de soude bouillie. Si l'on se sert de mercure ou de sel dans le mesureur, on y introduit un peu de lessive pour absorber CO^2 restant ou formé pendant la réaction; après équilibre des températures, on fait la lecture du volume de gaz obtenu; il n'y a pas lieu de tenir compte de la solubilité du bioxyde d'azote dans SO^4H^2 , ce dernier ayant été dilué. Pour les analyses très précises, on tiendra compte de la solubilité de AzO dans la lessive de potasse à 25 p. 100 à raison de 0cc.04 par 10 cc.

On peut analyser par ce procédé les nitrocelluloses qui devaient, dans l'ancienne méthode, être entièrement dissoutes séparément avant de faire agir le mercure.

2^e *Analyse des dérivés nitriques et nitreux difficilement solubles et des combinaisons azoïques.* — Pour doser l'azote dans les corps qui, comme les poudres gélatinisées, sont difficilement solubles dans SO^4H^2 concentré et froid (leur solubilité est encore moindre dans l'acide phosphorique visqueux), on détruit la matière organique par chauffage avec l'acide chromique et SO^4H^2 . De même pour doser volumétriquement l'azote dans les combinaisons azoïques. La substance finement divisée est placée dans la fiole de décomposition, de telle façon qu'aucune particule n'adhère aux parois; pour des produits contenant peu d'azote et beaucoup de carbone, il convient de choisir des fioles de 500 à 600 cc., de façon à avoir encore de la dépression à la fin des opérations. On purge l'air par CO^2 et le vide, comme dans le premier cas; on introduit 20 à 25 cc. de SO^4H^2 concentré; on lave le passage capillaire du robinet de l'entonnoir avec quelques gouttes d'acide à 30 p. 100, puis on passe 4 à 5 cc. de solution saturée d'acide chromique; on chauffe sur une petite flamme (se garantir contre l'explosion du ballon), et l'on agite doucement pour transformer la substance organique en CO^2 et un peu de CO ; les groupes azoïques sont

transformés en groupes nitreux ou nitriques permettant d'en obtenir l'azote sous forme d'AzO par agitation avec le mercure et SO^4H^2 ; cette réaction ne demande que quelques minutes ; on refroidit ; on déplace la solution chromique du tube à entonnoir par un peu de SO^4H^2 dilué ; on ajoute 20 cc. du même acide concentré, puis 2 à 3 cc. de mercure ; on agite ; l'acide chromique est transformé en combinaisons de l'oxyde de chrome et les composés azotés donnent AzO ; on opère comme il est indiqué ci-dessus pour l'appréciation du volume de ce gaz. Lorsqu'il y a beaucoup de CO^2 , il faut faire agir plus de lessive. Il arrive souvent que la décomposition des matières organiques donne également de l'oxyde de carbone ; aussi est-il toujours prudent de vérifier la pureté du gaz mesuré par son absorption complète à l'aide du sulfate ferreux. Le gaz non absorbé est naturellement à diminuer du volume total.

Les auteurs ont fait de nombreux essais de vérification de la valeur du nouveau procédé. Les corps tels que les nitrotoluols sont exactement dosés après l'oxydation par l'acide chromique ; les amides et les imides ne donnent rien ; on peut donc utiliser cette méthode pour la séparation de ces groupes,

La réaction de décomposition des produits nitrés par le mercure et SO^4H^2 est très influencée par la concentration de l'acide ; celle-ci ne doit pas descendre au-dessous de 80 p. 100 ni dépasser 96 p. 100 ; l'acide concentré oxyde le mercure ; l'acide faible donne des décompositions incomplètes.

La présence de certains corps dans le produit analysé est susceptible de fausser les résultats ; dans les composés uriques, les groupes AzH^2 réagissent avec l'acide nitreux en mettant de l'azote en liberté ; même observation pour la diphénylamine et l'aniline. Par contre, après oxydation totale par le mélange sulfochromique, les résultats sont exacts.

Certains explosifs sont mélangés de di- ou de trinitrotoluol : les résultats avant et après oxydation permettent de calculer les proportions de ces mélanges

Lorsque les explosifs sont additionnés de paraffine, de camphre, de résine ou de vaseline, on n'obtient des résultats exacts qu'après le traitement oxydant.

E. S.

Analyse du carbure de calcium, de l'amalgame de sodium et de la poudre de zinc. — MM. E. BERL et A. W. JURISSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 248). — Les auteurs ont appliqué l'appareil décrit dans l'article précédent à l'analyse du carbure de calcium, de l'amalgame de sodium et de la poudre de zinc.

Pour le premier, on opère la manipulation du gaz et la décomposition avec de l'eau saturée d'acétylène à la température de

l'opération. Le volume d'air de la fiole de décomposition est préalablement déterminé par pesée.

L'amalgame sodique est décomposé par l'eau acidulée, et le gaz est recueilli sur l'eau salée saturée, en ayant soin d'absorber CO^2 par une lessive alcaline. Le procédé gazovolumétrique est préférable au titrage pour l'analyse de ce corps, car on ne dose ainsi que le sodium réellement combiné à Hg ; le titrage dose en plus le sodium oxydé ou carbonaté.

Pour l'analyse de la poudre de zinc, on purge l'appareil d'air par CO^2 et le vide, comme il est indiqué dans l'article précédent. L'attaque de la poudre métallique est favorisée par le chlorure de platine, comme l'a démontré de Koninck ; elle est terminée en quelques minutes. On ne peut pas dans le même but employer le chlorure de cuivre, parce que les résultats seraient trop faibles.

E. S.

Dosage du tungstène dans les aciers au tungstène. — M. L. WALTER (*Chem. Zeit.*, 1910, p. 2 ; *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 137). — La méthode est basée sur ce fait que les aciers au tungstène, même grossièrement divisés, se dissolvent rapidement par fusion avec le bisulfate de potassium. 0 gr. 2 à 0 gr. 5 d'acier sont fondus avec 10 fois leur poids de bisulfate de potassium dans un creuset de platine couvert. Lorsque la réaction commence, on ajoute encore deux fois autant de bisulfate, et l'on chauffe le creuset au rouge sombre ; au bout de 15 minutes, le tout est en fusion tranquille ; on laisse refroidir et l'on reprend par l'eau bouillante, le volume total ne dépassant pas 60 à 75 cc. ; on ajoute à ce liquide 20 cc. d'HCl, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité soit jaune pur ; on laisse pendant une demi-heure au bain-marie ; on filtre, et on lave avec une solution de nitrate d'ammonium à 10 p. 100 ; on traite ensuite sur le filtre par AzH^3 diluée chaude ; on reçoit la solution de tungstate d'ammonium dans un creuset de platine taré ; on lave le filtre au nitrate d'ammonium ; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on calcine pour décomposer les sels ammoniacaux. A froid le résidu d'acide tungstique est presque blanc.

P. T.

Sur les méthodes de dosage de la cellulose. — M. MAX RENKER (1) (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 193). — Le dosage de la cellulose a une grande importance industrielle, pour renseigner sur la qualité des matières premières, ainsi que sur celle des produits fabriqués ; il permet de juger de la valeur des opérations industrielles d'après les rendements obtenus relativement aux chiffres que fournissent les dosages, et par suite de

(1) Rapport présenté à l'Assemblée générale de l'Association allemande des chimistes pour le papier et la cellulose, 27 novembre 1909.

les perfectionner. L'importance du travail de Renker mérite que nous en donnions une analyse assez détaillée (rappelons que la Commission des analyses des Congrès internationaux de chimie appliquée a mis la même question dans son programme d'études).

Un procédé de dosage de la cellulose doit satisfaire aux conditions suivantes : 1^o opérer sur une cellulose exempte de lignine et de matières colorantes, contenant le moins possible de produits de décomposition, tels que l'hydro- ou l'oxycellulose, car leur formation correspond toujours à une perte par production de corps solubles; ces combinaisons sont, de plus, facilement attaquables et modifiables, contrairement à ce qui a lieu pour la cellulose.

2^o Les réactifs employés ne doivent pas attaquer la substance cellulosique proprement dite ou ne doivent l'attaquer que fort peu; on donnera la préférence au procédé qui fournira le rendement le plus élevé en cellulose pure. Un moyen de juger de l'action destructive des réactifs consiste à soumettre la cellulose obtenue à une nouvelle action de ces réactifs et à observer la diminution de poids qui en résulte. Cette attaque a d'ailleurs lieu dans tous les procédés connus, même lorsque la cellulose a été soumise plusieurs fois à l'action des réactifs étudiés.

3^o Au point de vue technique, le procédé doit être assez rapide; il existe des procédés qui exigent plusieurs semaines.

L'auteur a effectué ses essais sur quatre produits cellulosiques, correspondant à peu près à la généralité de ceux qui intéressent l'industrie : le jute, la cellulose sulfite brute, les fins copeaux de sapin et le coton brut.

Ces produits ont d'abord été débarrassés des produits solubles dans l'eau bouillante, puis des graisses et des résines par extraction à l'alcool et au benzol.

Les méthodes de dosage de la cellulose peuvent se classer en deux groupes, selon qu'elles emploient des agents hydrolysants ou oxydants. Les premiers sont particulièrement employés dans les analyses agricoles pour le dosage de la *fibre brute* dans les fourrages (1). On soumet le produit à analyser à l'action des alcalis et des acides dans des conditions bien déterminées, car la constance des résultats en dépend, mais la cellulose ainsi obtenue n'est pas pure; elle contient encore plus ou moins de lignine, selon le produit examiné; de plus, la cellulose est fortement attaquée; cette méthode n'a de valeur qu'au point de vue de la chimie agricole.

Il faut rappeler que Cross et Bevan (2) ont démontré que la fibre ligneuse brute n'est pas de la lignine incrustée ni de la cellulose impure, mais bien une combinaison tout à fait définie, la

(1) HENNEBERG et KÖNIG, *Chemisch. technische Untersuchungs Methode*, t. II, 1904, p. 453.

(2) *Journal Chem. Soc.*, 1889, p. 200.

lignocellulose ($C^{12}H^{18}O^9$), qui résiste aux processus hydrolytiques simples et qui est cependant attaquée par les acides et les alcalis, sans que le résidu paraisse changé dans sa composition relativement au produit initial. C'est pourquoi les méthodes de dosage dont il vient d'être question ne peuvent fournir de cellulose exempte de lignine.

Par contre, les oxydants exercent une action tout à fait spécifique. C'est sur elle qu'est basé le procédé Cross et Bevan (1); 1 à 2 gr. de fibres humectées par l'eau et placées dans une fiole à 0° sont soumis pendant 30 minutes à une heure à l'action d'un courant de chlore lavé; on doit renouveler les surfaces assez souvent. Les fibres doivent être colorées en jaune clair dans toutes leurs parties, ce qui indique que la lignine s'est transformée en dérivé chloré; on ajoute de l'acide sulfureux en solution pour détruire l'excès de chlore; on filtre; on lave une ou deux fois, et l'on chauffe lentement avec une solution à 2 p. 100 de sulfite de sodium, jusqu'à l'ébullition; le dérivé chloré se dissout et donne une solution colorée en rouge intense, qui brunit par le chauffage. Ce traitement suffit avec le jute et la plupart des fibres ligneuses pour donner de la cellulose exempte de lignine; par contre, il est insuffisant pour les bois; pour ces dernières fibres, le chlorage doit être répété jusqu'à six fois pour fournir un produit pur. La cellulose obtenue, qui est toujours un peu jaune, est blanchie à froid rapidement avec une solution de permanganate de potasse à 0,1 p. 100, après laquelle on fait agir SO^2 .

La cellulose n'est pas absolument indifférente à l'action du chlore, et il faut éviter de prolonger trop longtemps cette action.

S'il reste de la lignine, on la reconnaît à ce que le chlore donne à nouveau des colorations jaunes localisées; la coloration rouge à la phloroglucine peut également la déceler.

L'eau de chlore plus ou moins concentrée, essayée par l'auteur pour tenter d'atténuer l'attaque de la cellulose, donne des rendements encore plus faibles que le chlore à l'état gazeux, ce qui indique que, sous cette forme, il attaque moins la cellulose qu'en solution.

Hugo et Muller (2) étaient guidés par la même idée en employant l'eau de brome. 1 à 2 gr. de produit finement divisé sont additionnés de 100 cc. d'eau et de 5 à 10 cc. de solution diluée de brome. Lorsque la couleur jaune du brome libre a disparu, on fait une nouvelle addition, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la coloration persiste pendant 12 à 24 heures et que l'odeur indique aussi qu'il reste du brome; on filtre; on lave et l'on chauffe au bain-marie avec de l'ammoniaque diluée (4 cc. par litre). Les

(1) CROSS et BEVAN, *Journ. Chem. Soc.*, 1882, p. 105.

(2) *Hoffmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie*, 1877, p. 27.

dérivés bromés de la lignine se dissolvent avec coloration brune ; on filtre ; on lave et l'on répète ce traitement jusqu'à ce que les tissus soient transformés en une bouillie fibreuse blanche. On obtient, par ce procédé, une cellulose très pure ; la réaction de l'ammoniaque est d'ailleurs un bon indice de la pureté du produit obtenu, mais la cellulose est cependant encore attaquée.

Un grand inconvénient du procédé est sa lenteur ; pour le bois, il faut répéter le traitement jusqu'à vingt fois, de sorte qu'un dosage exige plusieurs semaines.

Pour obvier à cet inconvénient, Counciler (1) et aussi Klason (2) ont proposé un traitement préalable par une solution de bisulfite de magnésium ou de calcium. Les essais faits par l'auteur ont effectivement constaté que le traitement est ainsi rendu plus rapide, mais aussi que les rendements sont encore plus faibles que dans le procédé original.

Une des méthodes les plus anciennes et les plus utilisées pour le dosage de la cellulose est celle de Fr. Schulze (3), appliquée généralement dans les études de physiologie végétale dans la forme où elle a été modifiée par Henneberg (4) : on fait digérer 1 partie de substance avec 0 partie 8 de chlorate de potasse et 12 parties d' AzO^3H pendant douze à quatorze jours dans un flacon bouché ; on dilue avec de l'eau ; on filtre et on lave ; le résidu est traité pendant trois quarts d'heure à chaud avec de l'ammoniaque diluée, qui colore les fibres et le liquide en brun foncé ; on lave jusqu'à décoloration. La cellulose ainsi obtenue, particulièrement celle du bois, reste toujours colorée malgré les lavages prolongés ; elle est exempte de lignine.

Cette coloration n'est pas constante et cause des différences de résultats pour un même produit. La cellulose est, d'autre part, très notablement attaquée.

Hoffmeister (5) a proposé, pour diminuer la durée du procédé Schulze-Henneberg, de remplacer AzO^3H par HCl ($D = 1,05$), le reste des opérations n'étant pas changé. Les inconvénients du procédé original (coloration et attaque de la cellulose) ne sont pas écartés. On ne saisit ni dans l'un ni dans l'autre le moment où l'oxydation est terminée ; on risque alors de prolonger l'action des réactifs outre mesure et ainsi d'avoir des pertes de cellulose.

AzO^3H déjà employé industriellement a été proposé par Cross et Bevan (6) pour le dosage de la cellulose ; on chauffe à 60° avec AzO^3H à 10 p. 100 jusqu'à coloration jaune pâle ; on lave et l'on fait bouillir avec une solution diluée de sulfite de sodium pour

(1) *Chemiker Zeitung*, 1900, p. 368.

(2) Cinquième Congrès international de chimie, 1903, t. I, p. 309.

(3) *Chem. Zentralblatt*, 1837, p. 321.

(4) *Ann. der Chemie*, 1868, p. 130.

(5) *Landwirtschaftl. Jahrbücher*, 1888, p. 240.

(6) *Journal Chem. Society*, 1882, p. 105.

dissoudre les dernières traces de lignine ; mais ils ont remarqué, et l'auteur a confirmé ces résultats, que ce procédé donne des résultats notablement plus faibles que ceux du traitement au chlore ; il y a attaque de la cellulose et formation d'oxycellulose. Même avec des fibres très lignifiées, comme celle du sapin, il suffit de six à sept heures pour détruire toute la lignine.

C'est sur le même principe que repose la méthode de Lifschütz (1) pour séparer la cellulose pure du bois par un mélange d' AzO^2H et SO^4H^2 .

Cross et Bevan, ainsi que l'auteur, ont constaté que ce procédé ne peut donner des résultats quantitatifs sérieux, car on emploie des acides trop concentrés ; une grande partie de la cellulose est détruite, et le reste est transformé en oxycellulose.

Même insuccès avec le procédé C. G. Schwalbe (2), basé sur l'action du gaz nitreux suivie d'ébullition avec la lessive de soude.

Le permanganate de potasse ne convient pas davantage, car, même après plusieurs semaines, il n'est pas capable d'oxyder la lignine du jute. Par contre, en solution acide, l'oxydation marche bien ; on prend de préférence l'acide acétique, qui attaque moins la cellulose. Le mélange de permanganate de potasse et d' AzO^3H , proposé par Zeisel et Stritar (3), donne des pertes trop importantes et transforme une partie de la substance en oxycellulose.

Pour opérer en liqueur acétique, le produit est imbibé d'acide acétique dilué et additionné de solution de permanganate N/2 par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé après un repos de plusieurs heures ; on décolore avec la solution aqueuse de SO^2 et on lave.

La cellulose est très peu attaquée et le produit final est très pur. Malheureusement le procédé n'est pas applicable aux fibres très lignifiées, telles que celle des bois. On a essayé de combiner l'action du permanganate de potasse à celle du chlore naissant (4), mais la cellulose est trop fortement attaquée, notamment dans le cas des bois, où le traitement doit être répété plusieurs fois et dure longtemps.

L'eau oxygénée ne convient pas pour l'oxydation de la lignine, même en liqueur alcaline. Même avec le peroxyde à 30 p. 100 de Kalbaum, on n'a pas réussi ; on attaque la cellulose, et l'on forme des oxycelluloses (5).

On a essayé également les hypochlorites ; en solution alcaline, l'oxydation est très lente ; en solution neutre ou faiblement acide,

(1) *Berl. Berichte*, 1894, p. 4188 ; D. R. P. 60233.

(2) D. R. P. 204460 ; Cl. 856 ; D. Z., t. XXII, p. 473.

(3) *Berl. Berichte*, 1902, p. 4252.

(4) OTTO N. WITT, D. R. P. 88447.

(5) BRUNCKE et WOLFFENSTEN, *Berl. Berichte*, 1899, p. 2493.

elle va très vite. On utilise la solution N/10 pour les produits tendres et N/2 pour le bois. La cellulose est encore attaquée et l'on est dans les conditions de la réaction de formation des oxy-celluloses (1).

Enfin, on a encore essayé un procédé de préparation de cellulose par le bois, breveté par Bühler (2) et basé sur l'attaque par des vapeurs de phénol sous pression ; son application n'est pas commode, et, de plus, on attaque notablement la cellulose.

Différents auteurs ont proposé le traitement à l'ammoniaque de cuivre, mais ce traitement dissout, non pas la cellulose pure, mais bien la lignocellulose.

PROCÉDÉ EMPLOYÉ :	PRODUITS ANALYSÉS			
	Cellulose sulfite	Jute	Bois	Coton
Acide sulfurique-glycérine d'après Kœnig	74,45	—	—	—
Chlore gazeux, d'après Cross et Bevan	97,9	84,5	60,55	97,85
Eau de chlore concentrée.	97,65	83,4	57,1	94,7
Eau de chlore faible	98,00	81,1	—	96,8
Eau de brome, d'après H. Müller	98,1	83,3	57,95	97,1
Id. modifié, d'après Klason.	96,6	80,8	51,85	95,45
Acide nitrique et chlorate de po- tassium d'après Schulze	98,05	79,2	58,1	96,95
HCl et chlorate de potassium, d'après Hoffmeister	98,25	82,5	57,15	96,15
Acide nitrique, d'après Cross et Bevan	97,65	79,75	53,6	96,35
Acide nitreux (D. R. P. 204.460)	98,2	80,65	55,8	98,85
Acide sulfonitrique, d'après Lif- schütz	—	—	43,35	—
KMnO ⁴ et acide nitrique, d'après Zeisel et Tritar	90,6	70,95	40,2	93,25
Permanganate de potassium neutre	98,5	87,4	—	—
Permanganate de potassium et acide acétique	98,25	83,6	—	97,6
Permanganate de potassium et HCl	97,9	82,9	—	96,65
Peroxyde d'hydrogène	96,05	—	—	96,55
Hypochlorite de soude	97,40	83,4	50,5	96,8
Phénol (D. R. P. 94.467).	90,75	79,4	51,9	94,2

Il résulte de tout ce qui précède qu'il n'existe pas de méthode absolument exacte pour le dosage de la cellulose ; toutes celles qui ont été proposées attaquent la cellulose ou ne fournissent pas un produit exempt de lignine. Le tableau ci-dessous indique que

(1) Wittz, *Bull. Soc. ind. Rouen*, t. X, p. 416 ; t. XI, p. 469.

(2) *Chem. Industry*, 1903, p. 138 ; D. R. P. 94467.

le rendement maximum est fourni par le procédé au chlore de Cross et Bevan, modifié par suppression du traitement alcalin ; il est d'exécution assez simple et assez rapide. Il a l'avantage d'être un processus étudié au point de vue chimique, formation de dérivés chlorés de la lignine (au moins pour le jute) et d'être celui qui est le plus exempt de réactions secondaires. Toutefois, il faut apporter la plus grande attention à ne pas arrêter trop tôt, ni prolonger à l'excès l'action du chlore.

Les chiffres du tableau ci-dessus se rapportent aux produits débarrassés des produits solubles dans l'eau, des graisses et considérés comme ne donnant pas de cendres.

E. S.

Examen médico-légal des taches de sang. — M. STOCKIS (Résumé d'un rapport présenté au Congrès international de médecine légale tenu à Bruxelles, en 1910, et publié par la *Médecine moderne* du 10 septembre 1910). — Pour la recherche du sang sur les objets divers, M. Stockis, de Liège, préconise diverses réactions.

Réactions d'orientation. — Il signale d'abord les réactions d'orientation, qui sont incapables de donner une certitude absolue, mais qui permettent, lorsqu'elles ne se produisent pas, de conclure à l'absence du sang. La réaction la plus connue est celle de Schönbein, qui utilise un mélange à parties égales de teinture fraîche de gaïac et d'essence de térébenthine ozonisée ; on obtient une coloration bleue, qui se produit également avec d'autres substances réductrices, surtout les substances organiques.

On emploie généralement la réaction de Schönbein par l'eau oxygénée, qui donne rapidement à la tache une coloration d'un blanc mat très visible ; cette réaction est à recommander parce qu'elle ne détruit pas la matière colorante du sang et ne nuit pas aux recherches ultérieures.

M. Stockis obtient de bons résultats avec l'ammoniaque additionnée de 5 p. 100 d'hydrate d'hydrazine ; on badigeonne avec ce mélange les taches, qui prennent une teinte rouge. On peut encore exposer la tache aux vapeurs de sulfure d'ammonium, qui rougissent le sang pour un instant, sans détériorer ni mouiller la tache et son support.

Recherches cristallographiques. — En présence des probabilités que donnent les réactions précédentes, il faut faire passer en solution la tache suspecte. Si le sang frais se dissout aisément dans l'eau distillée, le sang vieux de plusieurs jours est le plus souvent peu soluble à cause de la transformation de son hémoglobine en méthémoglobine ou en hématine. Comme dissolvants on a proposé plusieurs liquides, qui présentent l'inconvénient de dissoudre, en même temps que le sang, d'autres substances (les matières tinctoriales des vêtements, par exemple), qui nui-

sent aux recherches ultérieures. L'ammoniaque pure permet d'obtenir toutes les réactions caractéristiques du sang ; il faut employer l'ammoniaque concentrée, telle qu'on la trouve dans le commerce, le sang se dissolvant mal dans l'ammoniaque diluée ; avec l'ammoniaque pure, la solution est obtenue à froid, complètement et rapidement, et l'on peut dissoudre sur les tissus des taches remontant à plusieurs années ; la solution obtenue se prête aux recherches ultérieures.

L'ammoniaque ne dissout l'indigo ni à chaud ni à froid, ce qui permet de retrouver le sang dans les tissus teints avec cette substance.

L'ammoniaque présente encore l'avantage de ne dissoudre que peu de couleurs d'aniline ; exception doit être faite pour la rhodamine, dont on se sert pour teindre en rose. Sa solution présente au spectroscope une large bande d'absorption couvrant toute la ligne de l'orangé et du jaune, et masquant les raies caractéristiques du sang.

L'ammoniaque ne dissout pas les impuretés telles que la rouille, la chlorophylle, etc. ; de plus, elle constitue un parfait clarifiant ; sa volatilité permet de l'éliminer à volonté, soit partiellement, afin de diminuer l'alcalinité du liquide, soit complètement, si l'on veut obtenir un dépôt sec d'hématine. Chauffés à une température inférieure à celle de l'ébullition, les solutions ammoniacales de sang deviennent des solutions aqueuses pures.

Le traitement par l'ammoniaque peut être pratiqué de diverses façons : s'il est possible de détacher de la tache une croûte brunâtre, on la porte sous le microscope dans une gouttelette d'ammoniaque ; en cas d'impossibilité, on fait macérer dans l'ammoniaque un fragment du support de la tache, et l'on filtre. On peut encore prendre un filament du tissu et l'examiner dans l'ammoniaque. Dans les solutions ainsi obtenues, on peut obtenir des cristallisations caractéristiques. Ces solutions doivent être évaporées ou neutralisées pour la préparation des sels haloïdes d'hématine.

M. Stockis signale les cristaux d'hémochromogène, dont on s'occupe actuellement un peu partout. Cet hémochromogène résulte de la réduction de l'hématine alcaline. Sous l'action d'un agent réducteur, les solutions brunâtres d'hématine prennent une coloration rouge-cerise, qui disparaît par agitation à l'air ; en même temps, le spectre à raie unique de l'hématine fait place à deux raies bien plus visibles. Comme agent réducteur, M. Stockis préfère la pyridine, qui jouit d'une affinité particulière pour la matière colorante du sang. La recherche des cristaux d'hémochromogène constitue une opération d'une grande valeur pour le diagnostic des taches de sang, et, comme la préparation doit se faire en milieu alcalin, c'est un avantage de plus en faveur de l'extraction du sang par l'ammoniaque.

Examen spectroscopique. — L'examen spectroscopique reste une méthode capitale pour la recherche du sang, soit qu'on emploie les appareils ordinaires pour les quantités un peu notables de liquide hématique, soit qu'on ait recours au microspectroscope pour les parcelles minuscules d'une préparation microscopique.

Pour ce qui concerne le premier cas, la recherche du spectre de l'hémochromogène est très en faveur à cause de sa grande sensibilité : Dominicus a montré que le spectre de l'oxyhémoglobine disparaît à la dilution de 1/4000, tandis que les raies de l'hémochromogène persistent encore à la dilution de 1/16000.

Les travaux récents sur l'hémochromogène ont fait à tort passer à l'arrière-plan la recherche spectroscopique de l'hématoporphyrine acide, qui reste un procédé de choix, tant dans ses applications microscopiques que par la netteté des réactions qu'elle fournit. Elle reste toujours applicable après l'obtention des autres spectres ou des formations cristallines. Elle est seule possible sur les dépôts de sang soumis à la carbonisation.

Recherche histologique. — Etant donnée la certitude que donnent les réactions précédentes, il peut sembler superflu de se livrer à la recherche des globules rouges dans les taches soumises à l'examen ; on aurait tort d'y renoncer, car l'examen microscopique permet de constater, à côté des hématies, le cas échéant, la présence de spermatozoïdes, de cellules des voies génito-urinaires, de cellules salivaires ou de pus, de poils, d'éléments végétaux, de plumes, etc., présence qui peut souvent présenter une grande importance dans les expertises médico-légales.

Il y a quelquefois lieu de déterminer l'origine spécifique du sang qu'on examine ; l'expert dispose, à cet effet, de plusieurs réactions, mais la séro-précipitation est celle qu'on doit préférer ; cette réaction, qu'ont fait connaître Wassermann et Uhlenhuth, est basée, on le sait, sur le fait que le sérum d'un animal A, qui a reçu en injection du sang ou un liquide organique d'un animal d'une autre espèce B, détermine une précipitation dans les solutions contenant du sang d'animaux appartenant à la même espèce B.

L'acide sulfochondroïtique, réactif de l'albumine.
M. le Dr PONS (*Revue pharm. des Flandres*, 1910, p. 73) — Mærner a constaté jadis que l'acide sulfochondroïtique (extrait des cartilages) et ses sels en solution aqueuse ont la propriété de précipiter les albumines, pourvu que le liquide soit légèrement acidulé par l'acide acétique.

L'auteur a étudié cette réaction au point de vue pratique, et il est arrivé à la conclusion que cet acide constitue un réactif spécifique pour la recherche de l'albumine dans les urines.

Il a comparé la précipitation de l'albumine par le sulfochondroïtate de sodium à celle obtenue par les réactifs les plus sensi-

bles de la clinique, à savoir le réactif de Spiegler, l'acide trichloracétique et l'acide sulfosalicylique.

D'après Spiegler, la limite de sensibilité de son réactif serait 0,0027 p. 100 d'albumine, et, d'après Roch, celle de l'acide sulfosalicylique serait 0,005 p. 100.

Pour rechercher l'albumine avec l'acide sulfochondroïtique, on prend une éprouvette, dans laquelle on verse une quantité d'urine suffisante pour l'emplir au tiers ; on ajoute 5 gouttes d'une solution aqueuse de sulfochondroïtate de sodium à 1 p. 100 et 5 gouttes d'acide acétique étendu, en s'assurant que la réaction est bien acide ; si l'urine contient de l'albumine, il se forme une opalescence qui va en s'accroissant. Il est bon de s'assurer d'abord que l'acide acétique seul ne produit pas un trouble, auquel cas on pourrait d'abord filtrer.

Si l'urine contient très peu d'albumine, on laisse reposer pendant quelque temps l'éprouvette avant de conclure.

D'après les expériences de l'auteur, l'acide sulfochondroïtique est préférable au réactif de Spiegler, parce que ce dernier présente parfois l'inconvénient de produire un trouble dans des urines absolument saines, ce qui n'arrive pas avec le sulfochondroïtate de sodium, tout trouble produit par ce dernier dans une urine ne pouvant provenir que de la présence d'albumine.

Le précipité formé par l'acide sulfochondroïtique avec l'albumine est une combinaison insoluble dans un milieu acétique. En neutralisant, le précipité disparaît ; il en est de même si l'on ajoute un acide minéral (HCl, ou SO^2H^2 , ou AzO^3H).

Le chlorure de sodium exerce également une action dissolvante, si l'on ajoute de fortes doses à la solution ; ces substances peuvent donc entraver la recherche de l'albumine par l'acide sulfochondroïtique.

Le chlorure de sodium produit une action nettement nuisible, non seulement sur la réaction par l'acide sulfochondroïtique, mais encore sur les autres réactifs. En effet, dès que le taux de NaCl atteint 30 p. 1.000, l'albumine en petite quantité ne se laisse plus précipiter par ces réactifs ; mais l'urine ne contient jamais assez de sel pour avoir à craindre une action dissolvante. L'urée et l'acide urique n'ont aucune influence sur l'acide sulfochondroïtique.

Présence de l'allantoïne dans l'urine humaine. — W. WIECHOWSKI (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, p. 326) — L'auteur a toujours constaté la présence de l'allantoïne dans l'urine humaine ; elle s'y trouve dans la proportion de 0gr.0024 à 0gr.0127 pour la quantité d'urine émise en 24 heures.

L'allantoïne se forme aux dépens de l'acide urique, et la quantité éliminée peut être considérée comme mesure de l'oxydation de cet acide. Chez l'homme, 2p.100 de son acide urique peut se transformer par oxydation en allantoïne. Chez le chien,

le cheval, le cobaye, le singe, la proportion est plus considérable. A. B.

Titration des hydrosulfites. — M. F. S. SINNATT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 1134). La méthode de l'auteur repose sur l'oxydation de l'hydrosulfite au moyen de l'eau oxygénée en présence d'une quantité déterminée d'alcali. La réaction est la suivante :



On évalue SO^-H^+ formé en titrant l'alcali en excès. E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Les acides du naphte et leurs applications, par N. CHERCHEFFSKY. — 4 brochure de 54 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 3 fr. 50. — La question des sous-produits de l'industrie du naphte n'a soulevé jusqu'à ce jour que l'intérêt purement académique de quelques savants et ne comportait pas, à notre connaissance, de monographie complète, susceptible de documenter le lecteur sur l'état de nos connaissances et surtout sur la portée industrielle de ces sous-produits.

M. Chercheffsky a comblé cette lacune, et l'expérience approfondie qu'il possède de l'industrie pétrolière donne à son travail un intérêt immédiat tout particulier.

L'auteur consacre cette monographie à l'étude si importante des acides naphthéniques extraits des lessives de raffinage, dont les emplois actuels sont extrêmement restreints, malgré les quantités énormes provenant du raffinage de certaines provenances.

Successivement, l'auteur passe en revue la chimie de ces composés, leurs caractères analytiques et les emplois divers qui s'offrent comme débouchés.

L'exploitation rationnelle des sous-produits comporterait une évolution très considérable de l'esprit présidant à l'industrie du naphte, dirigé surtout par des considérations de combinaisons financières et d'une production intensive, plutôt que par un effort vers une exploitation plus intégrale, plus rationnelle et plus scientifique.

L'ouvrage intéressera tous ceux qui suivent de près ou de loin la transformation journalière de l'économie industrielle et contribuera certainement à attirer l'attention des milieux intéressés, sous l'impression toujours vivace de la brillante carrière des sous-produits de la houille, ainsi que l'auteur en exprime l'espoir en terminant sa préface par ces mots : « Le premier pas est fait ; à la raffinerie à féconder ces « efforts ! »

Technique de stérilisation, par M. le Dr E. GÉRARD, professeur de pharmacie et de pharmacologie à la Faculté de médecine de Lille. 2^e édition. — (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'École de médecine, Paris). Prix : 6 francs cartonné. — Depuis quatre ans, date de l'apparition de la première édition de ce livre, la pratique de la stérilisation appliquée à la médecine et à la pharmacie s'est considérable-

ment accrue. La nouvelle édition que publie M. le professeur Gérard contient toutes les innovations faites dans le domaine de l'asepsie. La thérapeutique nouvelle fait maintenant appel à toute une catégorie de préparations médicamenteuses pour lesquelles la réalisation d'une stérilisation absolue devient une obligation de plus en plus impérieuse pour les pharmaciens, qui ne doivent négliger aucune précaution pour délivrer un médicament aseptique. C'est pourquoi l'auteur a insisté encore davantage sur les opérations destinées à faciliter leur tâche.

Il signale les modifications apportées dans la présentation des pansements stérilisés et dans leur conservation aseptique. Comme dans l'édition précédente, il traite de la stérilisation du matériel chirurgical, et il ajoute quelques considérations sur l'aseptisation des gants de caoutchouc. On trouvera, dans cet ouvrage, un chapitre nouveau relatif à la désinfection des locaux contaminés, opération devenue obligatoire dans tous les cas de maladies contagieuses. Il était utile, en effet, de donner toutes les indications pratiques sur les moyens de désinfecter, non seulement les locaux, mais aussi les vêtements et linges qui ont été en contact avec les malades et de contrôler le résultat de cette désinfection.

M. le professeur Gérard a également attiré l'attention des médecins et des pharmaciens sur la désinfection des livres.

Enfin, pour être complet, l'auteur a signalé les derniers travaux sur la stérilisation des eaux potables par les rayons ultra-violets, méthode qu'il importait de décrire en raison de son utilisation possible pour l'aseptisation de certains liquides.

Nous sommes convaincu que cette deuxième édition recevra, de la part des médecins et des pharmaciens, le même accueil que la première.

Formulaire du graissage industriel (Les lubrifiants ; fabrication ; raffinage ; confection des mélanges ; contrôle chimique ; applications pratiques, par J. FRIISCH, chimiste, lauréat de la Société d'encouragement. — Volume de 315 pages. (Editeurs : H. Desforges, 29, quai des Grands-Augustins, Paris, et J. Rousset, 1, rue Casimir-Delavigne, Paris). Prix : 6 fr. — Le graissage industriel a été l'objet de nombreuses publications dans lesquelles les appareils graisseurs de toutes catégories sont décrits avec profusion de clichés. Les auteurs n'ont oublié qu'une chose, c'est de définir les lubrifiants qu'on met dans ces graisseurs. Ils ont écrit des volumes pour apprendre aux industriels des généralités qu'aucun d'eux n'ignorait, mais ils se sont bien gardés de leur apprendre ce qui les intéressait le plus : la nature et la composition des lubrifiants, dont le nombre augmente sans cesse à mesure que se développe le machinisme.

Le présent ouvrage a pour but de combler cette lacune. Les lubrifiants d'origine végétale, animale, minérale, leur fabrication et leur raffinage spécial y sont étudiés en quelques chapitres très condensés. La confection des mélanges, la fabrication des huiles compound et des graisses consistantes y sont exposés pour la première fois. croyons-nous. Ces produits, qui sont généralement vendus à des prix très élevés, peuvent être aisément contrôlés ou même préparés par les industriels eux-mêmes, sans qu'il en résulte aucune complication dans la marche de leurs usines.

En ce qui concerne le graissage proprement dit, l'auteur l'a étudié en se basant sur les diverses catégories des machines à lubrifier, et, à ce point de vue encore, son travail diffère de tout ce qui a été publié sur ce sujet. On y trouve condensé la plus grande somme de données pratiques relatives à la fabrication et à l'emploi des lubrifiants et, à ce titre, il sera bien accueilli des industriels.

Une table alphabétique soigneusement établie permet de trouver instantanément le mot cherché.

Le blanchiment, par CHAPLET, ancien directeur d'usines, et ROUSSET, ingénieur-chimiste. — 1 vol. de 171 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris) Prix : 2 fr. 50. Cet ouvrage se distingue des quelques traités que nous possédons en français sur les procédés de blanchiment.

Dans la première partie, les auteurs ont étudié les principes scientifiques sur lesquels sont basées les méthodes industrielles, ainsi que les traitements généraux appliqués au cours du blanchiment : agents de blanchiment, procédés de décreusage, théorie et pratique du chlorage, lavages mécaniques divers, essorage et séchage, forment autant de chapitres dans lesquels on trouve avec une très riche documentation bibliographique et de nombreux schémas d'appareils, tout ce qu'il importe de connaître de ces diverses questions.

La seconde partie est consacrée aux descriptions de méthodes pratiques employées pour le traitement des différentes matières à blanchir : textiles végétaux, tels que cotonnades, toiles de chanvre, de jute et de lin ; fibres d'origine animale, comme la laine et la soie ; enfin, matières diverses (graisses, savons, minéraux, aliments, etc.). Cette seconde partie, conçue dans un but nettement pratique, contient la description complète et détaillée des procédés employés pour le blanchiment des différents genres de fils et de tissus. Les auteurs ne se sont pas bornés à citer quelques exemples, mais ils donnent, tant d'après leur expérience pratique que d'après les publications françaises et étrangères, un grand nombre de procédés de toute sorte.

Sous un faible volume, le travail contient l'exposé d'un grand nombre de faits. Chimistes et industriels y trouveront des renseignements qu'ils chercheraient vainement dans nombre d'ouvrages moins condensés et moins complets.

Blanchissage et nettoyage, par CHAPLET, ancien directeur d'usines, et ROUSSET, ingénieur chimiste. — 1 vol. de 162 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — La première et de beaucoup la plus importante partie de l'ouvrage concerne le blanchissage : on y trouve l'exposé des généralités historiques, statistiques et économiques, puis des chapitres spéciaux consacrés à l'essangeage, au lessivage, aux lavages, à l'intéressant procédé de bouillage, et enfin au séchage, au repassage et à l'apprêt. Les procédés de nettoyage par les terres à foulon, par les extraits saponinés et surtout par les benzines à détacher, sont étudiés au cours des derniers chapitres.

Tous deux praticiens spécialistes des technologies chimiques tex-

tiles, les auteurs ont étudié chaque question de la façon la plus complète.

Ce petit volume, de lecture très facile, sera consulté avec profit par les professionnels de la blanchisserie et par les techniciens qui voudront se documenter sur ces intéressantes technologies.

Agenda Dunod pour 1911 (Chimie), par E. JAVET. — Un volume de 450 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 3 fr. — Cet agenda contient, sous un format de poche, la quintessence de ce qui intéresse le chimiste. On y trouve, condensées, 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. Entre autres additions apportées à l'édition nouvelle, nous avons surtout remarqué un chapitre nouveau de thermochimie contenant toutes les données calorimétriques déterminées par les réactions chimiques et les chaleurs de formation des principaux composés minéraux.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1911 (GAUTHIER-VILLARS, éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr.50. — L'Annuaire du bureau des longitudes pour l'année 1911, si précieux par le nombre de documents qu'il contient, renferme cette année, après les documents astronomiques, des tableaux relatifs à la météorologie, aux monnaies, à la géographie, à la statistique et à la météorologie.

Les notices de cette année sont celle de M. Poincaré sur la 16^e Conférence de l'Association géodésique internationale et celle de M. Bigourdan sur l'éclipse de soleil du 17 avril 1912.

Bulletin de la station œnologique de Maine-et-Loire, par L. MOREAU, directeur de la station. T. VI, exercices 1908-1909 et 1909-1910. — Cette brochure contient des documents sur les vins des récoltes 1908 et 1909, par M. Moreau ; sur l'emploi de la nicotine, du jus de tabac et de l'arséniate de plomb en viticulture, par MM. Moreau et Vinet ; sur la lutte contre la cochylys et le cigariér, par MM. Maisonneuve, Moreau et Vinet.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

TABLE INTERNATIONALE DES POIDS ATOMIQUES POUR 1911

A	Argon	39.88	Ba	Baryum	137.37
Ag	Argent	107.88	Be	Beryllium	9.1
Al	Aluminium	27.1	Bi	Bismuth	208.0
As	Arsenic	74.96	Br	Brome	79.92
Au	Or	197.2	C	Carbone	12.00
B	Bore	11.0	Cd	Cadmium	112.40

Ca	Calcium . . .	40.09	O	Oxygène . . .	16.00
Ce	Cérium . . .	140.25	Os	Osmium . . .	190.9
Cl	Chlore . . .	35.46	P	Phosphore. . .	31.04
Co	Cobalt . . .	58.97	Pb	Plomb. . .	207.10
Cr	Chrome . . .	52.0	Pd	Palladium. . .	106.7
Cs	Césium . . .	132.81	Pr	Praséodyme . .	140.6
Cu	Cuivre . . .	63.57	Pt	Platine. . .	195.2
Dy	Dysprosium . .	162.5	Ra	Radium . . .	226.4
Er	Erbium . . .	167.4	Rb	Rubidium . . .	85.45
Eu	Europium . . .	152.0	Rh	Rhodium . . .	102.9
F	Fluor . . .	19.0	Ru	Ruthénium . . .	101.7
Fe	Fer . . .	55.85	S	Soufre . . .	32.07
Ga	Gallium . . .	69.9	Sa	Samarium. . .	150.4
Gd	Gadolinium . .	157.3	Sb	Antimoine . . .	120.2
Ge	Germanium . . .	72.5	Sc	Scandium. . .	44.1
H	Hydrogène . . .	1.008	Se	Sélénium . . .	79.2
He	Hélium . . .	3.99	Si	Silicium . . .	28.3
Hg	Mercure . . .	200.0	Sn	Etain . . .	119.0
In	Indium . . .	114.8	Sr	Strontium. . .	87.63
Ir	Iridium . . .	193.1	Ta	Tantale . . .	181.0
I	Iode . . .	126.92	Tb	Terbium . . .	159.2
K	Potassium . . .	39.10	Te	Tellure. . .	127.5
Kr	Krypton . . .	82.92	Th	Thorium . . .	232.4
La	Lanthane. . .	139.0	Ti	Titane. . .	48.1
Li	Lithium . . .	6.94	Tl	Thallium . . .	204.0
Lu	Lutétium . . .	174.0	Tu	Thulium . . .	168.5
Mg	Magnésium . .	24.32	U	Urane . . .	238.5
Mn	Manganèse . . .	54.93	V	Vanadium. . .	51.06
Mo	Molybdène . . .	96.0	W	Tungstène. . .	184.0
N	Azote. . .	14.01	X	Xénon . . .	130.2
Na	Sodium . . .	23.00	Y	Yttrium . . .	89.0
Nb	Niobium . . .	93.5	Yb	Ytterbium (Neoytterbium) .	172.0
Nd	Néodyme . . .	144.3	Zn	Zinc . . .	65.37
Ne	Néon . . .	20.2	Zr	Zirconium. . .	90.6
Ni	Nickel . . .	58.68			

Décret relatif à la répression des fraudes dans la vente des produits de la sucrerie, de la confiserie et de la chocolaterie. — Nous publions ci-dessous le décret qui vient d'être rendu à la date du 19 décembre 1910 pour l'application de la loi de 1905 aux commerces des produits de la sucrerie, de la confiserie et de la chocolaterie (*Journal officiel* du 20 décembre 1910).

TITRE I^{er}. — Sucres, glucoses, miels

I. — SUCRES. — Art. 1^{er}. — La dénomination *sucré raffiné* est réservée au sucre en grains, en pains, en tablettes ou en morceaux, contenant 99 gr.5 de saccharose pour 100 gr. de produit sec, ainsi qu'aux semoules et poudres qui en proviennent.

La dénomination *sucré blanc cristallisé* est réservée au sucre contenant plus de 98 et moins de 99,5 p.100 de saccharose.

Les dénominations *sucré de bas titrage*, *sucré roux* sont réservées au sucre renfermant plus de 85 et moins de 98 p.100 de saccharose.

La dénomination *cassonade* est réservée au sucre brut de canne.

La dénomination *candi* ou *maillettes* est réservée au saccharose obtenu en gros cristaux, par cristallisation lente des dissolutions de sucre.

Les dénominations *vergeoise*, *bâtarde* sont réservées aux produits inférieurs, à l'état solide, provenant du raffinage du sucre.

La dénomination *mélasse* est réservée aux produits inférieurs, à l'état liquide, provenant de la fabrication ou du raffinage des sucres de canne ou de betteraves.

La dénomination *sucré interverti* est réservée au produit obtenu par la transformation du sucre en un mélange de glucose et de lévulose.

Le sucre interverti ne doit pas renfermer plus de 20 p.100 de sucre non interverti, de 25 p.100 d'eau, ni plus de 0,5 p.100 de matières minérales. Il ne doit renfermer aucune substance toxique. Son acidité maxima doit correspondre à 35 centigr. d'acide sulfurique pour 100 gr. de produit.

Art. 2. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre, pour l'alimentation humaine, des melasses contenant soit des substances toxiques, soit plus de 12 p.100 de matières minérales quelconques.

Art. 3. — Ne constitue pas une falsification la coloration artificielle des sucres dans les conditions déterminées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent règlement.

II. — GLUCOSES. — Art. 4. — La dénomination *glucose massé* est réservée à la matière sucrée obtenue par saccharification des matières amylacées au moyen d'un acide, présentant une acidité maxima correspondant à 5 décigr. d'acide sulfurique pour 100 gr. de produit, contenant au plus 25 p.100 d'eau, 15 p.100 de dextrine, 15 p.100 de matières minérales, et ne contenant aucune substance toxique.

Les dénominations *glucose cristal*, *sirop cristal* sont réservées à la matière sucrée obtenue par saccharification des matières amylacées au moyen d'un acide, présentant une acidité maxima correspondant à 2 décigr. d'acide sulfurique pour 100 gr. de produit, contenant au plus 25 p.100 d'eau, 45 p.100 de dextrine 1 p.100 de matières minérales, et ne contenant aucune substance toxique.

La dénomination *maltose* est réservée à la matière sucrée obtenue par saccharification des matières amylacées par voie biologique.

III. — MIELS. — Art. 5. — La dénomination *miel* s'applique exclusivement au miel produit par les abeilles.

Toutefois, lorsque, pendant la période normale de production du miel, les abeilles ont été nourries à l'aide de sucre ou de substances sucrées autres que le miel, le produit obtenu ne peut être désigné que sous la dénomination *miel de sucre*.

La dénomination *miel* ne peut être employée pour désigner un miel caramélisé par chauffage ou contenant plus de 25 p.100 d'eau.

Art. 6. — N'est pas considéré comme une falsification l'addition au miel de matières sucrées alimentaires, mais à la condition que ces matières soient pures. Ce mélange ne peut être désigné que sous la dénomination *miel artificiel* ou *miel fantaisie*.

Il peut être coloré dans les conditions fixées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret.

Art. 7. — Le qualificatif *pur* ou l'indication d'une région d'origine ne peut s'appliquer qu'au miel produit par les abeilles à l'exclusion du miel de sucre.

TITRE II. — Confiserie.

Art. 8. — Les produits de la confiserie auxquels s'appliquent les dispositions du présent titre comprennent : les fruits confits, les pâtes de fruits et les sucreries.

Sont considérées comme *sucreries* toutes les préparations alimentaires dans lesquelles le sucre constitue l'élément dominant, à l'exclusion des confitures, gelées et marmelades.

Art. 9. — Ne sont pas considérés comme des falsifications, en ce qui concerne les produits visés au présent titre :

1° L'emploi de matières sucrées autres que le saccharose (miel, sucre interverti, glucose massé, glucose cristal, maltose), à condition que rien, dans la dénomination employée ou dans les mentions qui l'accompagnent, ne puisse laisser supposer que les produits ont été préparés exclusivement au sucre ;

2° L'emploi de talc dans la limite de 1 gr. par kilo. du produit et à la condition que cette substance serve exclusivement à en saupoudrer la surface ;

3° La présence de faibles quantités de cire, de blanc de baleine, d'huiles végétales, de vaseline ou de paraffine pures, de fécule ou d'amidon, par suite de l'emploi de ces substances pour la préparation de la surface des appareils de fabrication en contact avec les produits ;

4° L'emploi, dans la préparation des dragées et pralines, d'amidon, de dextrine ou de matières amylacées, mais dans une proportion inférieure à 4 gr. de dextrine ou d'amidon pour 100 gr. de l'enrobage. Lorsque cette proportion est dépassée, les produits ainsi préparés doivent être désignés sous les dénominations *dragées-farine, pralines-farine, demi-farine, deux tiers farine, trois quarts farine*, suivant les proportions de matières amylacées employées dans l'enrobage des dites dragées ou pralines ;

5° La substitution totale ou partielle de la gélatine, de la géllose, de l'empois de fécule ou d'amidon, à la gomme ou au blanc d'œuf, dans les produits fabriqués habituellement avec de la gomme ou du blanc d'œuf, mais à la condition que la dénomination des produits ainsi préparés ne contienne pas le mot *gomme* et soit suivie immédiatement du qualificatif *fantaisie* ;

6° La coloration, dans les conditions fixées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret.

Toutefois, en ce qui concerne les sucreries contenant du suc de réglisse, la partie colorée des produits devra renfermer au moins 4 p.100 de suc de réglisse ;

7° La décoloration par l'acide sulfureux des fruits destinés à être confits ;

8° L'aromatisation, à l'aide de produits naturels ou synthétiques, dans les conditions fixées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret.

Toutefois, dans le cas où l'aromatisation est obtenue, même partiellement, avec un parfum synthétique, si le nom d'un parfum naturel ou d'un fruit parfumé figure dans la dénomination, celle-ci doit être accompagnée de la mention *arome artificiel*.

Art. 10. — Est autorisé l'emploi de l'or, de l'argent, de l'aluminium purs, pour la métallisation des sucreries.

TITRE III. — Confitures, gelées, marmelades.

Art. 11. — Les dénominations *confiture de...*, *gelée de...*, *marmelade de...* suivies de l'indication d'un nom de fruit, sont réservées aux produits obtenus exclusivement avec du sucre raffiné, du sucre cristallisé, de la cassonade ou du sucre roux et des fruits ou jus de fruits, frais, ou conservés dans les conditions fixées à l'article 13 du présent décret.

Ont seuls droit à la mention *pur fruit et sucre*, les produits ainsi définis.

Art. 12. — Ne sont pas considérées comme des falsifications des produits définis à l'article 11 ci-dessus :

1° L'addition d'acide tartrique ou d'acide citrique purs dans la limite de 2 gr. par kilo. de produit ;

2° L'addition de cochenille en vue d'en aviver la couleur.

Mais les produits qui ont subi ces additions perdent tout droit à l'appellation *confiture pur fruit*.

Leur dénomination peut toutefois être accompagnée de la mention *pur sucre*.

Lorsque l'addition d'acide tartrique ou d'acide citrique purs dépasse la limite de 2 gr. par kilo. de produit, la dénomination employée doit être immédiatement suivie du mot *fantaisie* ou *acidulé*.

Art. 13. — Ne sont pas considérées comme des falsifications, en ce qui concerne les confitures, gelées et marmelades visées aux articles 11 et 12 ci-dessus :

1° La substitution partielle ou totale au sucre d'une autre matière sucrée alimentaire, mais à la condition que la dénomination soit immédiatement suivie du mot *fantaisie* ou *glucosé*, ou de tout autre qualificatif indiquant cette substitution ;

2° La coloration par d'autres matières colorantes que la cochenille dans les conditions fixées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret, mais à la condition que la dénomination soit immédiatement suivie du mot *fantaisie* ou *coloré* ;

3° L'aromatisation, par addition d'essences naturelles ou artificielles, dans les conditions fixées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret, mais à la condition que la dénomination soit immédiatement suivie du mot *fantaisie* ou *arome artificiel* ;

4° L'addition de gélose, de gélatine, de gomme ou d'empois, mais à la condition que la dénomination soit immédiatement suivie de l'indication du produit ajouté.

Toutefois, la dénomination doit être immédiatement suivie du qualificatif *artificiel*, lorsque le produit est à la fois acidulé, coloré, aromatisé artificiellement et qu'il a subi l'addition de l'un des produits visés au paragraphe 4 du précédent article.

Art. 14. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre, sous les dénominations indi-

quées aux articles 11 et 12 qui précèdent, des confitures, gelées et marmelades contenant plus de 40 gr. d'eau pour 100 gr. de produit.

Art. 13. — Il est interdit d'employer, dans la fabrication des confitures, gelées et marmelades, des fruits, parties de fruits ou jus de fruits conservés par addition d'un produit antiseptique.

Exception est faite pour l'acide sulfureux, qui peut être employé à la conservation des fruits ou parties de fruits desséchés, dans la limite de 100 milligr. par kilo de produit sec.

TITRE IV. — Cacaos et chocolats.

Art. 16. — La dénomination *pâte de cacao* est réservée à la pâte obtenue par l'écrasement des amandes de cacao torréfiées, décortiquées et dégermées, de façon à ne pas contenir plus de 2 p.100 de débris de coques et de germes, privée ou non d'une partie de sa matière grasse par expression à chaud, additionnée ou non de beurre de cacao.

Art. 17. — Les dénominations *cacao en poudre*, *poudre de cacao* sont réservées au produit obtenu par la pulvérisation, après dégraissage partiel, de la pâte de cacao.

Art. 18. — N'est pas considérée comme une falsification l'addition aux amandes de cacao destinées à la préparation de la poudre de cacao, de carbonates alcalins ou d'alcalis, à la condition que la quantité ajoutée ne dépasse pas 5 gr. 75 de carbonate de potassium ou une quantité équivalente d'un autre carbonate alcalin pour 100 gr. de cacao supposé sec et dégraissé et que la poudre ainsi obtenue ait conservé, sans addition d'aucune substance susceptible de l'acidifier, une réaction légèrement acide.

La dénomination employée pour désigner les produits visés au présent article doit être accompagnée du mot *solubilisé*.

Le qualificatif *soluble* ne peut être ajouté à la dénomination des poudres de cacao visées soit à l'article 17 ci-dessus, soit au présent article.

Le qualificatif *pur* s'applique exclusivement au produit défini à l'article 17 ci-dessus, ainsi qu'à ce même produit solubilisé sans addition de substances chimiques.

Art. 19. — La dénomination *beurre de cacao* est réservée à la matière grasse extraite des amandes de cacao ayant subi ou non le traitement destiné à la préparation des poudres de cacao solubilisé.

Art. 20. — Les dénominations *chocolat*, *cacao sucré*, sont réservées au produit obtenu par le mélange de sucre et de pâte de cacao ou de poudre de cacao en proportion telle que 100 gr. du produit contiennent au moins 32 gr. de pâte ou de poudre de cacao.

Art. 21. — Doivent porter la dénomination *sucre au chocolat*, *sucre chocolaté* ou *sucre au cacao*, les mélanges de sucre et de pâte de cacao ou de poudre de cacao contenant moins de 32 gr. de pâte ou de poudre de cacao pour 100 gr. de produit.

Art. 22. — Ne sont pas considérées comme des falsifications, en ce qui concerne les produits visés au présent titre :

1^o L'addition de matières aromatiques naturelles ou artificielles, dans les conditions fixées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret.

Toutefois, lorsque l'arome est dû, même en partie, à des matières aromatiques artificielles, si le nom d'un parfum naturel figure dans la dénomination, celle-ci doit être accompagnée de la mention *arome artificiel* ou du mot *vanilliné*.

2° L'addition de matières sucrées alimentaires autres que le sucre, de matières amylacées ou de matières comestibles quelconques, mais à la condition que la dénomination soit suivie d'une mention faisant connaître la quantité et la nature des matières ajoutées.

Toutefois, les dénominations *chocolat lacté*, *chocolat au lait*, *cacao lacté*, *cacao au lait* peuvent être employées pour désigner les produits contenant 15 p.100 au moins de matières solides obtenues par l'évaporation du lait pur, écrémé ou non.

3° L'emploi de pâte ou de poudre de cacao solubilisé dans les conditions visées par l'article 18 du présent décret, mais à la condition que la dénomination soit suivie du mot *solubilisé*.

4° Le vernissage des objets en chocolat au moyen de la gomme laque ou du benjoin.

Art. 23. — Les sucreries enrobées dans une couverture de chocolat peuvent être désignées sous une dénomination comprenant les mots *au chocolat*, à la condition que ladite couverture soit constituée exclusivement par du chocolat.

Toutefois, n'est pas considérée comme une falsification l'incorporation au chocolat de couverture de matières comestibles quelconques, dans la limite de 5 p.100 du poids total de cette couverture.

TITRE V. — Suc de réglisse.

Art. 24. — La dénomination *suc de réglisse*, accompagnée ou non du qualificatif *pur*, est réservée au produit obtenu par extraction de tout ou partie des matières solubles contenues dans la racine de réglisse et contenant au plus 15 p.100 d'eau.

Ce produit peut seul être désigné sous le qualificatif *pur*.

Art. 25. — Ne sont pas considérées comme des falsifications :

1° L'addition au suc de réglisse de produits aromatiques, dans les conditions déterminées par les arrêtés ministériels prévus à l'article 27 du présent décret;

2° L'addition de matières sucrées alimentaires ou de gomme, à condition que le produit contienne encore 6 p.100 de glycyrrhizine.

Toutefois la dénomination du produit ainsi additionné ne peut plus être accompagnée du qualificatif *pur*.

3° L'addition de matières sucrées alimentaires, de gomme, de matières féculentes et de dextrine.

Ce mélange peut encore être désigné sous l'appellation *suc de réglisse*, à la condition qu'il contienne au moins 1,5 p.100 de glycyrrhizine.

La dénomination employée doit être accompagnée d'un qualificatif faisant connaître la nature des produits ajoutés.

TITRE VI. — Dispositions générales.

Art. 26. — Il est interdit d'employer, pour les enveloppes, emballages et récipients en contact direct avec les produits visés au présent

décret, de l'étain contenant plus de 1 2 p.100 de plomb ou plus de 3 p.100 de tout autre métal.

Art. 27. — Est interdit l'emploi, dans la fabrication des produits visés par le règlement :

1° De matières colorantes autres que celles dont l'usage est déclaré licite et dont le mode d'emploi est réglementé par arrêtés pris de concert par les ministres de l'Agriculture et de l'Intérieur, sur l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France et de l'Académie de médecine ;

2° De produits chimiques aromatiques autres que ceux autorisés dans les conditions ci-dessus.

Art. 28. — Dans les établissements où s'exerce le commerce des marchandises visées au présent décret, les produits mis en vente ou les récipients ou emballages qui les contiennent doivent porter une inscription indiquant, en caractères apparents, la dénomination accompagnée des mentions et qualificatifs prévus aux articles 1, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24 et 25 du présent décret, sous laquelle ces produits sont mis en vente.

Ces mentions et qualificatifs doivent être rédigés sans abréviations qui soient de nature à tromper l'acheteur sur leur signification, et inscrits en caractères de dimensions au moins égales à la moitié des dimensions des caractères les plus grands figurant dans l'inscription et de même apparence typographique.

En ce qui concerne les chocolats, ces mentions et qualificatifs doivent être imprimés par moulage dans la pâte de chacune des tablettes ou divisions de tablettes, d'un poids supérieur à 10 gr., délivrées isolément sans enveloppe, à l'acheteur au détail.

L'inscription portée sur les récipients ou emballages dans lesquels la marchandise est livrée au consommateur doit indiquer, en caractères apparents, soit le poids net, soit le poids brut et la tare d'usage. Cette inscription n'est pas obligatoire pour les récipients ou emballages contenant exclusivement des produits vendus à la pièce.

Art. 29. — L'emploi de toute indication ou signe susceptible de créer dans l'esprit de l'acheteur une confusion sur la nature ou sur l'origine des produits visés au présent décret, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'origine attribuée à ces produits devra être considérée comme la cause principale de la vente, est interdit en toutes circonstances et sous quelque forme que ce soit, notamment :

1° Sur les récipients et emballages ;

2° Sur les étiquettes, capsules, bouchons, cachets ou tout autre appareil de fermeture ;

3° Dans les papiers de commerce, factures, catalogues, prospectus, prix-courants, enseignes, affiches, tableaux-réclames, annonces, ou tout autre moyen de publicité.

Art. 30. — Un délai de six mois, à dater de la publication du présent règlement, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions de l'article 28 du présent décret.

Arrêté rendu en exécution du décret précédent.

— M. le ministre de l'Agriculture a rendu, le 19 décembre 1910, l'arrêté suivant en exécution du décret qui précède, notamment de l'article 27 (*Journal officiel* du 20 décembre 1910).

Art. 1^{er}. — Est autorisé, pour la coloration du miel artificiel, des sucreries, fruits confits, pâtes de fruits, confitures, gelées, marmelades, l'emploi de la cochenille et des matières colorantes végétales, à l'exception de la gomme-gutte et de l'aëonit napel.

Art. 2. — Est autorisé, pour l'azurage des sucres, l'outremer et le bleu d'indanthrène (N-dihydro-anthraquinone-azine).

Art. 3. — A titre exceptionnel, il est permis d'employer, pour la coloration des sucreries, fruits confits et pâtes de fruits, les couleurs ci-après, dérivées des goudrons de houille, en raison de leur emploi restrictif ou de la très minime quantité de substance nécessaire à produire leur coloration, mais à la condition que lesdites couleurs soient commercialement pures, ou mélangées à du sucre, de la dextrine, du sel ou du sulfate de soude, et qu'elles ne renferment aucune substance toxique :

Suit la liste des 21 matières colorantes autorisées et qui sont les mêmes que celles autorisées dans la pâtisserie et dans certaines liqueurs (voir ce Recueil, 1910, p. 204).

Art. 4. — Est autorisé le reverdissage, au moyen du sulfate de cuivre, des fruits naturellement verts destinés à être confits, mais à la condition que la quantité de sel de cuivre employée soit telle que le produit reverdi ne renferme pas plus de 100 milligr. de cuivre par kilo.

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, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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^e.

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^e.

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

UN EMPLOI DE CHIMISTE au laboratoire municipal de Reims va se trouver vacant ; le traitement de début est de 1.500 fr.; le minimum d'âge est 21 ans. Les candidats sont priés d'adresser leur demande au Directeur du Laboratoire municipal, 9, rue du Jard, à Reims.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉZOU ET C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparation électrolytique du nickel et du cobalt

Par M. P. BRUYLANTS,

Docteur en sciences.

M. Pinerua Alvarez a publié (1) une note sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt.

La séparation électrolytique de ces deux métaux présente un intérêt réel, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique ; aussi a-t-elle donné lieu à de nombreux travaux.

Elle intéresse les praticiens, puisque toutes les méthodes gravimétriques nécessitent des manipulations longues et difficiles ; elle ne présente pas un moindre intérêt au point de vue théorique, ces deux métaux étant très intimement liés par toutes leurs propriétés ; leurs potentiels électrolytiques, notamment, sont presque identiques (pour le nickel 0,228 volts (2), pour le cobalt 0,232 volts), et l'on sait qu'une séparation nette de deux métaux par électrolyse exige au moins une différence de 0,25 volts.

En général, pour réaliser cette séparation, on a préconisé l'emploi de réactifs au moyen desquels on rend complexes les ions de l'un des métaux, sans altérer les ions de l'autre ; on arrive ainsi à éloigner suffisamment les potentiels électrolytiques.

C'est également sur ce principe qu'est basée la méthode de M. Pinerua Alvarez ; le réactif qu'il emploie est le cyanure potassique.

Il y a deux ans, j'ai fait de nombreux essais dans ce sens au laboratoire de M. Classen, à Aix-la-Chapelle ; les composés cyanhydriques surtout ont fait l'objet d'un travail approfondi ; n'ayant obtenu que des résultats négatifs, je n'ai pas cru devoir les signaler. Le travail de M. Pinerua Alvarez m'ayant vivement intéressé, j'ai cherché à appliquer sa méthode. J'ai cependant dû me borner à des essais purement qualitatifs, les indications données par l'auteur manquant en certains points de précision.

Voici ces indications : « Si l'on ajoute du cyanure de potassium à un mélange convenable de sels de nickel et de cobalt, dissous dans l'eau bouillie froide, récemment saturée à 0° de gaz sulfureux, il se forme un cobaltocyanure de nickel : $\text{Co}(\text{CAz})^6 \text{Ni}^2$,

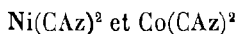
(1) *Annales de chimie analytiques*, 1910, p. 169.

(2) Pour la valeur 0,283 volts de l'électrode au calomel,

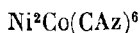
« decouleur jaune, qui, après lavage et dessiccation, devient vert. »
 « . . . « En dissolvant 0 gr.5 de ce composé dans un liquide
 « formé de 100 cc. d'eau, de 40 cc. d' AzH^3 ($D = 0,927$) et de 5 gr.
 « de $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$, on peut obtenir, au bout de deux heures (en
 « électrolysant le dit liquide à froid, avec un courant $\text{DN}^{100} = 0,4$
 « amp. et 3,7 à 4 volts), un dépôt brillant de nickel exempt de
 « cobalt . . . « Par conséquent, la séparation du nickel et
 « du cobalt peut se faire au moyen de l'électrolyse de leurs sels
 « en opérant comme nous l'avons indiqué, mais il y a encore
 « plusieurs questions à étudier, qui feront l'objet de travaux ulté-
 « rieurs ».

Avant de rapporter l'essai qualitatif que nous avons fait, nous présenterons les observations suivantes :

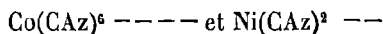
1^o Quelle quantité de cyanure potassique faut-il ajouter au mélange convenable des sels de nickel et de cobalt? C'est une donnée importante; en effet, avec une quantité insuffisante, la précipitation est incomplète, et, avec un excès, le précipité se redissout; dans les deux cas, les deux métaux se retrouvent dans le filtratum, et il me semble bien difficile d'en déterminer exactement la proportion, car la réaction est assez complexe; le premier stade est la précipitation des cyanures



Le cyanure de cobalt forme, en présence d'un cyanure alcalin, le sel double à ion complexe tétravalent $\text{Co}(\text{CAz})^4$ — — — (1) qui, en présence d'ions Ni^{++} , forme un sel nickelique insoluble



Celui-ci se dissout dans le cyanure de potassium en donnant finalement les deux ions complexes :



De même, le cyanure de nickel se dissout en présence d'ions CAz en formant $\text{Ni}(\text{CAz})^2$ — —.

2^o En ajoutant du cyanure potassique au mélange des sels de nickel et de cobalt, jusqu'à ce qu'on ait atteint le maximum de précipitation, ce qui doit, semble-t-il, être le désir de l'auteur, je doute que le composé $\text{Ni}^2\text{Co}(\text{CAz})^6$ soit seul à se former; il doit coexister non seulement avec le cyanure nickelique, mais encore avec le cobaltocyanure cobaltique $\text{Co}^2\text{Co}(\text{CAz})^6$, qui doit se former en même temps que le cobaltocyanure de nickel.

(1) En l'absence d'acide sulfureux, l'ion $\text{Co}(\text{CAz})^4$ se transformerait facilement en ion trivalent $\text{Co}(\text{CAz})^3$.

Voici l'essai qualitatif que j'ai fait : le nickel et le cobalt à l'état de sulfate, en quantité calculée pour former environ 0gr.50 de cobaltocyanure de nickel, sont dissous dans 40 cc. d'une solution saturée d'acide sulfureux ; on ajoute une solution fraîche de cyanure de potassium pur, jusqu'à ce que le précipité soit le plus considérable ; après filtration, lavage et dissolution du précipité dans le liquide indiqué, on électrolyse avec la capsule de platine rodée et l'anode discoïdale (1).

Voici les résultats :

1° Le filtratum, évaporé à siccité en présence de SO^4H^2 concentré, renferme du nickel et du cobalt.

2° Le dépôt métallique, dissous dans AzO^3H (en laissant un résidu charbonneux) et évaporé avec SO^4H^2 , renferme du nickel et du cobalt.

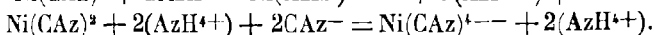
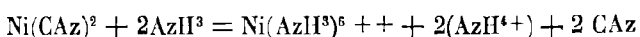
3° La solution électrolysée, évaporée de même avec SO^4H^2 , renferme encore les deux métaux.

Les faits s'expliquent aisément :

1° Le filtratum doit renfermer encore les deux métaux pour les raisons indiquées plus haut.

2° Le dépôt métallique doit également renfermer les deux métaux, puisqu'avec le mode opératoire indiqué, le cobalt ne se trouve que partiellement à l'état d'ions complexes.

3° Enfin, le fait de retrouver du nickel dans la solution électrolysée s'explique parce qu'il peut également s'y trouver à l'état complexe, le cyanure nickelique du précipité se dissolvant dans AzH^3 en formant les ions $\text{Ni}(\text{AzH}^3)^6++$ et $\text{Ni}(\text{CAz})^{4--}$ d'après les équations suivantes :



De fait, on n'a trouvé que des traces de nickel par le réactif si sensible de Tschugaëff à la diméthylglyoxime.

La recherche du cobalt a été faite au moyen du β -nitrosonaphтол ; on a obtenu, dans les deux premiers cas, d'abondants précipités.

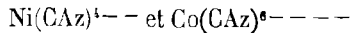
Il résulte de ceci que le procédé préconisé par M. Pinerua Alvarez, du moins tel qu'il est décrit dans les *Annales de chimie analytique*, ne donne pas de résultats, même approchés. Peut-être y a-t-il erreur typographique ou oubli d'une condition essentielle.

(1) M. Pinerua Alvarez a employé le cône de platine comme cathode et la spirale de platine comme anode ; il en résulte une différence de voltage ; pour une densité de courant $\text{DN}^{100} = 0,4$ ampère, j'avais à peine 2,3 à 2,5 volts.

Je crois cependant que l'emploi du complexe cobaltocyanhydrique n'est pas appelé à donner de très bons résultats, en raison de l'instabilité relative de ce radical. Il n'en est pas de même du complexe cobaltocyanhydrique, au moyen duquel j'ai obtenu de meilleurs résultats, sans cependant arriver jamais à une séparation nette. Son emploi a le grand avantage, outre sa stabilité, de pouvoir amener les ions des deux métaux à des stades de complexité bien différents, sans avoir, comme dans le cas précédent, mélange d'ions simples et d'ions complexes du même métal.

Voici le procédé qui permet d'arriver à ce résultat :

A la solution des sulfates des deux métaux, on ajoute du cyanure potassique jusqu'à redissolution complète des précipités. On a ainsi les deux ions.



On oxyde la solution, de préférence avec l'eau de brome ; l'ion $\text{Co}(\text{CAz})^{6-}$ se transforme complètement en $\text{Co}(\text{CAz})^{5-}$; L'addition d'un acide ne modifie guère ce dernier, mais donne avec $\text{Ni}(\text{CAz})^{4-}$ un précipité de cyanure nickélique, qui se dissout à chaud dans un excès d'acide en donnant les ions Ni^{++} ; ceux-ci forment avec $\text{Co}(\text{CAz})^{5-}$ un composé insoluble bleu verdâtre, le cobaltocyanure de nickel $\text{Ni}^{\text{II}} [\text{Co}(\text{CAz})^5]^{\text{I}}$. L'ammoniaque le dissout facilement, et l'on obtient finalement $\text{Co}(\text{CAz})^{5-}$ et $\text{Ni}(\text{AzH}_3)^{6++}$; les deux ions se trouvent ainsi sous une forme unique, bien déterminée, le premier très complexe, difficilement décomposable, le second peu complexe, sous une forme très avantageuse pour l'électrolyse.

En outre, la méthode que j'ai employée présente, à mon avis, un autre avantage sur celle de M. Pinerua Alvarez ; toutes les électrolyses ont été faites avec agitation vive de l'électrolyte, ce qui accélère notablement la précipitation, et en opérant suivant Sand, avec un potentiel cathodique constant, ce qui permet de suivre de près la marche de l'électrolyse et de régler l'intensité du courant suivant la concentration des ions du métal à précipiter.

Malgré cela, en opérant dans les conditions les plus diverses et en employant encore différents réactifs, destinés surtout à empêcher la décomposition du radical cobaltocyanhydrique durant l'électrolyse, je n'ai pas obtenu jusqu'ici de résultats exacts. Dans les cas les plus favorables, le nickel complètement précipité renfermait des proportions de cobalt variant de 2 à 4 p. 100.

Je n'ai pas abandonné ce sujet, et je compte publier sommairement ces recherches, car, dans les questions assez difficiles, les résultats négatifs peuvent également avoir leur importance.

Détermination de la provenance d'un naphte ou de ses dérivés,

Par M. N. CHERCHEFFSKY.

La détermination de la provenance d'un naphte brut ou de ses dérivés raffinés présente un réel intérêt au point de vue fiscal et au point de vue commercial. Les travaux publiés sur ce sujet sont peu nombreux. Nous avons cherché à coordonner un ensemble de procédés, dont les conclusions nous paraissent résoudre assez nettement le problème.

Nos recherches ont été étendues aux principales provenances importées (américaine, russe, roumaine, gallicienne), et enfin au schiste.

Dans les exemples numériques de cette note, nous citons les moyennes d'un grand nombre de déterminations pour chaque provenance, comprenant évidemment les diverses régions de chacune de ces provenances.

Ainsi, par exemple, l'Amérique comporte la Pensylvanie et le Texas; la Russie les régions de Batoum et de Novorossisk.

Il importe de le mentionner, car les caractères individuels de diverses régions d'une même provenance diffèrent assez sensiblement les uns des autres.

Grâce à des tableaux de caractères moyens, on oriente la provenance, et, si l'on dispose en plus de tableaux par régions, on peut presque localiser le produit examiné. Lorsqu'on étudie certaines provenances, comme l'américaine, il faut éviter la présence d'hydrocarbures de décomposition (cracking), qui présentent des caractères différents, des produits préexistants; ainsi, à densité égale, leur point d'ébullition et leur indice de réfraction sont plus élevés.

Dans l'examen d'un naphte, il suffit de n'opérer que sur les fractions distillant au-dessous de 300°.

Les exemples cités sont limités aux densités 0,750 — 0,780 — 0,800 — 0,820 et aux températures d'ébullition 100°, 150°, 200° et 250°.

L'ensemble des procédés que nous préconisons repose sur un fractionnement préalable du produit à étudier au 1/20 en volume, et l'essai ultérieur de chacune des fractions est fait au point de vue des caractères suivants :

1. densité (température normale de 15°);
2. point d'ébullition;
3. indice de réfraction (température normale de 15°);
4. indice de solubilité (Riche et Halphen);

5. température critique de dissolution ;
6. température de trouble ;
7. indice d'iode.

1 et 2. *Densité et point d'ébullition.* — La densité est déterminée lors du fractionnement sur chacun des distillats et ramenée à la température de 15°, et en même temps on note les températures entre lesquelles distille chaque fraction, en admettant, comme point d'ébullition correspondant à la densité de la fraction, la moyenne des températures observées.

On trace une courbe des densités en fonction des températures, dite d'origine (GUSELIN, *Journal du Pétrole*, 1907, p. 249), permettant, par interpolation, de déterminer la densité correspondant à un point d'ébullition donné ou le point d'ébullition d'un distillat de densité donnée.

Les exemples suivants font ressortir les différences observées pour les diverses provenances.

I. — POINT D'ÉBULLITION EN FONCTION DES DENSITÉS.

Densité à 15° des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumaine	Gallicienne	Schiste
0,750	141°	108°5	108°	113°	126°5
0,780	191	158,5	153	166	167,5
0,800	227	182	179	202	198
0,820	266	219,5	207,5	242	227,5

II. — DENSITÉ A 15° EN FONCTION DES POINTS D'ÉBULLITION

Point d'ébullition des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumaine	Gallicienne	Schiste
100°	0,7105	0,735	0,741	0,740	0,726
150	0,754	0,775	0,7785	0,7665	0,766
200	0,785	0,812	0,814	0,799	0,801
250	0,811	0,8425	0,861	0,824	0,835

3. *Indice de réfraction.* — L'indice de réfraction est une constante aussi précieuse que la densité. Le tracé de la courbe de réfraction, en fonction des points d'ébullition, permet l'estimation de l'indice de réfraction d'un distillat bouillant à une température donnée, et *vice versa* du point d'ébullition d'un distillat présentant un indice de réfraction donné.

Si l'on trace les courbes des indices de réfraction en fonction des densités, on constate que ce sont presque des droites; ce

qui prouve l'existence d'une proportionnalité entre ces deux constantes.

Les tableaux suivants font apparaître l'utilité de l'indice de réfraction pour la recherche de la provenance d'un produit.

III. — INDICE DE RÉFRACTION A 15° EN FONCTION DES DENSITÉS.

Densité à 15° des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumanie	Gallicienne	Schiste
0,750	1,4182	1,4143	1,4160	1,4174	1,4219
0,780	1,4345	1,4309	1,4334	1,4356	1,4373
0,800	1,4453	1,4419	1,4458	1,4466	1,4469
0,820	1,4564	1,4533	1,4572	1,4586	1,4568

IV. — INDICE DE RÉFRACTION A 15° EN FONCTION DES POINTS D'ÉBULLITION.

Point d'ébullition des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumaine	Gallicienne	Schiste
100	1,3969	1,4073	1,4113	1,4120	1,4099
150	1,4203	1,4282	1,4324	1,4278	1,4302
200	1,4372	1,4488	1,4538	1,4460	1,4474
250	1,4515	1,4670	1,4799	1,4610	1,4683

4. *Indice de solubilité (Riche et Halphen).* — Ce procédé a été recommandé par MM. Riche et Halphen (*Journ. pharm. et ch.* 5^e S., XXX, p. 289) pour la distinction des provenances américaine et russe. Nous l'avons étendu aux autres provenances, et nous opérons sur un volume de 25 cc., par exemple, qu'on ramène à 100 cc., au lieu d'un poids, soit 4 gr., comme l'avaient proposé les auteurs. De cette manière, le mode opératoire est plus rapide et plus précis.

La définition que nous proposons à cette constante serait :

L'indice de Riche-Halphen est le nombre de cc. de solution chloroformo-alcoolique (mélange par vol. égaux d'alcool à 93° et de chloroforme) nécessaires pour dissoudre 100 cc. du produit examiné. L'emploi d'autres dissolvants peut être préconisé, mais comporte évidemment des tableaux de références correspondants.

V. — INDICE DE RICHE-HALPHEN EN FONCTION DES DENSITÉS.

Densité à 15° des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumaine	Gallicienne	Schiste
0,750	70	69,5	67,5	67,5	65,5
0,780	93	75	73	74	74
0,800	117	85	79,5	94	92,5
0,820	154	92	90,5	125,5	109

Le tracé d'une courbe des indices de Riche-Halphen, en fonction des densités, permet l'évaluation par interpolation des indices de Riche-Halphen de distillats de densité donnée, et *vice versa*.

Les déterminations ci-dessus ont été faites à la température ambiante du laboratoire, soit 20° environ.

5. *Température critique de dissolution*. — C'est la température à laquelle une solution à volumes égaux d'un produit examiné dans un dissolvant approprié (nous avons adopté l'alcool à 96%), chauffée *en tube scellé* jusqu'à la limpidité, se trouble par refroidissement.

Ce procédé, préconisé pour l'examen des huiles et des graisses organiques, n'a pas été appliqué, à notre connaissance, à l'essai des huiles minérales.

Le tableau VI résume les observations que nous avons faites.

VI. — TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION EN FONCTION DES DENSITÉS.

Densité à 15° des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumaine	Gallicienne	Schiste
0,750	20°	Limpide à la température ambiante.			
0,780	50°	36°	} Limpide à la température ambiante.	31°	31°
0,800	68°3	47°5		30°	53°
0,820	87°	60°	42°	72°5	54°

La courbe des températures critiques de dissolution, en fonction des densités, permet l'évaluation des températures critiques de dissolution des distillats de densité donnée, et *vice versa*.

6. *Température de trouble*. — C'est la température à laquelle une solution à volumes égaux d'un produit examiné dans un dissolvant approprié (nous avons adopté l'anhydride acétique) et chauffée *en tube ouvert* jusqu'à sa limpidité, se trouble par refroidissement.

Il faut que le dissolvant présente un point d'ébullition supérieur à la température de trouble pour pouvoir servir à la détermination de cette constante.

Jusqu'à présent, la température de trouble n'a pas été appliquée à l'examen des huiles minérales.

La température de trouble ne fait pas double emploi avec la température critique de dissolution, mais complète utilement ses indications.

VII. — TEMPÉRATURE DE TROUBLE EN FONCTION DES DENSITÉS.

Densité à 45° des distillats examinés	Provenance				
	Américaine	Russe	Roumaine	Gallicienne	Schiste
0,750	61°	55°	51°5	49°	44°
0,780	78°5	66°	53°	60°	54°5
0,800	91°	72°	57°	75°5	63°
0,820	104°5	79°5	63°5	89°5	71°

La courbe des températures de trouble, en fonction des densités, permet l'évaluation de la valeur de cette constante pour un distillat de densité donnée, et *vice versa*.

7. *Indice d'iode*. — La détermination de cette constante permet d'apprécier la présence de carbures de dissociation (cracking), comme c'est le cas dans les pétroles lampants ordinaires, ainsi que la présence des huiles de schistes, boghead, etc. La valeur de l'indice est variable, suivant le degré de pyrogénéation. Il est à noter que les carbures incomplets exercent une influence défavorable sur le pouvoir éclairant.

A titre d'*indication* :

L'indice d'iode du naphte et de ses dérivés <i>normaux</i> , varie de	0 à 7 environ
L'indice d'iode du raffiné américain contenant des produits de dissociation (cracking-moyen).	20 à 25 —
L'indice d'iode des produits	} essences 75 à 110 —
du schiste	

Remarques : On peut également effectuer les divers essais mentionnés, non sur des distillats de densité donnée, mais sur des fractions distillant dans des conditions déterminées entre des limites déterminées de température.

Pour les fractions très légères du naphte (essences), c'est la densité, le point d'ébullition et l'indice de réfraction qui guident le plus sûrement les investigations. Les autres procédés (indice de Riche-Halphen, température critique de dissolution, température de trouble) comporteraient le choix d'un dissolvant approprié.

L'indice d'iode définit nettement les essences de schiste.

Quant aux huiles de graissage, nous poursuivons nos recherches, mais, dès maintenant, à titre d'*indication*, nous pouvons mentionner deux exemples intéressants :

	Huile russe (à broches)	Huile américaine (cylindres)
Densité à 15°	0,894	0,891
Indice de réfraction à 15°	1,4888	1,4930
Température critique de dissolution.	150°	194°
Inflammabilité (Luchaire)	198°	255°
Congélation	Fluide à — 15°	Solide à 0°

Nous complétons cette note en mentionnant quelques caractères distinctifs de la cérésine (d'ozokérite) et de la paraffine, permettant la recherche de ce dernier composé dans les cérésines commerciales :

	Paraffine 3RB (pétrole)	Paraffine 4R (schiste)	Cérésine (ozokérite)
Point de solidification (tube capillaire).	52°7	47°6	66°9
Indice de réfraction à 100°	1,4185	1,4161	1,4268
Température critique de dissolution	148°	141°	172°5
Solubilité dans le sulfure de carbone à 15° (p. 100 cc. solution saturée).	19,07	34,65	1,97
Indice d'iode.	0,3	0,1	0,5

Conclusions. — De l'ensemble des indications de cette note, on voit qu'il est possible d'orienter un naphte ou un de ses dérivés et d'en préciser la provenance, et même de déterminer, au moins approximativement, la composition des coupages commerciaux.

Avec des tableaux bien documentés à titre de références et établis tous sur un même modèle, il est presque possible de localiser le produit étudié.

Nous avons dressé un certain nombre de ces tableaux, et nous nous proposons de les publier, avec l'espoir qu'ils seront plus tard complétés et appelés à être utiles aussi bien aux services publics (douanes, etc.) qu'aux administrations qui, comme certaines compagnies de chemins de fer, introduisent dans leurs cahiers des charges la clause de ne fournir que du Pensylvanie sans posséder de moyen de contrôle, et enfin à l'industrie et au commerce du naphte et de ses dérivés.

Du choix de l'empois d'amidon, réactif de l'iode dans les dosages par liqueurs titrées,

Par M. L. MATHIEU,

Directeur de la Station œnologique de Bourgogne, à Beaune (Côte-d'Or) (1).

L'empois d'amidon est un réactif très employé pour manifester la disparition ou la présence d'un petit excès d'iode ; on l'utilise, soit dans le dosage de l'iode, soit dans les dosages où l'iode est employé comme liqueur volumétrique (dosage de l'acide sulfureux, de l'acide arsénieux) ; dans ces derniers dosages, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon à la solution à doser, et l'on verse de l'iode titré jusqu'à ce que la coloration bleue de l'iodure d'amidon persiste pendant quelques instants après agitation.

Avec les solutions d'iode N/50, le bleuissement est net pour un excès d'une goutte d'iode, mais avec des solutions très étendues, comme on en emploie pour doser de petites quantités d'acide sulfureux dans les vins, il y a, assez fréquemment, une indécision sur le point terminal du virage ; en effet, la coloration bleue est passagère : elle s'atténue en virant au violet, puis disparaît dans l'eau, mais dans les vins, la teinte violette ou une teinte rose due aux dextrines persiste beaucoup plus longtemps. A quel moment doit-on s'arrêter ? Est-ce au bleu persistant pendant 30 secondes, comme le prescrit Ripper ? Mais alors faut-il compter comme bleu le violet ? Et quand cette teinte violette doit-elle être comptée comme nulle ?

De plus, les solutions qui renferment des grains d'amidon gonflés et non dissous manquent de netteté pour marquer la fin de la réaction. L'iode qui a pénétré jusqu'au centre des grains laisse une teinte bleue par un petit excès de réducteur pendant le temps que ce dernier pénètre au centre des grains.

Des essais comparatifs de diverses formules d'empois d'amidon conduisent donc :

1° A éliminer les solutions renfermant des grains d'amidon gonflés et non dissous ;

2° A rechercher les solutions d'amidon pur, sans dextrines, virant au bleu franc et, de plus, conservant la teinte bleue.

L'amidon soluble, dont la préparation a été donnée par MM. Ferbach et Wolf (2), m'a donné les meilleurs résultats.

La fécule est laissée pendant quelque temps en contact avec de

(1) Communication faite au Congrès de l'Association des chimistes de sucrerie, avril 1910.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 4 mars 1907.

L'eau chlorhydrique à 1 p. 1000, puis lavée à fond à l'eau distillée, séchée à 30°, et enfin chauffée pendant quelques heures à l'étuve vers 100°. Le traitement à l'acide chlorhydrique faible a pour but d'enlever les bases alcalines et alcalino-terreuses et de transformer les phosphates neutres en phosphates acides. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur sèche, vers 100°, son état physique se modifie petit à petit, et la fécule se transforme progressivement en amidon soluble.

C'est la lecture des lignes suivantes de M. E. Fouard, dans sa note à l'Académie des sciences (1), qui m'a suggéré l'emploi de cet amidon soluble :

« On peut rapprocher de ces vérifications d'ordre physique, dit-il en parlant de cet amidon soluble, filtré plus rigoureusement sur une membrane de collodion, le caractère positif que présente la réaction de l'iode, établissant en même temps l'authenticité de cet amidon dissous ; au lieu de l'aspect commun d'un précipité bleu, il se forme, dans le cas actuel, une solution homogène d'un bleu pur extrêmement intense et d'une stabilité parfaite ».

L'amidon ainsi préparé et séché se conserve parfaitement. On prépare le réactif en faisant bouillir pendant quelques instants 1 gr. de cet amidon avec 100 cc. d'eau, et l'on filtre ; on a ainsi un liquide très limpide, sans grumeaux, et qui, par l'iode, se colore en bleu franc ou se décolore instantanément par disparition de l'excès d'iode.

Les essais de conservation de la solution par divers antiseptiques, s'ils ont été efficaces pour le maintien sans fermentation, ont tous provoqué des recoagulations de l'amidon, de sorte que j'ai abandonné les solutions préparées à l'avance et que je fais toujours l'empois au moment ou dans la journée de l'emploi ; cette préparation se fait, d'ailleurs, en quelques minutes.

Il est à noter qu'avec les vins, la netteté est beaucoup plus grande avec cet amidon soluble qu'avec les solutions ordinaires, et que, par suite, elle donne une précision plus grande pour les petites doses d'acide sulfureux qui nécessitent des solutions d'iode étendues.

Modification du thermo-régulateur de Reichert,

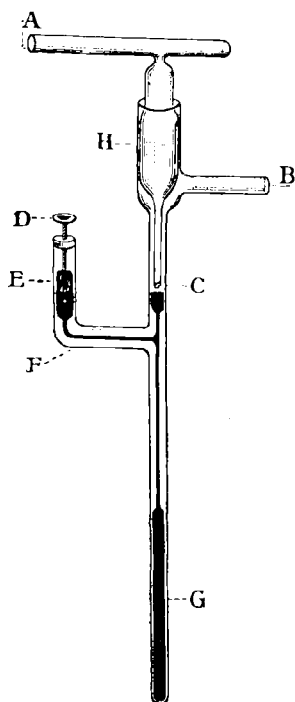
Par M. E. FONTAINE.

Dans l'appareil ordinaire, le tube E est horizontal, et le déplacement du mercure en C est obtenu en tournant plus ou moins la vis D.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 146, p. 285.

Avec ce dispositif, il y a toujours une perte de mercure par la vis D, et l'appareil se dérègle fatalement. La modification sui-

vante obvie à cet inconvénient : E est un cylindre en bois qui ne touche pas les parois intérieures du tube et qui peut, par l'intermédiaire de la vis D, s'enfoncer plus ou moins dans le mercure. Lorsque cette pièce E s'enfonce dans le mercure, celui-ci monte d'autant. Par suite du principe des vases communicants, le mercure en C vient se mettre à peu près sur le même plan horizontal (je dis à peu près, car il a à supporter la pression du gaz). Le reste de l'appareil fonctionne comme d'ordinaire. Le gaz arrive en A pour sortir en B, et la dilatation du mercure G vient obstruer l'orifice du tube C lorsque la température qu'on ne doit pas dépasser est atteinte.



Du moment où la vis D est bien à frottement dur dans la douille, il est impossible que cet appareil se dérègle, car aucune trace de mercure ne peut sortir de l'appareil (1).

On pourrait même imaginer une petite échelle graduée et gravée sur le tube E, qui permettrait de passer rapidement d'une température à une autre.

Nouveaux tubes rectificateurs,

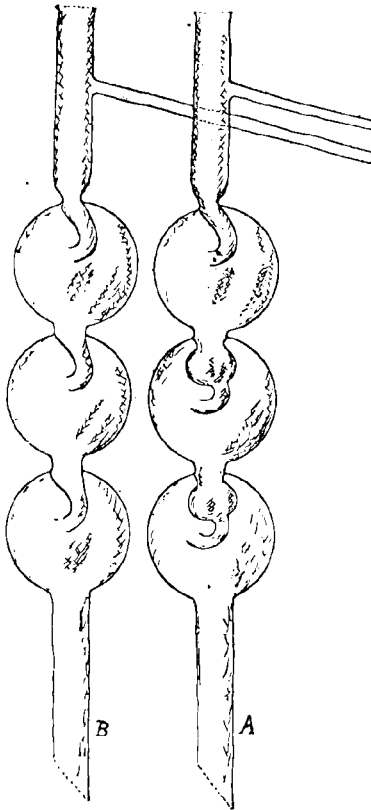
Par M. M.-Emin. Pozzi-Escor, chimiste de l'Etat, à Lima (Pérou).

Les tubes rectificateurs à boules que représentent les figures ci-contre (2) sont d'un emploi très commode et offrent de nombreux avantages sur les anciens tubes à boule et panier de platine et sur les tubes en serpentin ou spirale. Ce sont des rectificateurs à grand rendement.

(1) Je crois ce dispositif préférable au piston, qui n'est jamais parfaitement étanche, surtout avec un liquide tel que le mercure.

(2) Ces tubes sont construits par les Etablissements Poulenc, à Paris.

Le tube A est celui qui donne les meilleurs résultats, car il réa-



lise le principe théorique du lavage des vapeurs. Les vapeurs issues de la chaudière se condensent dans la boule intérieure de la première boule et entrent bientôt en ébullition à une température plus basse que le liquide du ballon; ces vapeurs se condensent elles-mêmes dans la boule intérieure de la seconde boule où le même phénomène se produit, et ce sont finalement les vapeurs émises dans cette seconde boule qui, après avoir été rectifiées encore dans la troisième boule, parviennent finalement au condenseur.

Il est évident qu'on peut mettre un nombre quelconque de boules; le tube à trois tubes fonctionne très bien. Les tubes analogues au tube B, plus simples,

donnent également de bons résultats.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Formule d'un liquide destiné à faciliter le travail du verre. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1910). — Pour faciliter le travail du verre (pour le limer, le roder ou le perforer), on se sert généralement soit d'une solution de camphre dans l'essence de térébenthine, soit d'huile de vaseline. Le premier de ces liquides a une odeur désagréable; le deuxième graisse les objets, et il est parfois difficile de les débarrasser du corps gras employé. M. Denigès se sert d'une solution de 10 gr. de camphre dans 100 cc. de benzine cristallisable, à laquelle il ajoute 30 gr. d'huile d'amandes douces ou

d'huile d'olive. Ce liquide est inaltérable; avec son aide, on peut limer le verre comme du fer et très rapidement. On n'a qu'à laver le verre à la benzine pour enlever toute trace de matière grasse.

Dosage de l'acide formique en présence de l'acide acétique. — M. H. DELAHAYE (*Annales des falsifications* de septembre 1910). — Parmi les méthodes de dosage de l'acide formique, M. Delahaye a essayé celles qui peuvent être suivies lorsque cet acide se trouve en présence de l'acide acétique. Il a donc expérimenté le procédé de MM. Portes et Ruysen, qui consiste à traiter le mélange des deux acides par le chlorure mercurique, et à titrer, au moyen de l'iodure de potassium, le chlorure mercurique non réduit par l'acide formique. Ce procédé donne des résultats trop faibles.

M. Delahaye a également essayé la méthode de Scala, qui consiste également à employer le chlorure mercurique, mais en opérant en liqueur neutre, et à peser ensuite le chlorure mercurieux formé; ce procédé n'est acceptable que pour les fortes teneurs en acide formique; d'autre part, le calomel se précipite mal; de plus, il peut subir une décomposition et donner du mercure et du bichlorure mercurique.

M. Delahaye préfère prendre du sulfate mercurique, que l'acide formique réduit en sulfate mercurieux, qui est très dense, stable, anhydre et qui se dépose facilement. 1 gr. d'acide formique exige 9gr.40 de bioxyde de mercure pour sa transformation totale et fournit un poids de 10gr.78 de sulfate mercurieux. Il est bon de savoir que le sulfate mercurieux est légèrement soluble dans l'eau (0,20 p. 100).

M. Delahaye prépare une solution de sulfate mercurique en prenant 10gr. d'oxyde jaune de mercure, qu'il introduit dans une fiole de 250 cc. avec 20 cc. d'eau chaude; il ajoute goutte à goutte SO^2H^2 jusqu'à dissolution complète de l'oxyde, en chauffant légèrement au besoin; après refroidissement, il complète 250 cc. Un excès de SO^2H^2 n'est pas nuisible. 50cc. de cette solution contiennent 2gr. d'oxyde mercurique.

Pour analyser une solution contenant un mélange d'acide formique et d'acide acétique, on en prend un volume tel qu'il renferme entre 0gr.10 et 0gr.20 d'acide formique. 0gr.20 d'acide formique exigent, pour la réduction, 1gr.88 d'oxyde mercurique.

A la prise d'essai, on ajoute donc 50cc. de solution de sulfate mercurique, soit 2gr. d'oxyde mercurique; on chauffe; il se dégage de l'acide carbonique, et un précipité blanc se forme; on chauffe pendant trois quarts d'heure (M. Delahaye s'est assuré qu'il n'y a pas de déperdition d'acide formique); après la réaction terminée, on refroidit la fiole sous un courant d'eau; on décante, et l'on verse le liquide sur un filtre taré et mouillé; on

recueille le filtratum dans une éprouvette graduée, afin d'en connaître le volume, car il y aura lieu de tenir compte de la solubilité du sulfate mercurieux (0,20 p. 100); on fait passer le précipité de sulfate mercurieux de la fiole sur le filtre au moyen d'une solution saturée de sulfate mercurieux; on lave le précipité avec cette solution, puis avec de l'eau alcoolisée à 50 p. 100; enfin, on le sèche à 110° et on le pèse; on ajoute ensuite la correction relative à la solubilité du sulfate mercurieux.

Pour que cette méthode donne de bons résultats, il faut que le volume total de la solution au sein de laquelle on effectue la réduction soit au moins de 100 cc.; avec une concentration plus grande, il se produit une cristallisation, et le résultat peut être trop élevé.

En se plaçant dans des conditions telles que la pesée du sulfate mercurieux soit environ de 1gr.8 au minimum, avec une correction de 0gr.20, celle-ci est du neuvième du poids total et par conséquent acceptable. Avec une pesée bien inférieure, la correction devient trop sensible, et la méthode perd de sa précision; c'est ainsi qu'avec une prise d'essai renfermant seulement 0gr.0639 d'acide formique, M. Delahaye a trouvé 0gr.0727.

Nouvelle réaction de la morphine. — M. DENIGÈS
(*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1910).

— La réaction que propose M. Denigès consiste à prendre dans un tube à essais 10 cc. environ de la solution morphinique (cette solution doit contenir une proportion minima de 3 centigr. de sel de morphine par litre); on ajoute à cette solution 1 cc. environ d'eau oxygénée, 1 cc. d'ammoniaque et une seule goutte d'une solution de sulfate de cuivre dont le titre varie de 1 à 4 p. 100 suivant que la solution de morphine est plus ou moins concentrée (ainsi, si cette solution renferme moins de 10 centigr. de sel de morphine par litre, on doit faire usage d'une solution cuivrique à 1 p. 100 pour avoir le maximum de sensibilité); on agite, et il se produit une coloration variant du rose au rouge suivant la richesse de la solution alcaloïdique. La coloration est instantanée avec les solutions contenant 1 gr. de morphine par litre: elle est toujours activée par l'action de la chaleur, mais elle est alors fugace et passe assez rapidement au jaune-rougeâtre.

Avec l'eau oxygénée seule, en milieu ammoniacal, une solution de morphine se colore en rose, mais la teinte qui se manifeste est plus pâle que celle obtenue en présence du sel cuivrique, qui agit, dans l'espèce, comme agent catalyseur.

La réaction ci-dessus indiquée se produit avec les solutions de morphine incolores ou à peine colorées; si le produit morphinique est insoluble dans l'eau, comme la morphine elle-même, on la solubilise avec l'acide chlorhydrique avant l'addition des réactifs.

Pour le sirop de morphine, on opère sur 10 cc., et l'on procède suivant les indications ci-dessus données, en se servant d'une solution de sulfate de cuivre à 3 ou 4 p. 100 ; on peut ainsi faire un dosage de la morphine dans le sirop en faisant des comparaisons colorimétriques avec des solutions de morphine dans le sirop de sucre traitées exactement de la même façon.

Si l'on opère sur le sel de morphine à l'état solide, on en place quelques parcelles dans une capsule de porcelaine ; on les dissout dans une gouttelette d'eau oxygénée ; après agitation, on ajoute, avec un autre agitateur, une goutte du mélange suivant :

Solution de sulfate de cuivre à 3 ou 4 p. 100.	1 cc.
Ammoniaque	5 —
Eau distillée	q. s. pour obtenir. 10 —

Il se produit ainsi une coloration rouge du mélange.

S'il s'agit d'un résidu soupçonné morphinique, ainsi que cela peut arriver dans une recherche toxicologique, on ajoute à ce résidu 1 goutte d'HCl au tiers ; on évapore à siccité à une douce chaleur ; après refroidissement, on opère comme il vient d'être dit pour le chlorhydrate de morphine en nature.

Cette réaction est négative avec la codéine et les autres éthers morphiniques ; elle semble donc liée à la présence de l'oxyhydrile phénolique de la morphine ; le phénomène qu'on observe serait analogue à celui qui se produit lorsqu'on ajoute au gaiacol de l'eau oxygénée, en présence de certains agents catalyseurs (lait, gomme arabique, etc).

Le cuivre ne semble pas pouvoir être remplacé par d'autres métaux catalyseurs, tels que le fer et le manganèse ; on pourrait donc appliquer la réaction intervertie à la recherche de traces de cuivre.

Dosage de l'aconitine. — M. RIBAUT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de novembre 1910).— M. Ribaut ayant obtenu, dans certaines circonstances, avec le procédé de dosage de l'aconitine à l'aide de l'acide silicotungstique recommandé par le Codex, des résultats ne lui ayant pas donné entière satisfaction, il s'est livré à des expériences qui lui ont permis de formuler les conclusions suivantes :

1° La composition de la combinaison d'aconitine avec l'acide silicotungstique dépend de celle du liquide en présence ; cette combinaison contient d'autant plus d'acide silicotungstique que le liquide est plus chargé soit en acide nitrique, soit en acide silicotungstique ;

2° Le silicotungstate d'aconitine est d'autant plus soluble que le liquide contient plus d' AzO^3H ou d'acide silicotungstique, ce dernier acide exerçant cependant à cet égard une influence beaucoup plus faible que le premier :

3° Dans les conditions où le Codex prescrit d'opérer, c'est-à-dire en présence d'un liquide contenant 2,3 p. 100 d'AzO³H et 0,5 p. 100 d'acide silicotungstique libre, le coefficient 0,793 donne des résultats satisfaisants ;

4° Dans la pratique courante, et dans les conditions indiquées au Codex, la correction due à la solubilité de la combinaison est tout à fait négligeable, car elle n'introduit qu'une erreur absolue de deux dixièmes de milligramme.

Nouvelle réaction colorée de l'acroléine. — M. VOISENET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} septembre 1910). — M. Voisenet a constaté que la formaldéhyde donne une coloration violette en présence d'un réactif composé d'albumine et d'HCl légèrement nitreux (1). Ce réactif de coloration permet d'identifier l'acroléine, qui est aussi un aldéhyde.

La préparation du réactif nécessite l'emploi d'HCl nitreux, qu'on obtient en ajoutant 1/10 de cc. d'une solution de nitrite de soude à 3,6 p. 100 à 200 cc. d'HCl pur et concentré (D = 1,18). D'autre part, on prépare une solution d'albumine en ajoutant un blanc d'œuf à 5 à 7 cc. d'eau distillée ; on bat énergiquement, et l'on passe avec expression sur une toile.

Pour obtenir la réaction, on prend 5 cc. de la solution à essayer, à laquelle on ajoute 1 cc. de solution albumineuse, puis 18 cc. d'HCl nitreux ; on agite ; on place le tube dans un bain-marie à 50° ; au bout de plusieurs minutes, apparaît une coloration variant avec les aldéhydes.

Avec l'acroléine, la teinte est verte pour les solutions relativement riches, c'est-à-dire contenant de 1/2000 à 1/5000 d'acroléine ; la teinte est bleu-verdâtre pour les solutions plus étendues. A l'examen spectroscopique, on observe une forte bande d'absorption dans le rouge. Les colorations ci-dessus indiquées sont assez stables et persistent pendant plusieurs jours ; elles sont détruites par les agents réducteurs et surtout par les agents oxydants.

Aucun autre aldéhyde ne donne les mêmes teintes que l'acroléine ; cette réaction constitue donc un excellent moyen de déterminer cet aldéhyde ; elle a permis à M. Voisenet de reconnaître la formation de l'acroléine dans la maladie de l'amertume des vins ou plus explicitement dans la fermentation de la glycérine sous l'action du microorganisme qui provoque cette maladie. Par voie indirecte, la même réaction peut servir à identifier les corps dont l'acroléine est le dérivé immédiat, comme l'alcool allylique et la glycérine, même lorsque ces corps sont en faibles proportions.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 43.

Dosage de la caféine dans la noix de kola. — M. DESVIGNES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1910). — M. Desvignes propose de simplifier le procédé du Codex pour le dosage de la caféine dans la noix de kola et de procéder de la façon suivante : on réduit en poudre fine la noix de kola sans laisser de résidu ; on prend 15 gr. de poudre desséchée, qu'on mélange avec 10 gr. de magnésie calcinée ; on ajoute peu à peu une quantité d'eau distillée suffisante pour obtenir un mélange semi-liquide ; on abandonne le tout à la dessiccation spontanée dans un endroit où règne une température de 20 à 25°, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange ; lorsque celui-ci est parfaitement sec, on l'introduit dans une boule à décantation munie d'un robinet ; on le tasse convenablement, et l'on verse à sa surface 30 cc. de chloroforme *sec*, le robinet étant ouvert pour permettre au liquide de descendre et d'imbiber la poudre ; on ferme le robinet lorsque le liquide a trempé toute la poudre ; après un contact de 3 à 4 heures, on ouvre le robinet, de manière à laisser s'écouler goutte à goutte et très lentement la liqueur chloroformique, qu'on recueille dans un petit ballon taré de 150 cc. ; lorsque tout le liquide, qui est à peine coloré, s'est écoulé, on verse de nouveau sur la poudre 20 cc. de chloroforme, et l'on renouvelle cette affusion jusqu'à ce qu'on ait employé 100 à 120 cc. de ce dissolvant ; on s'assure que la poudre est totalement épuisée en recueillant une goutte sur une lame de verre ; on doit continuer l'épuisement tant que la goutte laisse sur la lame de verre un résidu appréciable ; lorsque l'épuisement est terminé, on évapore la liqueur chloroformique soit à l'air libre, soit par distillation ; on dessèche à l'étuve le ballon ; après refroidissement, on le pèse ; l'augmentation de poids du ballon donne la caféine contenue dans les 15 gr. de poudre de kola ; on calcule alors facilement la quantité de caféine contenue dans 100 gr. de poudre.

La caféine ainsi obtenue est presque complètement blanche, si l'on a opéré avec des produits bien secs.

M. Desvignes a obtenu par ce procédé des résultats à peu près semblables à ceux que donnent le procédé du Codex (2 gr. 40 p. 100 par le procédé du Codex, 2 gr. 28 p. 100 par son procédé) Il est à remarquer que la caféine obtenue par le procédé du Codex est plus colorée que celle obtenue dans le procédé de M. Desvignes.

Ce procédé de dosage, avec quelques petites modifications de détail, peut s'appliquer au dosage de la caféine dans les diverses préparations à base de noix de kola.

Précipitation de l'albumine de l'urine par des corps insolubles. — M. le D^r GARCIA (*Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie* de septembre 1910). — Pour obtenir un

liquide limpide avec des urines qui filtrent troubles, même à travers les filtres les plus serrés, on a recours à divers procédés ; comme l'a recommandé le professeur Lassar Coh (de Kœnigsberg), on filtre l'urine après l'avoir agitée avec une certaine quantité de terre d'infusoires ; M. Garcia a employé le tripoli, qui donne, comme la terre d'infusoires, une urine limpide, mais il a constaté que des urines contenant 20 milligr. d'albumine avant la clarification n'en contenaient plus après filtration.

M. Garcia a renouvelé ses expériences avec deux solutions albumineuses préparées avec l'albumine d'œuf et contenant l'une 2gr.20 d'albumine par litre et l'autre 0gr.55. Or, la première de ces solutions, après traitement par le tripoli, n'accusait plus que 0gr.50 d'albumine ; la deuxième n'en contenait plus du tout.

Ces essais terminés, M. Garcia a eu recours au procédé de clarification qu'a recommandé M. Denigès et qui consiste à clarifier à l'aide du bioxyde de plomb (PbO^2) les urines destinées au dosage des albuminoïdes. Il a constaté que le bioxyde de plomb agit comme le tripoli et qu'une urine qui contenait 2gr.50 d'albumine avant le traitement par le bioxyde de plomb n'en contenait plus que 0gr.44 après clarification.

D'autres corps, tels que la pierre ponce, la silice précipitée, la litharge n'exercent pas cette action de rétention sur l'albumine (1).

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du carbone dans les alliages de fer. —

M. F. WÜST (*Métallurgie*, 1910, p. 321, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 821). — L'alliage est pulvérisé, puis mélangé avec cinq fois son poids d'un alliage contenant 3 parties d'antimoine et 1 partie d'étain. Le mélange, placé dans une nacelle, est chauffé dans un tube de porcelaine à une température de 800 à 900° dans un courant d'oxygène pur. L'alliage étain-antimoine fond, se combine au fer et produit ainsi la séparation du carbone, lequel est rapidement oxydé.

La combustion complète a lieu en 10 minutes environ, et l'acide carbonique est absorbé dans la chaux sodée.

P. T.

(1) Dans un article publié dans le *Répertoire de pharmacie* (1889, p. 434), M. Boymond avait observé le même phénomène sur les urines albumineuses clarifiées avec le talc, le charbon animal lavé, le sous-nitrate de bismuth, le carbonate de chaux, le phosphate de chaux, le carbonate de magnésie et la magnésie calcinée. C. CRINON.

Dosage du soufre dans la pyrite et dans la marcassite. — MM. E.-T. ALLEN et J. JOHNSTON (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1910, p. 196, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 692). — L'erreur due à l'oxydation partielle des sulfures de fer dans les minéraux les contenant, pendant le broyage pour l'analyse, peut-être réduite à 0,05 p. 100, lorsqu'on les écrase doucement, de manière à les faire passer au tamis de 20 mailles.

Dans le cas de produits non homogènes, qui demandent à être plus finement pulvérisés, l'erreur peut-être déterminée en lavant une portion pesée de la poudre avec de l'eau bouillie dans une atmosphère d'acide carbonique et dosant le fer dans les eaux de lavage; pour éviter toute perte de soufre, il est préférable d'employer la méthode de Carius plutôt que celle de Lunge ou de Frésenius.

Le fer est séparé par deux précipitations à l'aide du carbonate de sodium, en évitant l'emploi de sels ammoniacaux, qui déterminent des pertes en soufre.

Dans la précipitation du sulfate de baryum, l'acidité libre en HCl doit être de 2cc. d'HCl à 2 p. 100 pour un volume de 350 cc. de liquide.

Dans tous les cas, des corrections seront faites : 1^o pour la solubilité du sulfate de baryum, qui dépend de l'acidité libre et du volume de la solution.

2^o Pour l'occlusion du sulfate de sodium par le précipité; dépendant de la quantité des chlorures alcalins présente originairement.

3^o Pour une certaine quantité de SO_2H^2 libre, perdue pendant la calcination.

La somme des erreurs n'excède pas 0,20 p. 100 du soufre total.

Les auteurs ont trouvé la méthode de Hintz et Weber la meilleure de celles déjà publiées, et cependant elle donnait des résultats inférieurs de 0,5 à 0,7 p. 100 au chiffre vrai du soufre total.

P, T.

Essai des minerais sulfurés. — M. F. G. HAWLEY (*Eng. and. mining Journal*, 1910, p. 1221). — L'essai a lieu sur 0,5 *assay-ton* et environ 84 gr. de flux. On obtient ainsi un culot de plomb d'environ 22 gr. avec un minerai contenant 15 p. 100 de pyrite. Si le minerai est plus riche en sulfures, on ajoute assez de nitrate de potassium pour oxyder cet excès (environ 2 gr. de nitre pour chaque 5 p. 100 de sulfures au-dessus de 15 p. 100); s'il y a moins de 15 p. 100, on emploie de la farine ou tout autre agent réducteur. L'auteur emploie les deux flux suivants, séparément ou mélangés en proportions convenables :

Flux non réducteur. — Litharge 15, carbonate de sodium 3,5, borax 2,5, silice 0,5.

Flux réducteur. — Litharge 15, carbonate de soude 4, borax 2, farine 0,44.

P. T.

Analyse de la pyrite de fer. — H. VILSTRUP (*Chem. Zeit.*, 1910, p. 350). — Pour le dosage du soufre et du fer, l'auteur recommande la méthode de Lunge. Pour les autres éléments, on doit procéder de la manière suivante : 12 gr. 5 de pyrite, séchés et broyés finement, sont mouillés par 10 cc. d'eau et 1 cc. de SO^2H^2 concentré ; on laisse ensuite couler lentement AzO^3H jusqu'à cessation d'effervescence ; on fait bouillir jusqu'à consistance pâteuse ; on reprend par l'eau chaude ; on dilue à 250 cc., et l'on filtre sur un filtre sec ; dans le résidu, on détermine le plomb par ébullition avec la solution d'acétate d'ammonium concentré et réprécipitation à l'état de sulfate de plomb ; on sature 200 cc. du filtratum par H^2S ; on filtre les sulfures d'arsenic et de cuivre ; on sépare les deux métaux au moyen du carbonate d'ammonium ; on reprécipite, de la solution acidulée, l'arsenic par H^2S , et l'on pese à l'état de As^3S^3 ; le sulfure de cuivre est débarrassé du soufre par traitement avec une solution de sulfure de sodium, et pesé à l'état de CuO après calcination.

Le filtratum des sulfures métalliques est dilué à 500 cc. ; dans 50 cc., on précipite d'abord le fer par l'ammoniaque, puis par l'acétate d'ammonium ; des filtratum réunis on sépare d'abord le calcium et le magnésium à l'état de phosphate, puis le zinc également à l'état de phosphate par la méthode Voigt.

Lorsque le minerai contient du nickel et du cobalt, le zinc doit être séparé par l'hydrogène sulfuré en solution acétique avant d'être précipité à l'état de phosphate.

E. S.

Dosage du soufre total dans les pyrites, les résidus et les sulfates. — M. ZEHETMAYER (Laboratoire de l'usine F. Curtius Duisburg) (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1910, p. 1359). — Les méthodes actuelles sont toutes basées sur l'oxydation et sur le dosage de SO^2H^2 formé. Les perfectionnements apportés aux méthodes classiques de Lunge et de J. Watson ont amélioré la technique de ces dosages, mais ils demandent encore un temps assez long et des manipulations nombreuses. L'auteur a cherché à rendre les dosages plus rapides en transformant le soufre en H^2S facile à évaluer par volumétrie ; on ramène le bisulfure de fer, les sulfates et le soufre libre, par simple chauffage avec la poudre de fer, à l'état de monosulfure de fer facilement attaquable. La réaction est également applicable au dosage du soufre dans le cinabre, la pyrite de cuivre, la blende et probablement le charbon, le caoutchouc, etc.

On prend 0gr.50 de substance finement pulvérisée, qu'on introduit, avec les précautions d'usage, dans un tube fermé de 60 à 70 millim. de longueur et 7 à 8 millim. de diamètre ; on ajoute une quantité égale ou double de fer réduit exempt de soufre ; on mélange au moyen d'un fil de platine recourbé qu'on tourne rapidement, et l'on recouvre encore d'une petite quantité de poudre de fer ; avec un fil de platine droit, on perce une cheminée dans le mélange le long de la paroi de verre, et l'on chauffe pendant un petit moment au rouge faible ; on jette le mélange encore chaud, mais non rouge, dans une fiole de 200 cc. contenant 20 à 30 cc. d'eau, pour le diviser ; on se sert de la fiole comme d'appareil à déplacement en y adaptant un bouchon portant un tube à entonnoir et un appareil à rétrogradation pour retenir les gouttelettes entraînées ; ce dernier est relié à un réfrigérant, et le tube de condensation plonge dans la lessive de potasse diluée.

On introduit par l'entonnoir 20 cc. d'HCl concentré ; après apaisement du dégagement gazeux, on chauffe pour chasser complètement H₂S ; on vérifie la fin de la distillation au moyen de papier de plomb ; au distillatum ou à une partie aliquote, on ajoute un excès de liqueur d'iode N/10, et l'on titre en retour par l'hyposulfite de sodium. 1 cc. de liqueur d'iode correspond à 0gr.0016 de soufre.

L'auteur cite quelques chiffres comparatifs :

Résidus de pyrite :

- a* { Nouvelle méthode 4,51 à 4,61 ; moyenne 4,56.
} Méthode Lunge, 4,54 à 4,79 ; moyenne 4,63.
b { Nouvelle méthode, 4,90 à 5,06 ; moyenne 4,98.
} Méthode Lunge, 4,75 à 4,93 ; moyenne 4,83.

Pyrites Rio-Tinto :

Nouvelle méthode, 49,08 à 49,28

Méthode Lunge, 49,10 à 49,24.

Pyrites Foldal :

Nouvelle méthode, 44,68 à 45,05.

Méthode Lunge, 44,73 à 44,99.

Sulfate ferreux pur :

Titre théorique, 11,51 p. 100 de soufre.

Nouvelle méthode, 11,44 à 11,55 ; moyenne 11,50.

Méthode Lunge, 11,39 à 11,54 ; moyenne 11,48.

Cette méthode peut être intéressante pour les laboratoires industriels où l'on exécute des dosages de soufre en séries.

E. S.

Essai des minéraux d'étain — M. J. GRAY (*J. Chem. Met. and min. Soc. S. Africa*, 1910, p. 312, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 699). — L'auteur passe brièvement en revue onze méthodes différentes et considère que la fusion au peroxyde de sodium et le titrage avec une solution d'iode titrée constituent le procédé le plus satisfaisant.

Une série d'essais a été exécutée par cette méthode, en additionnant successivement de quantités variables d'arsenic, d'antimoine, de tungstène et de molybdène (jusqu'à 30 p. 100), de bismuth (jusqu'à 20 p. 100), de titane (jusqu'à 10 p. 100), sans pour cela altérer l'exactitude des résultats obtenus.

P. T.

Séparation des métaux du groupe de l'étain. — M. R.-M. CAVEN (*Chem. Soc. Proceed.*, 1910, p. 176). — Les sulfures mélangés sont précipités de leur solution alcaline, filtrés, lavés et traités par HCl concentré; le sulfure d'arsenic est filtré, lavé et caractérisé après dissolution dans le carbonate d'ammonium. Au filtratum, exempt d'hydrogène sulfuré et contenant les chlorures stanneux et antimonieux, on ajoute de la potasse jusqu'à redissolution des hydrates précipités; on additionne d'eau de brome jusqu'à coloration jaune; l'antimonite est transformé en antimoniate de potasse; on ajoute du chlorure d'ammonium en cristaux, qui détermine un dégagement d'azote par suite de la présence d'hypobromite; l'hydrate stannique se sépare et, après ébullition, est filtré; le filtratum contient seulement l'antimoine, qui est reprecipité, après acidulation, sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

P. T.

Analyse des alliages d'étain. — M. F. KIETREIBER (*Oesterr. chem. Zeit.*, 1910, p. 146, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 824). — On traite 1 gr. de l'alliage par 10 à 15 cc. d' AzO^3H concentré, et l'on chauffe au bain de sable jusqu'à attaque complète; on transvase avec aussi peu d'eau que possible dans une capsule de porcelaine de taille moyenne, puis on évapore à siccité au bain-marie; on ajoute 25 gr. de sulfure de sodium cristallisé; on couvre la capsule, et l'on chauffe pendant 15 minutes en agitant fréquemment, sur une plaque d'amiante, jusqu'à commencement d'ébullition; on ajoute de l'eau chaude; on agite, puis, après repos, on filtre; on sépare ainsi l'étain, l'antimoine et l'arsenic du cuivre, du plomb, etc.; le résidu restant sur le filtre est lavé avec de l'eau chaude contenant du sulfure de sodium; puis les sulfures insolubles, bien lavés, sont traités par AzO^3H et évaporés avec SO^4H^2 pour séparer le plomb; le filtratum du sulfate de plomb est précipité par H^2S ; le fer, le zinc, etc. sont déterminés dans le filtratum du sulfure de cuivre.

Dans la solution des sulfures solubles, on ajoute avec précaution la moitié de son volume d'HCl concentré, puis on laisse reposer dans un endroit chaud pendant quelque temps; le sulfure d'étain se dissout avec un peu d'antimoine; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à complet refroidissement; on met le tout dans un endroit chaud jusqu'à disparition de

l'odeur du gaz sulfhydrique; on filtre sur un filtre humecté par HCl; le précipité (tout l'antimoine et l'arsenic avec un petit peu d'étain) est dissous dans le brome et HCl et dilué avec deux fois son volume d'eau, en ramenant à la même acidité que précédemment. puis on précipite de nouveau par l'hydrogène sulfuré,

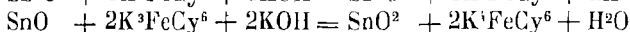
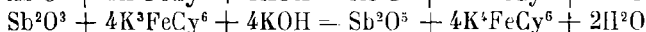
L'antimoine peut alors être déterminé, soit gravimétriquement, soit par la méthode de Kessler: dissolution par HCl à douce température, élimination de l'excès d'hydrogène sulfuré par addition d'une quantité suffisante de solution chlorhydrique de bichlorure de mercure pour former un chlorosulfure, et titrage de l'antimoine par le permanganate de potassium.

Le filtratum contenant l'étain est rendu ammoniacal, puis acidulé par l'acide acétique et précipité par l'hydrogène sulfuré, puis le sulfure est converti en acide stannique par AzO^3H et calciné.

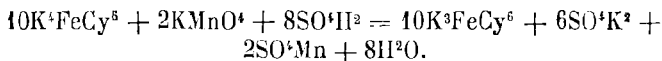
P. T.

Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain.

M. H. E. PALMER (*Amer. Journ. of Science*, 1910, p. 399). — L'auteur utilise les réactions suivantes :



Dans chaque cas, le ferrocyanure résultant est oxydé par le permanganate de potassium.



Arsenic. — La solution contenant l'arsenic à l'état d'acide arsénieux est traitée par un excès de ferrocyanure de potassium pur (au moins cinq fois plus que la quantité nécessaire pour oxyder l'arsenic) et environ 25 cc. de solution de potasse à 20 p. 100, le volume total étant inférieur à 100 cc. Après un repos de quelques minutes, le liquide est traité par environ 10 gr. de sulfate d'ammonium et 100 cc. de liqueur magnésienne. L'arséniate ammoniaco-magnésien est filtré; le filtratum et les eaux de lavage sont fortement acidifiés par SO^4H^2 dilué, puis on titre au moyen du permanganate de potassium.

Antimoine. — L'antimoine est déterminé de la même manière, sauf qu'il n'est pas nécessaire d'enlever l'antimoine avant le titrage.

Etain. — On attaque le métal avec HCl concentré froid, et l'on maintient dans une atmosphère d'hydrogène pour éviter toute oxydation du chlorure stanneux. Ce dernier est oxydé avec au moins cinq fois le poids nécessaire de ferricyanure de potassium, lequel a été préalablement mélangé avec la solution de potasse; on ajoute environ 10 gr. de sulfate d'ammoniaque, puis on chauffe

à 50-60°; on filtre; on lave avec une solution de sulfate d'ammonium à 10 p. 100, puis le filtratum, fortement acidifié par SO^2H^2 , est titré au moyen du permanganate de potassium.

Les erreurs sont inférieures à — 0gr.0006 et + 0gr.0009.

P. T.

Préparation du noir de platine. — M. MAX DERMOTT (*Journal of american chemical Society*, 1910, p. 336). — Pour préparer le noir de platine, l'auteur plonge des feuilles en aluminium dans une solution aqueuse d'acide chloroplatinique : la réaction se produit avec un fort dégagement de chaleur; on dissout l'excès d'aluminium par HCl concentré; la solution présente une couleur noirâtre, ayant l'apparence d'une solution colloïdale concentrée de platine; on la chauffe au bain de vapeur, et le noir de platine se dépose au fond du liquide, dont la couleur est jaune ou verdâtre; on décante; on chauffe à deux reprises le noir de platine avec HCl concentré; on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent; après avoir séparé le noir de platine, on le sèche dans le vide en présence de SO^2H^2 . Il possède alors une belle couleur noire et se trouve à l'état de poudre impalpable; son pouvoir catalytique est considérable; il renferme 96,5 p. 100 de platine pur. Ce noir de platine se distingue de celui préparé à l'aide du zinc, en ce qu'il ne change pas de couleur lorsqu'on le chauffe au rouge, tandis que le noir préparé au moyen du zinc devient gris et spongieux.

Six métaux nouveaux. — M. le Dr AUER de WELSBACH (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, p. 480). — Dans une conférence faite à la réunion générale des chimistes allemands, le professeur Muthmann a informé l'Assemblée que le Dr Auer de Welsbach est parvenu à séparer le terbium et le thalium en deux éléments, le dyprosium et le gadolinium en trois éléments distincts. Le nombre des éléments appartenant au groupe des terres rares est donc passé de 16 à 22.

A. B.

Dosage volumétrique du manganèse dans l'eau. — M. A. RODENBURG (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 637). — On fait bouillir pendant quelques minutes 50 cc. d'eau avec 5 cc. d' AzO^3H à 50 p. 100; on ajoute alors un léger excès d'azotate d'argent et 10 cc. de solution à 10 p. 100 de persulfate d'ammonium; on chauffe à l'ébullition; 25 milligr. de Mn^2O^1 donnent, dans ces conditions, une coloration rose. Pour doser, on dilue la solution rose à 100 cc., et on la compare colorimétriquement avec une solution de sulfate de manganèse et d'ammonium à 22 milligr. de Mn^2O^1 par litre, qu'on traite comme la solution à titrer.

A. D.

Dosage des combinaisons azotées dans l'acide sulfurique. — M. K. LEO (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 1218 ; d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 124). — L'auteur a remplacé l'agitation de SO^4H^2 avec le mercure, telle qu'elle est indiquée par Lunge, par un dispositif breveté permettant d'opérer au repos ; le mercure est injecté dans SO^4H^2 ; on se sert d'une fiole ronde, prolongée par une partie cylindrique qui communique par la partie inférieure avec les deux tubes ordinaires du volumétre (1). On remplit le vase de décomposition avec du mercure pour pouvoir introduire SO^4H^2 sans entraînement d'air. Après avoir fait un vide partiel dans le flacon, on y fait rentrer du mercure par un robinet à trois voies, et l'on renouvelle l'opération aussi longtemps qu'il est nécessaire pour avoir une réaction complète ; le bioxyde d'azote est ensuite envoyé dans le mesureur, tandis que SO^4H^2 peut être refoulé dans l'entonnoir de remplissage par un robinet à trois voies qui se trouve à la partie supérieure du flacon de décomposition.

La manipulation est très simple, et nous avons pensé que cet appareil méritait d'être signalé à tous ceux qui ont pratiqué le volumétre de Lunge et qui connaissent les désagréments fréquents qu'on éprouve pendant l'agitation du tube de décomposition si alourdi par le mercure.

E. S.

Nouveau réactif de l'acide cyanhydrique. — M. J. MOIR (*Chem. Soc. Proc.*, 1910, p. 115, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1910, p. 723). — L'auteur, après avoir constaté que l'essai à la teinture de gaïac n'est pas toujours satisfaisant et que l'essai cuivre-phénolphtaléine est quelquefois inapplicable, a découvert un réactif permettant de déceler 1 partie d'acide cyanhydrique dans 5.000.000 de parties d'eau.

Le réactif est obtenu en ajoutant de petites quantités d'acétate de cuivre et d'acide acétique à une solution chaude d'hydrocœrulignone (tétramétoxydiphénol) dans une grande quantité d'eau, laissant digérer à 50° pendant quelques heures et filtrant.

La solution à essayer est rendue faiblement acide par l'acide acétique (s'il y a un acide fort, on ajoute de l'acétate de soude), puis est traitée par un quart de son volume du réactif.

Dans les solutions contenant plus de 1/100.000 d'HCy, il se forme immédiatement un précipité cristallin rouge à éclat pourpré de cœrulignone ; avec les solutions faibles, on obtient une coloration rouge brique. Les substances oxydantes doivent être absentes, mais on peut les éviter en pratiquant l'essai au papier sur la vapeur, comme dans la recherche à l'aide du gaïac. Une réaction semblable est donnée par les autres diphénols tétra-substitués et par la benzidine et ses dérivés. La benzidine donne

(1) L'appareil est construit par la maison Robert Müller, à Essen Ruhr.

une teinte indigo, la dianisidine une coloration bleu-verdâtre et la tolidine une teinte verte.

P. T.

Le bleu de méthylène comme indicateur dans les analyses iodométriques.— M. SINNATT (*The Analyst*, 1910, p. 309). — L'auteur a constaté que l'iodure de potassium donne, au contact du bleu de méthylène, un précipité formé par une combinaison iodée de la matière colorante ; si l'on opère en présence d'une solution aqueuse de bleu de méthylène étendue (0gr.5 par litre), on observe d'abord un virage de la couleur, qui passe du bleu au vert-jaunâtre, puis au brun-jaunâtre, et ces changements de couleur sont très nets. Il suffit de prendre 1 cc. de solution de bleu de méthylène pour 50 cc. de solution iodurée. D'après l'auteur, la réaction est très sensible, car il suffit de 0cc.15 à 0cc.25 de solution centinormale d'iodure de potassium pour produire un changement de coloration dans 10 cc. de solution de bleu de méthylène à 0gr.05 par litre.

La solution de bleu de méthylène peut remplacer l'eau amidonnée pour les dosages iodométriques.

Titrage direct du cobalt et du nickel.— MM. T. RUPP et T. PFENNIG (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1910, p. 1425). — On dose le cobalt en ajoutant, à un volume déterminé de solution de cyanure de potassium, la solution de sel de cobalt à titrer jusqu'à apparition d'un trouble persistant ; au moment où l'on a dépassé la combinaison saline complexe, il se précipite du cyanure de cobalt brun, possédant un pouvoir épaississant extrêmement puissant ; la fin de la réaction est ainsi très nettement indiquée. On opère sur 5 à 25 cc. de liqueur de cyanure de potassium N/2, auxquels on ajoute, sans aucune dilution, et en agitant la solution à titrer contenant 0,20 à 0,75 p. 100 de Co à l'état de sulfate ou de sulfate ammoniacal et non acide. $1 \text{ Co} = 5 \text{ KCaz}$.

On peut de la même manière titrer directement le nickel. Avec un excès de nickel, il se produit aussi un trouble brun qui indique la fin de la réaction ; on a encore plus de netteté si la solution de cyanure de potassium a été additionnée, avant le titrage, de 5 à 20 gouttes d'ammoniaque à 10 p. 100. Les solutions de nickel doivent contenir de 0,4 à 1,0 p. 100 de Ni et être exemptes d'acide. On peut aussi titrer un volume déterminé de solution de nickel avec le cyanure en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Il se produit une coloration rouge vif lorsque le cyanure de nickel qui précipite d'abord, est transformé en sel complexe et qu'il y a une trace de cyanure de potassium en excès. — Ce moment, la solution est redevenue limpide ; 1 cc. de KCaz = N/2 = 0,0073375 de Ni. On peut aussi additionner la solution neutre de nickel d'un excès de solution de cyanure, et, dans la liqueur

limpide, titrer l'excès de cyanure avec le méthylorange comme indicateur et HCl ou $\text{SO}^3\text{H}^2 \text{N}/2$. 1 cc. d'acide $\text{N}/2 = 0,0073375$ de de Ni ; ces deux derniers modes de dosage ne sont pas applicables au cobalt.

E. S.

Emploi du trichlorure d'éthylène en analyse chimique. — M. L. GOWING-SCOPES (*The Analyst*, 1910, p. 238). — Les dérivés chlorés de l'éthane et de l'éthylène sont l'objet d'une fabrication industrielle importante, et l'on trouve actuellement sur le marché, à des prix qui peuvent rivaliser avec ceux de l'éther, de la benzine, etc., les produits suivants :

	Densité	Point d'ébullition
Tétrachlorure d'éthane ($\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$)	4,6	147°
Pentachlorure d'éthane (C^2HCl^5)	4,7	159°
Dichlorure d'éthylène ($\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$)	1,25	55°
Trichlorure d'éthylène (C^2HCl^3)	1,47	88°
Perchlorure d'éthylène (C^2Cl^4)	1,62	121°

Ces composés sont des liquides incolores, non miscibles à l'eau, non inflammables et non explosibles. Deux d'entre eux, le dichlorure et le trichlorure d'éthylène, possèdent un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau, et, pour cette raison, peuvent être employés comme réactifs de laboratoire. Le premier est plus volatil, mais, comme il ne peut être obtenu pur en grande quantité, on doit lui préférer le trichlorure d'éthylène, qui est connu commercialement sous le nom de *Westrosol* et dont voici les propriétés.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le trichlorure d'éthylène se présente sous l'aspect d'un liquide mobile, d'une odeur éthérée rappelant celle du chloroforme.

	$\frac{V_t}{V_0}$	
Densité à 0°	1,4996	1,0000
— 15°	1,4762	1,0158
— 30°	1,4514	1,0331
— 45°	1,4262	1,0515
— 59°5	1,3997	1,0714

Ce tableau montre que le trichlorure d'éthylène se dilate rapidement avec la température et qu'il s'évapore facilement. Ce produit bout à 87°5-88° et possède un indice de réfraction à la lumière monochromatique du sodium à 19°8 $\text{N}_D = 1,4777$.

Il n'est pas inflammable.

PURIFICATION. — Le produit du commerce a été agité avec une solution neutre et concentrée de nitrate d'argent pour enlever le chlore et HCl ; après lavage à l'eau, le liquide a été mis en con-

tact pendant plusieurs heures avec des petits fragments de chaux vive ; enfin, on a distillé, en rejetant les portions qui distillaient au-dessus de 90° ; le distillat a été traité par du chlorure de calcium fraîchement fondu, mélangé avec un peu de carbonate de potassium, et, après quelque temps de contact, le liquide a été filtré et distillé en présence de l'anhydride phosphorique.

Le distillat obtenu, conservé dans l'obscurité en présence du carbonate de potassium récemment fondu, constitue le produit pur, qu'il suffit de filtrer avant de l'employer. Si l'on n'exige pas un produit parfaitement pur, il suffit de traiter le produit commercial par SO_2H^2 , de séparer celui-ci après repos du mélange, et de distiller le trichlorure d'éthylène en présence de la soude caustique grossièrement pulvérisée. Comme ce composé attaque les bouchons de liège, il est nécessaire que tous les raccords de l'appareil à distillation soient rodés, et, dans le cas où l'on emploierait des bouchons de liège, il est à recommander de les entourer d'une feuille mince d'étain (1).

PROPRIÉTÉS DISSOLVANTES. — *Composés inorganiques.* — Les substances suivantes sont solubles dans le trichlorure d'éthylène : l'ammoniaque, H_2S , le chlore, le brome, l'iode, le soufre, l'acide nitreux.

Le sodium et le potassium attaquent légèrement le trichlorure d'éthylène.

Composés organiques. — *Hydrocarbures.* — L'auteur a examiné onze hydrocarbures ; tous sont solubles, qu'ils soient aromatiques ou aliphatiques.

Huit composés haloïdiques dérivés des hydrocarbures ont été examinés et tous étaient solubles.

Acides. — Dix acides gras sont solubles, ainsi que les acides sébacique, benzoïque, salicylique et cinnamique ; l'acide lactique est modérément soluble ; les acides oxalique, malonique, succinique, malique, tartrique, citrique, mucique, gallique, tannique et méconique sont insolubles.

Alcools. — Douze ont été examinés, et tous sont solubles, à l'exception de la glycérine, qui est très légèrement soluble, et la mannite, qui est insoluble.

Phénols. — Les phénols monohydriques sont solubles, même le paraméthylaminophénol (métol), tandis que les phénols dihydriques sont insolubles.

Ethers. — Le β -naphtylméthyl, le gäïacol et l'eugénol sont solubles.

Aldéhydes. — La formaldéhyde, l'acétaldéhyde, la paraldéhyde, l'hydrate de chloral, la benzaldéhyde, l'aldéhyde cinnamique.

(1) Au moment où l'auteur rédigeait cette note, il a trouvé des produits commerciaux qui étaient d'une qualité beaucoup plus pure que ceux qu'il avait en sa possession, lesquels n'exigeaient plus qu'une simple purification.

la salicyaldéhyde, l'anisaldéhyde, la vanilline, la purpuraldéhyde, le butylchloral, la paradiméthylaminobenzaldéhyde sont solubles.

Acétones. — L'acétone ordinaire, le camphre, l'alizarine sont solubles. Le trioxyméthylène est insoluble.

Tous les éthers sels et les glycérides sont solubles. Les *carbohydrates*, les *glucosides* et les *matières protéiques* sont insolubles. Seize bases examinées étaient solubles, mais leurs sels étaient insolubles.

Huit composés nitrés ont été trouvés solubles.

L'acétamide, l'oxamide, la benzamide, l'asparagine, la glycine, la phénacétine, la caféine et la théobromine sont solubles ; par contre, les acides urique et hippurique, la thio-urée, l'urée, la créatine et l'urate d'ammoniaque ne se dissolvent pas.

L'acétanilide et ses dérivés bromés, le sulfonal et la saccharine sont solubles.

Des matières colorantes, le carmin d'indigo, le bleu de méthyle, la nigrosine sont insolubles, tandis que la chrysoïdine, le bleu de Nicholson, le vert malachite, les méthylorange, l'aniline et la rosaniline sont solubles.

La gomme arabique, le jalap sont insolubles, tandis que la gomme ammoniacque, le copal, la myrrhe, le benjoin de Siam et de Sumatra, l'asa fœtida, le caoutchouc et la chlorophylle se dissolvent.

Le trichlorure d'éthylène peut être utilisé pour l'extraction des alcaloïdes ; la narcotine est extraite soit d'une solution acide, soit d'une solution alcaline, tandis que la morphine ne peut s'extraire dans aucun des deux cas. Les alcaloïdes, comme l'atropine, la cocaïne, la quinine, la cinchonine, la strychnine, la brucine, la vératrine, la pilocarpine et l'aconitine peuvent être extraites d'une solution alcaline, mais non d'une solution acide.

Les acides contenant deux ou plusieurs groupes carboxyle sont insolubles dans le trichlorure d'éthylène, tandis que les acides monocarboxyliques sont solubles. La présence d'un groupe hydroxyle dans un acide rend celui-ci difficilement soluble et deux ou plusieurs groupes le rendent insoluble. Sur les acides examinés, six contenaient deux ou plusieurs groupes carboxyle et étaient insolubles, comme les acides oxalique, malonique, succinique, malique, tartrique et citrique ; deux contenaient un groupe hydroxyle et carboxyle, comme les acides lactique et salicylique, et étaient peu solubles, tandis que les acides gallique et tannique, qui contiennent deux ou plusieurs groupes hydroxyle, sont insolubles. L'acide phtalique fait exception à cette règle, car il est soluble seulement dans la proportion de 0gr.20 pour 100 cc. de liquide, et ce fait est dû fort probablement à la présence d'anhydride.

Parmi les autres composés, la présence dans ceux-ci de deux

ou plusieurs hydroxyle rendent le composé peu soluble ou insoluble, comme il vient d'être dit plus haut. Des composés étudiés dans le groupe des alcools, le glycérol, qui contient 3 groupes hydroxyle, et la mannite, qui en renferme 6, sont insolubles.

Dans le groupe du phénol, la pyrocatechine, la résorcine, l'hydroquinone, le pyrogallol et la phloroglucine sont insolubles. La saligénine, qui est à la fois alcool et phénol, est légèrement soluble.

Les carbohydrates (hydroxyaldéhydes et hydroxyacétones) sont tous insolubles. La glucosazone est légèrement soluble. L'insolubilité des glucosides (amygdaline et salicine) est intéressante, ainsi que le peu de solubilité de l'alizarine et de la phé-nolphthaléine, lesquelles contiennent 2 groupes hydroxyle.

Parmi les composés inorganiques, on doit signaler la solubilité de l'acide nitreux, qui se dissout rapidement en donnant un liquide vert, lequel paraît bien se conserver pendant quelque temps. Cette solution pourrait être utilisée pour la diazotation lorsque la présence de l'eau est nuisible.

L'eau ne se dissout que très peu dans le trichlorure d'éthylène.

Ce composé peut être employé pour le dosage des matières grasses. Après de nombreux essais, l'auteur lui reconnaît de nombreux avantages sur l'éther ordinaire, entre autres sa non-inflammabilité, ce qui permet de le chauffer directement sur une flamme sans avoir besoin d'un bain-marie. Son point d'ébullition élevé (87°5) peut cependant présenter un inconvénient dans quelques cas.

L'auteur a appliqué ce produit au dosage de la matière grasse dans le lait desséché ou dans les substances alimentaires contenant du lait desséché et de l'extrait de malt.

On prend 0gr.500 de lait desséché, qu'on pèse dans une petite capsule et qu'on chauffe à l'étuve à eau jusqu'à poids constant; on mélange le résidu avec du sable bien purifié et lavé au préalable avec du trichlorure d'éthylène; ce mélange doit être fait soigneusement dans un mortier, lavé au trichlorure d'éthylène et séché; le mélange de lait et de sable est placé dans la cartouche d'un extracteur de Soxhlet, puis on extrait pendant trois heures, la fiole étant chauffée sur une petite flamme et le fond simplement garanti par une toile métallique. L'extraction terminée, on sèche la fiole jusqu'à poids constant, en ayant soin d'insuffler de temps en temps à l'intérieur un courant d'air peu rapide, de façon à chasser les vapeurs lourdes du dissolvant; on pèse. La matière grasse est redissoute dans la fiole avec de l'éther de pétrole; il reste quelque peu d'un insoluble qu'on laisse déposer; on décante l'éther; la fiole et son contenu sont séchés et pesés; la différence entre les deux pesées donne la proportion de matière grasse. Il faut, pour cette extraction, employer du trichlorure d'éthylène

purifié, et l'exactitude du dosage dépend surtout de l'absence totale d'humidité.

Propriétés chimiques. — Le tableau ci-dessous donne les réactions caractéristiques du trichlorure d'éthylène comparative-ment avec celles du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

TRICHLORURE D'ÉTHYLÈNE	CHLOROFORME	TÉTRACHLORURE DE CARBONE
<i>Ne doit pas donner</i> la réaction de l'isocyanure.	<i>Donne</i> la réaction de l'isocyanure.	<i>Donne</i> la réaction de l'isocyanure.
<i>Ne doit pas réduire</i> la liqueur de Fehling.	<i>Réduit</i> la liqueur de Fehling.	<i>Réduit</i> la liqueur de Fehling.
Se décompose en carbone, chlore, acide chlorhydrique, etc. lorsqu'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge.	Se décompose en chlore et acide chlorhydrique lorsqu'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge.	
Se décompose faiblement à la lumière solaire.	Se décompose à la lumière solaire.	Ne se décompose pas à la lumière solaire.
Est pratiquement inattaqué par la potasse caustique.	Est décomposé par la potasse caustique.	Est décomposé par la potasse caustique.

Le trichlorure d'éthylène absorbe de grandes quantités de brome sous l'action de la lumière solaire, en donnant un liquide lourd, incolore, qui, lorsqu'on le distille, se décompose immédiatement avec mise en liberté de brome. Il est lentement attaqué par SO_2H^2 et HCl bouillant; AzO^3H l'attaque avec violence.

Si la vapeur de trichlorure d'éthylène passe dans un tube chauffé au rouge, il se produit du charbon, du chlore et HCl , tandis qu'il se condense un liquide acide, noir, fumant; dans les parties froides du tube, il se produit quelques cristaux aiguillés, transparents.

Propriétés physiologiques. — La vapeur de trichlorure d'éthylène, lorsqu'elle est inhalée en petite quantité, diluée avec de l'air, donne des migraines à quelques personnes, tandis que d'autres ne sont pas incommodées. Inhalée en grande proportion, elle détermine des symptômes semblables à ceux produits par les

anesthésiques. Elle a une saveur brûlante, irrite la gorge et produit une violente toux.

Conclusions. — 1° Le trichlorure d'éthylène est un liquide incolore, aisément volatil, et un bon agent d'extraction ;

2° Il dissout tous les composés organiques qui ne contiennent pas plus de deux ou plusieurs groupes carboxyle ou hydroxyle, ainsi que beaucoup de substances inorganiques ;

3° Il peut être employé avec succès pour le dosage des matières grasses, spécialement dans les laits desséchés ;

4° Comme dissolvant, il paraît offrir quelques avantages sur ceux employés communément, particulièrement à cause de sa non-inflammabilité. Comme c'est un composé non saturé, il peut être employé avec les agents oxydants ; ses propriétés dissolvantes ressemblent à celles du chloroforme et du tétrachlorure de carbone, mais il résiste mieux à l'action des alcalis.

H. C.

Dosage de l'acide citrique. — M. P. VEIJER (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 417). — Distiller la solution d'acide citrique avec SO_2H^2 dilué et une solution de permanganate de potasse à 3 p. 100. L'acide carbonique dégagé est reçu dans une solution titrée de baryte, et l'excès de baryte est dosé avec HCl . Une molécule d'acide citrique donne trois molécules d'acide carbonique et une molécule d'acétone.

A. D.

Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique. — MM. ENGELHARDT et JONES (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 299). — A 1 cc. de l'alcool à essayer, ajouter 8 décigr. de persulfate d'ammonium, 3 cc. de SO_2H^2 dilué (1 p. 5), et une quantité d'eau suffisante pour obtenir 20 cc. ; distiller d'abord 4 cc., qui seront rejetés, puis 6 cc., dans lesquels on ajoutera quelques gouttes d'une solution de chlorhydrate de morphine à 0,5 p. 100. Ce mélange étant versé avec précaution sur SO_2H^2 pur, on observe une zone violette au point de contact des deux liquides si l'alcool renfermait plus de 0,5 p. 100 d'alcool méthylique.

A. D.

Essai de la glycérine. — M. T. M. STARKIE (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 277). — La description des réactions de pureté de la glycérine étant assez vague, il y a lieu de préciser le mode opératoire.

Pour la densité, le coefficient de correction est de 0,00061 par degré de 15 à 25°. Le résidu charbonneux ne doit pas dépasser 0,01 p. 100 et les cendres 0,007 p. 100. Les chlorures doivent être inférieurs à 0,001 p. 100 en chlorure de sodium, et l'acidité

à 0,02 p. 100 en soude hydratée. Le dosage de l'arsenic par le procédé Gutzeit doit donner moins de 1/100 000.

Pour l'essai à l'azotate d'argent, opérer de la façon suivante : mélanger 2 cc. de glycérine avec 10 cc. d'eau et 5 cc. de nitrate d'argent N/10 ; au bout de dix minutes dans l'obscurité, on doit observer une coloration à peine rose ou grise,

A. D.

Salicylate de sodium. — M. C. A. HILL (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 730). — En abaissant à zéro la température d'une solution de salicylate de sodium dans son poids d'eau, on obtient une cristallisation en masse. La cristallisation s'effectue mieux dans une solution faite à froid que dans une solution chauffée ultérieurement.

Les cristaux obtenus ont pour formule $C^7H^5O^3Na, 6H^2O$.

Le sel employé dans l'expérience renfermait 0,14 p. 100 d'eau ; la formule du sel du commerce serait donc $C^7H^5O^3Na$ et non $C^7H^5O^3Na, H^2O$ comme l'indique le Codex.

A. D.

Alcool absolu. — M. J. G. M'INSTOSII (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 71). — Le fait signalé par Squibb que, lorsque l'alcool est distillé à travers une colonne de chaux vive, il peut marquer moins de 0 à l'alcoomètre (ou plus exactement plus de 100°), tient à la formation d'une petite quantité d'éther. Le degré alcoolique ne suffit donc pas pour démontrer que l'alcool est absolu.

A. D.

Procédé rapide pour le dosage de l'eau dans le pétrole. — MM. R. W. ROBERTS et A. FRASER (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 197, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 1144). — La méthode repose sur le mélange d'une quantité pesée de pétrole avec du carbure de calcium et sur la détermination du volume d'acétylène dégagé. Avec l'appareil construit par l'auteur et l'observation des instructions qui l'accompagnent, un dosage n'exige que 15 à 20 minutes.

E. S.

Fromages artificiels. — M. A. VERDA (*Journal suisse de pharmacie* du 24 septembre 1910). — On fabrique en Italie, pour les importer en Suisse, des fromages préparés avec du lait écrémé, dans lesquels la matière grasse est remplacée par l'oléo-margarine. On donne généralement à ces fromages la forme et la couleur jaune du parmesan. Les fromages ainsi préparés ont une odeur et une saveur spéciales, qui les rendent assez facilement reconnaissables ; néanmoins, les autorités suisses se préoccupent

de défendre l'industrie fromagère de leur pays, et MM. Schaffer et von Fellenberg, attachés au laboratoire de chimie du service sanitaire fédéral, ont cherché le moyen de reconnaître rapidement à la douane les fromages artificiels.

Il faut, d'abord, extraire la matière grasse; pour cela, on peut recourir à plusieurs méthodes; on peut prendre 100 gr. de fromage râpé, qu'on chauffe au bain-marie avec 350 gr. d'HCl ($D = 1,4$) jusqu'à dissolution de la matière albuminoïde; la graisse surnage, et on la sépare à l'aide de l'éther.

On peut encore pratiquer l'extraction de la matière grasse à l'aide de l'éther, mais en opérant sur le fromage desséché.

Un autre procédé consiste à faire l'extraction à l'aide de l'éther de pétrole.

MM. Schaffer et Fellenberg préfèrent une méthode consistant à mêler 180 gr. de fromage râpé avec 50 gr. de chlorure de calcium finement granulé et à traiter le mélange par 200 cc. d'éther dans un percolateur; on place cet appareil sur un bain-marie préalablement chauffé à l'ébullition; on verse ensuite de l'éther, après avoir éteint la flamme; lorsque tout l'éther s'est écoulé, on l'évapore; on rallume le feu pour chasser les dernières traces d'éther.

Lorsqu'on a séparé la matière grasse, on détermine l'indice de réfraction, l'indice de saponification et l'indice de Reichert-Meissl. L'indice d'iode ne donne pas d'indications utiles.

L'indice de réfraction est, en général, plus élevé que n'est l'indice de réfraction du beurre; quelquefois, mais très rarement, il est extrêmement bas. On peut considérer comme suspect un fromage pour lequel l'indice de réfraction de la matière grasse est supérieur à 45.

L'indice de Reichert-Meissl est celui qui donne les résultats les plus probants, vu la grande différence qui existe entre la quantité d'acides volatils contenus dans le beurre et celle des graisses telles que la margarine, le suif, etc.

L'indice de saponification donne aussi d'utiles renseignements.

Carbonate de chaux pur. — M. KLEINSTUECK (*Drug-gist circular*, 1910, p. 168). — Pour obtenir ce sel exempt de soudé et d'ammoniaque, il faut précipiter la solution de chlorure de calcium chaude par un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque et laver le précipité à l'eau chaude par décantation, jusqu'à cessation de réaction au réactif de Nessler; on fait bouillir le précipité avec une solution neutre de chlorure de calcium; on le lave ensuite par décantation à l'eau chaude, jusqu'à élimination de traces de chlorures.

Recherche des pigments biliaires dans l'urine. — M. F.-A. STENZA (*Nederl. Tijdschr. voor Geneesk.*, du 20 novem-

bre 1909). — L'auteur propose, pour la recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine, la technique suivante, qui est une simplification de la méthode d'Huppert-Salkowski : on prend 10cc. d'urine, qu'on additionne de 10 gouttes d'une solution de carbonate de sodium à 20 p. 100, puis de 20 gouttes d'une solution de chlorure de calcium cristallisé également à 20 p. 100. Il se forme un précipité qu'on recueille sur un filtre ; si ce précipité est blanc, on en conclut que l'urine ne contient pas de pigments biliaires ; si le précipité est jaune, on le dissout dans 3cc. d'un mélange composé de 95cc. d'alcool à 96° et de 5cc. de SO^4H^2 concentré ; on obtient ainsi une solution jaunâtre, qu'on additionne d'une goutte de solution de nitrite de soude à 0,50 p. 100 ; lorsque l'urine contient des pigments biliaires, on obtient une coloration verte.

Avec les urines riches en urobiline, le précipité de carbonate de calcium est rose.

Poudre de fleurs de pyrèthre. — M. B. O. LEUBNER (*Merck's Report*, 1910, p. 229). — En épuisant par l'éther la poudre obtenue avec les fleurs de pyrèthre non épanouies, on obtient de 8 à 9,5 p. 100 d'extrait, tandis que les fleurs épanouies n'en donnent que de 6,5 à 7,5 p. 100 ; la poudre de tiges donne seulement 5,5 p. 100.

La couleur de l'extrait de fleurs varie du jaune pâle au jaune-verdâtre.

L'extrait de tiges est vert foncé.

Le principe insecticide est contenu dans l'extrait étheré.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie analytique, par le Dr F.-P. TREADWELL, professeur à l'Institut polytechnique de Zurich, traduit de l'allemand par Stanislas GOSCINNY, chimiste. Préface de Georges URBAIN, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Paris. — Tome I : *Analyse qualitative*. 1 vol. de 522 pages, avec 23 figures et 3 planches spectrales. (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix cartonné : 9 fr. — Il existe actuellement en France de nombreux traités de chimie analytique plus ou moins complets, plus ou moins appréciés, mais tous sont plutôt des recueils de recettes utiles pour bien réussir une analyse que des traités dans lesquels l'auteur cherche à expliquer les opérations analytiques en rattachant les effets à leurs causes. Si l'ouvrage du professeur Treadwell a obtenu un grand succès dans les pays de langue allemande, c'est parce qu'il est à la fois *scientifique et pratique*.

Les principes sur lesquels repose la science analytique y sont exposés avec méthode et clarté, et, en consultant ce livre, l'étudiant pourra se rendre compte du but des réactions qu'il effectue et auxquelles les

autres traités d'analyse chimique l'avaient habitué à faire appel d'une façon pour ainsi dire inconsciente. Aux fastidieuses monographies analytiques, l'auteur a substitué une série d'applications de principes généraux qui mettent en évidence les rapports qui existent entre la chimie générale et la chimie analytique. L'effort de la mémoire sera par le fait même considérablement diminué pour le chimiste qui aura étudié ainsi l'analyse, non plus innémoniquement, mais rationnellement. Ajoutons que, malgré la grande part faite à la théorie dans cet ouvrage, on y trouve des renseignements essentiellement pratiques, les réactions les plus récentes et les mieux éprouvées avec tous les détails techniques qui permettent d'exécuter parfaitement les opérations analytiques les plus diverses.

Cet ouvrage, que complétera prochainement un volume d'analyse quantitative, est donc conçu sur un plan entièrement nouveau en France et constitue le manuel par excellence, soit du chimiste du laboratoire scientifique ou industriel, soit de l'étudiant des Facultés ou des Ecoles de chimie.

Toute la chimie par l'électricité, par J. SÉVERIN (Dunod, éditeur, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). — Nous avons reçu une petite brochure de 47 pages, qui forme un complément à la 2^e édition de cet ouvrage que nous avons analysé antérieurement.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Conférence internationale pour la réglementation de l'emploi de la saccharine et des substances sucrantes analogues. — Une conférence internationale s'est tenue à Paris, du 15 au 19 novembre 1909, au ministère des Affaires étrangères, sous la présidence de M. Bordas, dans le but d'élaborer une convention ayant pour objet la réglementation de l'emploi de la saccharine et des autres substances sucrantes analogues. Les États suivants étaient représentés à cette conférence : l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie, la Belgique, la France, la Grèce, l'Italie, les Pays-Bas, le Portugal, la Russie et la Suisse.

Les *Annales des falsifications* d'octobre 1910 publient le texte du projet de convention qu'ont adopté les délégués des nations représentées, et qui doit être soumis par eux à leur gouvernement respectif.

Article premier. — Sont considérés comme substances édulcorantes artificielles, les produits connus sous les noms de *saccharine*, *sucrol*, *sucrine*, *dulcine*, *sucramine*, etc., qui possèdent un pouvoir sucrant supérieur à celui du sucre de canne ou de betterave, sans en avoir les qualités nutritives.

Doivent être assimilés aux substances édulcorantes artificielles les produits chimiques (l'acide ortho-sulfamidobenzoïque, par exemple) qui peuvent, par une opération simple, être transformés en saccharine ou en produits édulcorants analogues.

Art. 2. — Les États contractants s'engagent à interdire l'usage de la saccharine et des produits édulcorants analogues dans tous les pro-

duits alimentaires et boissons ; à soumettre la fabrication des substances mentionnées à l'article premier, leur détention, leur circulation et leur vente à une surveillance stricte garantissant leur utilisation par les personnes et dans les conditions autorisées par la législation ou les règlements administratifs de chaque pays.

Il s'entend que cette autorisation ne sera accordée que dans des conditions prévenant l'emploi frauduleux de ces substances.

Art. 3. — Les produits désignés à l'article premier ne pourront circuler que sous le couvert d'une pièce administrative ou dans toutes autres conditions permettant de suivre ces produits depuis le point d'expédition jusqu'à la destination intérieure ou jusqu'à l'exportation.

Art. 4. — En cas d'exportation dans les pays contractants des substances mentionnées à l'article premier, la décharge des pièces administratives ou des engagements prévus à l'article 3 sera subordonnée à la condition que l'exportateur produise au bureau de sortie une attestation de la douane du pays d'importation constatant que les marchandises ont été régulièrement déclarées. Cette attestation devra mentionner les noms et adresses de l'expéditeur et du destinataire, la dénomination et le poids du produit, la nature du conditionnement et le signallement de l'emballage.

Art. 5. — Les infractions aux dispositions relatives à la fabrication, à la détention, à la circulation, à la vente et à l'exploitation des produits mentionnés à l'article premier seront sévèrement punies par chaque pays contractant.

Art. 6. — Les produits mentionnés à l'article premier qui seront saisis par suite des infractions aux lois et ordonnances visant la matière devront être détruits ou vendus sous la sauvegarde des garanties stipulées par les articles 2 à 5 de la présente convention.

Art. 7. — Il demeure entendu que les obligations précitées ne diminuent en rien le droit de chaque État contractant de réglementer comme il lui convient la fabrication, la détention, la circulation et la vente des produits mentionnés à l'article premier, à la condition toutefois que cette réglementation réponde aux principes mentionnés dans les articles 4 à 6.

Art. 8. — Les États contractants s'engagent à se communiquer mutuellement, par voie diplomatique, le texte des lois et règlements administratifs sur la matière. A titre confidentiel, et sur le désir qui en serait exprimé par un des États contractants, communication lui sera en outre donnée de la statistique annuelle de la production, ainsi que de l'exportation tant globale que spéciale audit État.

Art. 9. — Les États qui n'ont pas pris part à la présente convention seront admis à y adhérer sur leur demande. Ils auront à faire connaître leur adhésion par une notification adressée au gouvernement de... et communiqué par celui-ci à toutes les parties contractantes. L'adhésion emportera de plein droit accession à toutes les charges et admission à tous les avantages stipulés par la présente convention, et elle produira ses effets à l'expiration de... mois à partir de l'envoi de la notification.

Art. 10. — La présente convention entrera en vigueur à partir du... Chacun des États contractants aura la faculté de dénoncer la présente convention. Cette dénonciation ne produira son effet que... mois après la notification qui en aura été faite par écrit au gouverne-

ment de... Celui-ci communiquera immédiatement cette notification à tous les États contractants. La dénonciation ne vaudra qu'à l'égard de la puissance qui l'aura notifiée.

Circulaire du ministre de l'Agriculture aux directeurs des laboratoires agréés relativement à l'interdiction de l'emploi d'antiseptiques pour le lavage du poisson de mer. — Paris, le 18 juillet 1910. — J'ai l'honneur de vous informer que le Conseil supérieur d'hygiène publique de France a, dans sa séance du 11 juillet courant, émis l'avis que l'emploi d'un antiseptique, quel qu'il soit, pour le lavage du poisson de mer, en vue d'assurer sa conservation pendant le transport, présente des dangers pour la santé du consommateur.

En conséquence, je vous signale qu'il y a lieu de considérer comme toxique au sens de la loi du 4^{er} août 1905, c'est-à-dire nuisible à la santé, le poisson conservé par lavage au moyen d'une saumure contenant de l'acide borique ou tout autre antiseptique.

Le ministre de l'Agriculture,

Pour le Ministre et par autorisation :

Le chef du service de la répression des fraudes,

Roux.

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, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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^e.

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^e.

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

POSTE DE CHIMISTE en second disponible pour jeune homme au courant des analyses alimentaires et agricoles. S'adresser à M. le docteur Hubert, 2, avenue Saint-Saëns, à Béziers (Hérault).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'analyse des nitrates par la méthode de Grandval et Lajoux,

Par MM. CARON et RAQUET, maîtres de conférences aux Facultés libre
de Lille.

La méthode de Grandval et Lajoux, utilisée pour l'analyse des nitrates dans les eaux naturelles, a le défaut d'être influencée par les chlorures.

M. Lajoux avait lui-même signalé le fait et conseillé, dans le cas d'eaux fortement chlorurées, le traitement préalable par l'oxyde d'argent humide.

MM. Perrier et Farcy ont dernièrement rappelé cette cause d'erreur et précisé dans quelles proportions les chlorures contenus dans l'eau sont susceptibles de masquer la présence des nitrates (1); ils proposent divers moyens pour remédier à ce grave inconvénient :

1^o Ajouter, à la liqueur titrée de nitrate devant servir de type de comparaison, une quantité de NaCl égale à celle contenue dans l'eau.

Ce procédé nécessite au préalable, outre le dosage des chlorures, l'évaluation approximative des nitrates, l'influence des chlorures étant d'autant plus grande que l'eau renferme moins de nitrate.

2^o Employer, dans certaines conditions, un réactif obtenu en ajoutant, à 1 volume 1/2 d'acide sulfophénique, 1 volume d'HCl et 1 volume 1/2 d'eau. M. Farcy (2) indique que la décoloration produite par les chlorures est alors très faible, mais qu'en revanche la sensibilité du réactif se trouve atténuée.

3^o Utiliser des courbes tracées en portant en abscisses la quantité de chlorure et en ordonnées le coefficient de la décoloration, c'est-à-dire, le quotient de la quantité de nitrate réel rapportée à celle du nitrate apparent dosée par le colorimètre.

Ainsi, pour une solution à 80 milligr. 5 de nitrate de potasse par litre, les coefficients de décoloration correspondant à des doses de chlorure de sodium égales à :

0 — 100 — 200 — 500 — 1.000 milligr.

seraient :

1 — 1,15 — 1,3 — 1,75 — 2,3

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 213.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 454.

soit, en moyenne, une augmentation de 0,15 pour 100 milligr. de NaCl. Si donc, selon l'auteur, une eau renferme 735 milligr. de NaCl et 45 milligr. de nitrate apparent, la quantité de nitrate réel serait $45 \times 2,05$ (2,05 étant le coefficient de décoloration correspondant à la teneur en NaCl).

Nous nous permettons de faire quelques critiques à ce dernier procédé.

Tout d'abord, les coefficients indiqués par M. Farcy ne correspondent pas à ceux calculés à l'aide des résultats publiés dans son premier travail. L'auteur a indiqué que, pour des solutions renfermant 80 milligr. 5 de nitrate de potasse et successivement

0 — 30 — 50 — 100 — 300 — 500 — 1.000 milligr. de NaCl
les hauteurs lues au colorimètre étaient égales à
10 — 11 — 13 — 15 — 17 — 19 — 23 millimètres
correspondant respectivement à :
80,5 — 73 — 62,3 — 54 — 47,6 — 42,6 — 35,2 milligr. de AzO^3K
ce qui donne, comme coefficient de décoloration,
1 — 1,1 — 1,29 — 1,49 — 1,69 — 1,88 — 2,28

Or, avec ces chiffres, la proportionnalité de la décoloration en fonction des chlorures n'apparaît plus guère qu'entre 100 et 500 milligr., puisque le taux de la variation, égal à 0,49 entre 0 et 100, devient 0,10 entre les centaines suivantes.

De plus, toujours en se servant des nombres donnés par M. Perrier et Farcy, le coefficient de décoloration varie également avec la proportion de nitrate ; tandis que sa valeur est 1,89 pour 80 milligr. 5 de AzO^3K en présence de 500 milligr. de NaCl, il devient 2,32 pour 20 milligr. de AzO^3K avec la même dose de chlorure. Ce dernier fait indiquerait déjà la nécessité de construire une courbe spéciale pour chaque teneur en nitrate.

D'ailleurs, nous avons observé que d'autres facteurs interviennent dans ces décolorations, en particulier les conditions de la réaction et la nature du réactif employé.

Lorsque, après évaporation du nitrate additionné de chlorure, on laisse refroidir pour ajouter le réactif, le chlorure reprend rapidement de l'humidité, et la petite quantité d'eau ainsi absorbée modifie les résultats en accentuant considérablement la décoloration. Cette cause permet d'expliquer les chiffres très différents obtenus avec un même réactif agissant sur les mêmes proportions de nitrate et de chlorure, suivant qu'on opère rapidement ou non.

Voici, comme preuve, deux séries d'opérations dans lesquelles nous avons intentionnellement exagéré cette cause d'erreur ;

Solution renfermant 80 milligr. de AzO^3K et $NaCl$ en milligr. par litre	Extrait refroidi sous un dessiccateur		Extrait refroidi 1 heure à l'air humide	
	Hauteur lue au colorimètre	Quantité correspondante de AzO^3K	Hauteur lue au colorimètre	Quantité correspondante de AzO^3K
0	10	80	10	80
25	10	80	11	72,7
50	11	72,7	13	61,5
100	12	66,6	22	36,4
250	15	53,3	40	20
500	18	44,4		
1.000	24	33,3		
Avec 20 milligr. de AzO^3H et $NaCl$ en milligr. par litre :				
0	10	20	10	20
25	11	18,2	13	15,4
50	12	16,6	16,5	12
100	13	15,4	30	6,6
250	16	12,5		
500	18	11,1		
1.000	24	8,3		

Ces essais ont été effectués avec un réactif préparé depuis un mois dans les conditions ordinaires.

Comme on le voit, il importe, dans la recherche des nitrates par l'acide sulfophénique, de soustraire les résidus d'évaporation à l'action de l'humidité avant de les traiter par le réactif. En prenant cette précaution, les décolorations deviennent alors sensiblement proportionnelles à la quantité de chlorure ; elles sont assez faibles pour des teneurs inférieures à 100 milligr. par litre, comme c'est le cas dans les eaux potables.

Le second point sur lequel nous voulons attirer l'attention est la nature de la solution sulfophénique employée. En effet, le réactif agit différemment suivant qu'il a été préparé à froid ou à chaud, et surtout suivant qu'il est récent ou préparé depuis un certain temps. Nous avons observé qu'un réactif obtenu en dissolvant le phénol dans SO^2H^2 de façon à éviter un trop grand échauffement a la propriété, lorsqu'on l'utilise peu de temps après sa séparation, de ne pas donner de décoloration, quelle que soit la quantité de chlorure mélangée au nitrate. Ce fait important a été vérifié pour des solutions renfermant par litre, avec

20-40-80 et 160 milligr. de AzO^3K , des doses de NaCl allant jusque 1 gr. D'après la remarque précédente, les produits évaporés étaient refroidis sous un dessiccateur, bien que, dans ces conditions, l'eau réabsorbée paraisse avoir moins d'influence sur la nitration, bien qu'également il n'y ait guère d'inconvénient à opérer sur le produit encore chaud venant du bain-marie. Mais le réactif se modifie avec le temps et devient alors sensible aux chlorures; il l'est également, même aussitôt après sa préparation, lorsqu'il a été obtenu en faisant dissoudre à chaud le phénol dans l'acide. Nous devons ajouter que le réactif frais donne, avec le nitrate pur, des colorations un peu plus faibles que le réactif ancien.

Ces faits s'expliquent facilement par des compositions différentes des réactifs sulfophéniques employés.

En effet, d'après Kékulé, dans l'action de l'acide sulfurique sur le phénol, il se forme d'abord le dérivé orthosulfoné, qui se transforme ensuite, même à la température ordinaire, en son isomère para.

M. Julius Obermiller (1) a repris l'étude de cette réaction et séparé les produits formés; il conclut à la production d'environ 2 p. d'acide orthophénolsulfonique pour 3 p. d'acide para avec une petite quantité d'acide disulfonique. Les proportions seraient d'ailleurs variables avec la température et avec le temps, et ce n'est guère qu'après une journée de contact que l'équilibre serait établi.

La nitration de ces corps ne s'effectuant pas de la même manière, et les dérivés nitrés se colorant diversement avec l'ammoniaque, ainsi que l'a montré M. Lombard (2), les résultats fournis par les divers réactifs doivent être nécessairement différents.

Quoiqu'il en soit des produits formés, l'emploi d'un réactif récemment préparé permet le dosage des nitrates dans les eaux en présence des chlorures sans avoir de corrections à effectuer.

Afin d'éviter dans cette préparation la pesée et la manipulation ennuyeuse du phénol solide, nous conseillons de dissoudre, au moment du besoin, 1 cc. de phénol liquéfié du Codex (phénol 100 gr., eau distillée 10 gr.) dans 10 cc. de SO^4H^2 pur.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. VI, p. 1094.

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. V, 1909, p. 1092.

Dosage des nitrates dans les eaux par un réactif sulfosalicylique,

Par MM. CARON et RAQUET, maîtres de conférences aux Facultés libres de Lille.

Le phénol utilisé dans la méthode de Grandval et Lajoux n'est pas le seul corps susceptible de donner, en solution sulfurique et en présence de nitrates, des dérivés nitrés se colorant en jaune par action de l'ammoniaque; beaucoup d'autres phénols ou de corps à fonction phénolique se comportent d'une façon analogue; certains même donnent des colorations plus intenses et pourraient par conséquent déceler de plus faibles quantités de nitrate. Citons notamment l'o-crésol, la saligénine, l'acide salicylique, les naphthols α et β . Dans ce groupe, nous avons retenu l'acide salicylique, qui est d'un emploi commode, de réaction très régulière et qui, suivant nous, pourrait être avantageusement substitué au phénol ordinaire.

Le réactif sulfosalicylique se prépare en faisant dissoudre l'acide salicylique dans SO_3H^2 pur; la réaction a lieu sans échauffement. Nous avons donné, tout d'abord, à la liqueur une composition semblable à celle indiquée par MM. Grandval et Lajoux pour l'acide sulfophénique (5 gr. d'acide salicylique dans 40 cc. de SO_3H^2), mais cette concentration est exagérée, comme du reste celle du phénol dans le réactif sulfophénique; dans les deux cas, on peut se contenter de solutions à 5 et même à 1 p. 100.

La recherche des nitrates s'effectue dans les conditions ordinaires: 10 cc. d'eau sont évaporés à siccité; le résidu est additionné de 1 cc. de réactif sulfosalicylique, puis, après mélange convenable, on ajoute 10 cc. d'eau et 10 cc. d'ammoniaque.

L'addition d'eau au réactif frais et concentré provoque une cristallisation d'acide salicylique, mais le précipité est soluble dans l'ammoniaque et ne gêne en aucune façon la réaction.

La coloration jaune ainsi obtenue est nettement plus foncée que celle fournie par la liqueur de MM. Grandval et Lajoux; ainsi, pour une eau contenant 40 milligr. de AzO^3K par litre, les hauteurs lues au colorimètre furent 10 avec le réactif sulfosalicylique et 17 avec le réactif sulfophénique, ces deux réactifs étant récemment préparés; avec des réactifs anciens, la différence serait beaucoup moindre, car, tandis que l'acide sulfosalicylique présente l'avantage de donner, avec des solutions de nitrate pur, des colorations identiques, quelle que soit la date de sa préparation, l'acide sulfophénique, avec le temps, fournit

des teintes plus foncées, comme il a été dit dans la note précédente.

Le réactif sulfosalicylique permet donc de déceler dans les eaux des quantités moindres de nitrate que le réactif sulfophénique ; nous recommandons, pour son emploi, de prendre les mêmes précautions qu'avec l'acide sulfophénique, c'est-à-dire :

1° Eviter de laisser reprendre de l'humidité au résidu de l'évaporation, en le traitant rapidement ou en le laissant refroidir sous un dessiccateur ;

2° Utiliser un réactif préparé récemment, afin d'empêcher l'action des chlorures.

Le réactif sulfosalicylique devient, en effet, avec le temps, sensible aux chlorures comme le réactif sulfophénique ; toutefois, l'influence est moindre et ne se montre qu'au bout de 3 à 6 jours, alors qu'avec le réactif sulfophénique elle est déjà manifeste après une journée (1).

Comme le salicylate de soude se comporte absolument de même que l'acide salicylique, on peut, afin d'éviter, pour chaque essai, la préparation d'un nouveau réactif, opérer de la façon suivante : évaporer un volume connu (10 cc. par exemple) de l'eau à analyser avec 1 cc. d'une solution de salicylate de soude à 1 p. 100 ; ajouter au résidu 1 cc. de SO_4H^2 pur ; mélanger intimement, et, après quelques minutes de contact, ajouter 10 cc. d'eau, puis 10 cc. d'ammoniaque ; comparer la coloration obtenue avec celle fournie par une solution type de nitrate traitée dans les mêmes conditions

La quantité de nitrate contenue dans l'eau sera donnée par la formule $x = \frac{P \times h}{h'} \times \frac{V'}{V}$ dans laquelle h et h' représentent les hauteurs lues au colorimètre et correspondant aux nitrates provenant de l'évaporation de volumes V et V' de liqueur type et d'eau à examiner, P étant, d'autre part, la teneur en nitrate de la liqueur type.

Sur la prétendue perte en acides solubles et volatils par le vieillissement du beurre,

Par M. D. CRISPO.

Il peut arriver, dans une expertise ou une contre-expertise, qu'on ait à se prononcer sur la question de savoir si le dosage des acides volatils dans un beurre vieilli représente bien ce qu'il

(1) L'action perturbatrice des bromures et des iodures, signalée par M. Farcy, n'est pas corrigée par l'emploi des réactifs frais.

aurait dû être dans le beurre frais, et si, par conséquent, il peut faire foi en justice. C'est une question controversée.

Je n'ai pas l'intention de soulever une polémique, et j'admetts que toutes les conclusions sont justes dans les conditions où elles ont été obtenues. Je désire seulement rapporter les conditions et les conclusions des expériences que j'ai faites depuis longtemps. Il y a une quinzaine d'années j'avais répété, à un, deux et trois mois de distance, quelques dosages d'acides volatils dans des échantillons de beurre fondu, et j'en avais gardé la conviction qu'il n'y avait pas de changements notables, les différences en plus ou en moins constatées rentrant dans les erreurs d'analyses. Mais, ces dosages ayant été pratiqués par saponification en vase ouvert, suivant la méthode de ce temps, reconnue défectueuse depuis, j'ai fini par considérer ces résultats comme de nulle valeur.

L'adoption de l'excellente méthode Leffman-Beam m'a fait revenir sur ce sujet, et, depuis quelques années, je garde des échantillons de beurre brut ou fondu afin de les examiner successivement. Voici des résultats :

I. *Beurres bruts vieillis de trois à sept mois.* — Ces beurres ont été laissés dans leur papier parchemin et enfermés dans des boîtes en fer blanc. Ils sont restés dans une armoire du laboratoire. L'eau en était entièrement partie ; tous les échantillons avaient été envahis par des moisissures de toutes les couleurs, et le beurre avait contracté l'odeur caractéristique du fromage de Roquefort. On a dû réunir plusieurs échantillons pour obtenir assez de beurre fondu pour deux dosages.

Dosages primitifs	Dosages actuels	Perte
22 — 24	21,3	2,7
25 — 26	23,7	2,3
27 — 28	23,9	4,1
28 — 29	25,7	3,3
29 — 30	25,7	4,3

II. *Beurres bruts de plusieurs années.* — Ces beurres ont donné une graisse fondue grisâtre, ayant l'apparence du *gras de cadavre*.

Dosages primitifs	Dosages ultérieurs	Perte
23,1	après 3 ans et 3 mois 20,5	2,6
26,7	» 3 ans et 2 mois 14,9	12,8
25,5	» 2 ans et 11 mois 22,3	3 5

Les beurres bruts deviennent rapidement la proie des moisissures, se dessèchent et perdent des acides volatils. Il semblerait que cette perte s'arrête avec la dessiccation ; puisque, après sept

mois, ils sont complètement secs, la diminution en acides volatils n'augmente généralement pas avec le temps.

Cela confirme ce qui était déjà connu et non contesté.

III. *Beurres fondus et filtrés conservés en flacons à échantillons ordinaires bouchés au liège.* — Ces beurres étaient rances et acides, et la couleur avait disparu ou était fortement affaiblie; c'est encore un fait connu.

Dosages primitifs		Dosages ultérieurs	Perte ou gain
23,1	après 3 ans et 3 mois	24,5	+ 1,4
26,7	» id.	27,6	+ 0,9
28,3	» 3 ans	29,2	+ 0,9
23,7	» id.	25,0	+ 1,3
25,5	» 2 ans et 11 mois	26,0	+ 0,5
27,5	» 2 ans et 8 mois	26,2	- 1,3
29 0	» 2 ans et 2 mois	30,6	+ 1,6
29,2	» id.	29,2	0
28,7	» 1 an et 11 mois	27,2	- 1,5
19,1	» 3 mois	19,3	+ 0,2
19,5	» 2 mois	19 2	- 0,3
16,8	» 1 mois et 15 jours	17,2	+ 0,4
Moyennes			
24,7		25,1	+ 0,4

Donc le beurre fondu a gagné dans huit cas sur douze, est resté le même dans un cas et a perdu dans trois cas. Le plus fort écart en plus ou en moins a été d'environ 1,5. La moyenne générale donne un gain de 0,4.

On peut donc conclure que, pratiquement, le beurre fondu, conservé en flacons ordinaires bouchés au liège, a une tendance à gagner un peu d'acides volatils, dans les limites des écarts d'analyses, et, dans ces limites, on peut affirmer qu'il ne change pas dans l'espace de trois ans.

L'importance de cette constatation, au point de vue de l'expertise des beurres, n'échappera pas aux chimistes.

Elle donne l'assurance qu'en conservant l'échantillon fondu, ils pourront toujours justifier leurs résultats en justice, et elle les met à l'abri des surprises de la discussion avec un contre-expert.

Elle indique en même temps aux inspecteurs la meilleure façon de prélever les échantillons de beurre, pour que le travail des experts puisse en toute éventualité recevoir un contrôle effectif. Ils doivent prélever trois échantillons de beurre brut, et trois de beurre fondu : deux pour l'expert, deux pour le prévenu et deux pour le Parquet. Le brut servirait à la détermination immédiate de l'eau et du non-beurre, dont la constatation ne souffre pas de délai; le fondu serait utilisé pour l'analyse chimique, dont il resterait un échantillon incontestable au Parquet.

Sur le dosage des matières amylacées dans les produits de la charcuterie,

Par M. le Dr P. CARLES.

Les chimistes qui s'occupent de l'analyse des produits alimentaires sont appelés à doser les matières amylacées dans les produits de la charcuterie. On sait, en effet, qu'il est admis qu'on peut employer une certaine proportion de ces substances.

C'est ainsi que le Congrès de Genève de 1908 pour la répression des fraudes a fixé la proportion maxima d'amidon à 10 p. 100 pour les pâtés de foie de porc, à 5 p. 100 pour les galantines, terrines et purées, et à 3 p. 100 pour les pâtés de foie gras.

L'inobservation des limites ci-dessus fixées ayant donné lieu, surtout pour les matières amylacées, à des poursuites en justice et ayant suscité des protestations de personnes en apparence de bonne foi, nous avons recherché si, dans l'opération chimique accomplie, il n'y avait pas une cause d'erreur cachée.

Dans cet ordre d'idées, nous avons songé aux foies. Depuis Cl. Bernard, on sait, en effet, que, dans le foie détaché de l'animal, se trouve du sucre réducteur et fermentescible. Or, comme c'est en transformant l'amidon en cette espèce de sucre que les chimistes le dosent, nous avons agi pareillement pour doser le sucre des foies des divers animaux mentionnés plus haut.

Dans ce but, nous avons pris 30 gr. de foie coupé aux ciseaux en menus morceaux ; nous les avons introduits dans un ballon à reflux et nous les avons fait bouillir pendant 6 heures (1) dans 300 gr. d'eau acidulée avec 3 gr. d'HCl pur ; à ce terme, nous avons laissé tiédir et nous avons saturé l'acide avec le bicarbonate de soude au début, puis avec le carbonate de chaux ; nous avons ajouté 10 cc. d'acétate neutre de plomb à 15 p. 100, puis porté le volume à 400 cc. et nous avons filtré ; dans le filtratum, nous avons dosé le sucre à l'aide de la liqueur de Fehling d'une part, et par la méthode Bonnans d'autre part ; nous avons calculé pour 100 gr., et nous avons multiplié par 0,9 (2).

(1) Une série d'expériences nous a appris que l'amidon de la farine des céréales, aux doses où on l'introduit dans les pâtés, exige ce temps d'ébullition en pareil milieu acide.

(2) Afin d'obtenir cette conversion du glucose en amidon, les uns, avec Jungfleisch (*Manipulations de chimie*, p. 1183), multiplient P glucose par $\frac{162}{180} = 0,9$; d'autres, avec Girard et Dupré (*Cacao*, p. 510), multiplient P par 0,916, dont on n'aperçoit pas nettement l'origine.

On a obtenu ainsi les nombres suivant :

Foie gras de canard. — 1,55 p. 100 de matière réductrice, correspondant à 1,39 p. 100 d'amidon.

Foie gras d'oie. — 2,15 p. 100 de matière réductrice, correspondant à 1,93 p. 100 d'amidon.

Foie de bœuf. — 2,48 p. 100 de matière réductrice, correspondant à 2,23 p. 100 d'amidon.

Foie de porc. — 3,09 p. 100 de matière réductrice, correspondant à 2,77 p. 100 d'amidon.

Foie de veau. — 8,90 p. 100 de matière réductrice, correspondant à 8,01 p. 100 d'amidon.

Il est certain que, dans bien des circonstances, il sera légitime de tenir compte, dans la mesure voulue, de cette cause d'erreur chimique dans l'analyse des pâtés contenant du foie des divers animaux.

Examen d'un lait ayant causé des accidents d'intoxication à la Canée,

Par M. VAMVAKAS, de la Canée.

Dans l'île de Crète, on consomme peu de lait de vache ; les habitants absorbent du lait de chèvre ou du lait de brebis ; à la Canée, il n'existe pas de laiteries ni de locaux spéciaux pour la vente du lait, et ce sont les paysans des environs qui apportent leur lait en ville et parcourent les rucs pour le débiter aux consommateurs.

Or, un jour, le service sanitaire de la Canée fut informé que 150 personnes environ avaient éprouvé des symptômes d'empoisonnement après avoir absorbé le lait qui leur avait été fourni. On avait remarqué que les phénomènes avaient été très sensiblement moins graves chez les personnes qui avaient fait bouillir leur lait.

Les habitants de la Canée et les médecins n'hésitèrent pas à considérer ces accidents comme devant avoir pour cause certains principes toxiques contenus dans les plantes qu'avaient mangées les animaux.

On allait même jusqu'à prétendre que le lait pouvait devenir toxique lorsque les animaux, en broutant l'herbe, avalaient certaines grenouilles ou encore lorsque certains reptiles ou d'autres animaux (araignées, scorpion, etc.) tombaient accidentellement dans le lait.

Nous avons procédé à l'analyse du lait incriminé, qui nous donna les résultats suivants :

Réaction	franchement alcaline
Odeur	nulle.
Densité à 15°	1.029.
Eau	879,8 p. 1000.
Extrait sec	120,2 —
Cendres	7,2 —
Beurre	28,5 —
Caséine	32,0 —
Lactose	66,5 --

Le lait ne renfermait pas de cuivre, ni aucune matière étrangère.

En soumettant ce lait à la distillation sous l'action de la vapeur d'eau, nous avons obtenu un distillatum neutre, ne présentant aucune odeur ni aucune saveur, ne donnant pas de réaction avec les réactifs ordinaires des alcaloïdes; le lait ne contenait donc pas d'alcaloïdes volatils.

La recherche des huiles volatiles dans le distillatum nous donna également des résultats négatifs.

Le lait fut ensuite examiné par le procédé Dragendorff: nous le coagulâmes au moyen de l'acide chlorhydrique dilué; nous obtinmes ainsi un petit-lait qui fut agité successivement avec l'éther de pétrole, le benzol, l'alcool amylique et le chloroforme; les liquides ainsi obtenus, après évaporation spontanée, ne laissèrent aucun résidu ou abandonnèrent un résidu ne donnant pas les réactions des alcaloïdes ni des huiles essentielles.

Le beurre, séparé du caséum au moyen de l'éther de pétrole, a été saponifié; le savon obtenu a été traité par l'acide sulfurique; les acides gras ont été repris par l'eau chaude acidulée à l'aide de SO_4H^2 ; les liquides obtenus ont été agités successivement avec l'éther de pétrole, le benzol et le chloroforme, et, en renouvelant les mêmes opérations que pour le petit-lait, nous avons constaté l'absence d'alcaloïdes et d'huiles essentielles.

Les mêmes résultats négatifs ont été obtenus avec le caséum débarrassé du beurre.

Après avoir procédé aux essais précédents, nous avons fait des expériences tendant à rechercher si certaines plantes broutées par les chèvres ou les brebis et considérées dans l'île de Crète comme susceptibles de rendre nocif le lait de ces animaux pouvaient être réellement incriminées. Nous avons également porté nos investigations sur les dangers que peuvent présenter certains reptiles ou insectes tombés accidentellement dans le lait.

Notre examen porta d'abord sur la *Psoralea bituminosa*, plante

de la famille des Légumineuses-Papilionacées-Galégées, qui croît abondamment en Crète.

Nous avons soumis à la distillation les fruits, les racines et les tiges de cette plante après les avoir hachés et alcalinisés par la soude, afin de nous rendre compte de la présence ou de l'absence d'un alcaloïde volatil ; le distillatum a été neutralisé par SO^{II}_2 ; après évaporation en consistance sirupeuse, nous avons repris le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui devait dissoudre le sulfate d'alcaloïde ; nous avons évaporé la liqueur éthéro-alcoolique, et nous avons traité le résidu par la soude ; nous avons distillé de nouveau et recherché les alcaloïdes dans les produits de la distillation. Le résultat a été négatif.

Nous avons traité les mêmes parties de la plante par l'alcool acidifié, afin de dissoudre l'alcaloïde fixe qui pouvait y être contenu ; nous avons filtré, puis évaporé le filtratum ; l'extrait obtenu a été redissous dans l'eau et additionné d'acétate de plomb ; nous avons éliminé l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré ; après filtration, nous avons chauffé le mélange pour éliminer l'excès d'hydrogène sulfuré, et nous avons traité la liqueur par la soude caustique, qui n'a donné lieu à aucun précipité. Les réactifs généraux des alcaloïdes n'ont donné aucun résultat.

Les diverses parties de la plante, hachées comme précédemment, ont été traitées par un mélange d'éther et de benzol ; après une macération suffisamment prolongée, nous avons filtré, puis nous avons évaporé le filtratum ; le résidu, coloré en vert, a été dissous dans l'alcool ; une portion de cette solution alcoolique a été ajoutée à une certaine quantité de la nourriture donnée à des lapins ; ces animaux n'en ont été nullement incommodés.

En distillant sous l'action d'un courant de vapeur les fleurs et les fruits de la *Psoralea bituminosa*, nous avons obtenu un produit que nous avons évaporé ; le résidu avait l'odeur caractéristique de la plante ; il ne présentait pas les réactions caractéristiques des huiles essentielles.

La plante, qui est très recherchée par les bêtes laitières, a été donnée en nourriture à une brebis, qui n'a éprouvé aucun phénomène extraordinaire.

Le lait de cette brebis, qui présentait seulement une légère amertume, a été analysé, et cette opération n'a rien révélé d'anormal dans sa composition.

Il a été ensuite traité par la méthode de Dragendorff pour la recherche des résines ; cet essai a été encore négatif.

Ce lait, administré à des lapins, ne les a nullement incommodés.

De ces expériences, nous concluons que la *Psoralea bituminosa*,

donnée en nourriture aux bêtes laitières, ne rend pas le lait dangereux et lui communique seulement une faible amertume, qui est plus appréciable lorsque le lait est converti en fromage.

Une autre plante, la *Cionura erecta*, de la famille des *Asclépiadacées*, est considérée comme pouvant communiquer des propriétés toxiques au lait des animaux qui la mangent.

Cette plante a été soumise aux mêmes opérations que la précédente; elle ne contient ni alcaloïde, ni huile essentielle, ni résine.

Un peu d'extrait aqueux de *Cionura erecta* a été mélangé à du lait que nous avons administré à deux lapins; ces deux animaux tombèrent étourdis; cet état de torpeur dura une heure, puis ils reprirent leur état normal, mais ils refusèrent obstinément de prendre de nouveau le lait additionné d'extrait de *Cionura erecta* qu'ils précédemment avaient absorbé.

Cette plante, finement hachée, fut présentée à une bête laitière qui refusa d'en manger; on la mélangea avec de l'orge; l'animal en absorba une certaine quantité et fut pris de frayeur; mais il ne se produisit aucun phénomène du côté de l'appareil gastro-intestinal; pendant une trentaine d'heures, l'animal refusa toute nourriture, mais plus tard il recouvra son appétit. On constata seulement que, pendant plusieurs jours, il produisit une quantité de lait inférieure à celle qu'il donnait antérieurement.

Le lait de cette bête fut administré à des lapins qui n'éprouvèrent aucun malaise apparent.

La plante en question contient donc certains principes non alcaloïdiques, susceptibles d'indisposer les animaux qui la mangent, mais n'exerce aucune influence nocive sur la qualité du lait que ces animaux produisent.

Nous nous sommes livré à des recherches semblables sur certaines figues sauvages que peuvent manger les bêtes laitières. Les résultats de ces expériences ont été négatifs.

Nous sommes arrivé aux mêmes conclusions pour l'*Euphorbium Acanthostamnus*, pour le *Lupinus angustifolius*, les lupins sauvages et les baies de sorbier.

On considère, en Crète, certains reptiles, comme le scinque officinal, une grenouille, l'*hyla arborea*, certaines araignées ou certains scorpions comme pouvant rendre le lait toxique si ces animaux y tombent accidentellement, ou bien s'ils sont ajoutés au lait par mauvaise intention.

Nous avons simplement recherché ce qu'il pouvait y avoir de fondé dans l'accusation portée contre le scinque officinal. Or, après avoir laissé du lait en contact avec un de ces animaux pen-

dant 24 heures, nous avons examiné ce lait, qui ne présentait rien d'anormal dans sa composition et qui n'était nullement altéré. Ce lait fut administré à un chien, qui le but avec avidité et qui n'en fut nullement indisposé. D'ailleurs, nous avons recueilli le témoignage de plusieurs personnes qui ont à diverses reprises constaté que l'eau ou le lait qui s'était trouvé en contact pendant quelque temps avec un scinque officinal ou avec un scorpion, ou avec une araignée, n'avait occasionné aucun malaise d'aucune sorte; une seule fois, paraît-il, des enfants avaient été pris de vomissements après s'être désaltérés avec de l'eau dans laquelle on avait trouvé un scinque officinal, mais ces vomissements peuvent être attribués à l'impression produite par la vue du reptile.

En définitive, le lait qui avait déterminé les accidents qui se sont produits à la Canée ne contenait aucun principe décelable à l'analyse; d'autre part, les phénomènes d'intoxication observés ne peuvent être attribués aux plantes que les bêtes laitières avaient mangées; nous sommes disposé à admettre que la cause des accidents observés réside dans la présence du microbe de la mammite gangréneuse étudiée par M. Nocard (*Annales de l'Institut Pasteur*, 1887, n° 9). Ce qui autorise cette supposition, c'est que les personnes qui avaient fait bouillir leur lait n'ont été que très faiblement indisposées.

Comme les accidents dont nous venons de parler ne se sont pas reproduits, nous n'avons pu nous livrer à aucune expérience destinée à vérifier l'exactitude de l'hypothèse que nous émettons.

L'arséniate de plomb en viticulture et la consommation des raisins frais et des raisins secs,

PAR MM. L. MOREAU ET E. VINET.

Dans une note précédente (1) nous avons indiqué que l'arséniate de plomb, répandu sur les grappes avant la fleur, était éliminé peu à peu au cours de la végétation, mais que, cependant, on en retrouvait sur les raisins au moment de la récolte. Nous avons cherché à savoir comment se répartissait l'insecticide entre les grains et les râfles, notamment à la vendange, selon qu'on a traité *avant* ou quelque temps *après* la floraison. Ces questions ont leur intérêt, lorsqu'il s'agit de raisins destinés à être consommés en nature, à l'état de raisins frais ou à l'état de raisins secs.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 346.

Dates des prélèvements	Nombre de grappes	Poids des grappes (grammes)	Arséniate de plomb		
			trouvé (milligr.)	p. 100gr. de grappes (milligr.)	
<i>Après deux traitements avant la fleur (31 mai et 14 juin).</i>					
6 août.....	8	159,0	grains. 136,0	1,38	0,86
			râfles. . 23,0	7,74	4,86
15 octobre (vendange).....	8	292,0	grains. 272,0	0,00	»
			râfles. . 20,0	1,82	0,62
<i>Après trois traitements, deux avant la fleur (31 mai et 14 juin); un après la fleur (6 août).</i>					
6 août.....	8	180,7	grains. 151,2	19,16	10,60
			râfles. . 29,5	31,20	28,33
27 octobre (vendange).....	28	512,0	grains. 450,5	2,08	0,40
	(grappes et grappillons)		râfles. . 61,5	28,26	5,51
Raisins secs.... (Provenance étrangère).	»	226,2	grains. 219,0	Traces	»
			râfles. . 7,2	0,55	0,24

Nous avons prélevé, aux époques indiquées dans le tableau ci-dessus, des grappes dont les unes avaient été traitées deux fois avant la fleur (31 mai et 14 juin) et les autres aux deux dates précédentes et, en plus, une troisième fois quelque temps après la fleur (6 août). La bouillie arsénicale contenait, au premier traitement : arséniate de soude 200gr., acétate de plomb 600gr par hectolitre ; aux deux autres traitements : arséniate de soude 300gr., acétate de plomb 900gr. par hectolitre.

Nos recherches ont également porté sur des raisins secs de provenance étrangère, traités deux fois contre l'altise avant la fleur (fin d'avril et 10 mai), récoltés en septembre, puis desséchés au soleil pendant 20 jours. La bouillie employée contenait : arséniate de soude 200gr., acétate de plomb 600gr. par hectolitre.

Les prélèvements et les épuisements des grappes, de même que les dosages de l'arsenic et du plomb, ont été faits comme il a été dit dans deux notes précédentes (1).

Conclusions. — 1° Raisins traités avant la floraison :

a. Pour les grappes traitées avant la floraison, on ne trouve, sur les grains, à une époque encore éloignée de la vendange, qu'une dose faible de poison, provenant sans doute de l'entraînement par les pluies d'une petite quantité de l'arséniate de plomb resté sur les râfles, ou bien de la partie du bourrelet qui est restée attachée au grain, lors de l'égrappage.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 346, et *Comptes rendus de l'Acad. des sciences* du 5 décembre 1910.

b. A la récolte, nous n'avons pas trouvé d'arséniate de plomb sur les grains, qui peuvent, en conséquence, être consommés sans danger ;

2° Raisins traités quelque temps après la floraison :

a. Pour les grappes traitées après la floraison, la râfle retient, comme pour les raisins traités avant la floraison, plus de poison que le grain.

b. Bien que l'arséniate de plomb s'élimine facilement des grains (nous n'en avons retrouvé, dans notre expérience, que 0 milligr. 4 pour 100 gr. de grappes, au 27 octobre), il peut en rester encore sur eux à la vendange. Ce fait, à lui seul, suffit à montrer qu'il peut être dangereux de consommer des raisins qui auraient été ainsi traités tardivement.

3° Si l'on trouve, à l'état de traces indosables par la méthode, de l'arséniate de plomb sur des grains de raisins secs, cependant traités avant la floraison, cela doit provenir du contact des râfles et des grains pendant les différentes manipulations qu'ont subies ces raisins (notamment pendant leur emballage pour l'expédition).

Recherches sur l'aluminium,

Par E. KOHN ABREST,

Docteur ès sciences physiques, assistant de chimie du Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police (1).

L'auteur a effectué de longues recherches sur quelques propriétés de l'aluminium, sur ses affinités chimiques vis-à-vis de l'oxygène, de l'azote, du chlore, du silicium et du carbone; on trouvera, en outre, dans son travail, la description de procédés nouveaux et rapides pour l'analyse de l'aluminium et de ses alliages industriels.

Une partie de ces recherches a été consacrée à l'étude de la formation et des propriétés des azotures d'aluminium, dans lesquels certains prévoient une importante source d'ammoniaque.

Dans une autre partie, on verra que l'oxydation partielle, ainsi que la volatilisation dans le vide, permet de retirer de l'aluminium industriellement pur des parties plus ou moins oxydables.

L'auteur s'est préoccupé également des sous-oxydes d'aluminium. Il a démontré que ceux-ci ne se forment pas par chauffage direct de la poudre d'aluminium à l'air. On obtient bien ainsi, par oxydation partielle, à 600°, un oxyde différent de l'alumine, mais cet oxyde, inerte vis-à-vis des acides, etc., n'a pas les caractères d'un sous-oxyde.

(1) Thèse soutenue pour l'obtention du doctorat ès sciences physiques.

Il semblerait, d'après l'ensemble des recherches de M. Kohn Abrest, que l'aluminium est un complexe de deux ou plusieurs métaux plus ou moins oxydables. C'est du moins l'hypothèse qu'on est tenté de faire après avoir lu le travail de l'auteur.

Voici comment l'auteur a résumé son travail :

« 1^o Après avoir comparé les propriétés de l'aluminium étudié par Sainte-Claire Deville et celles de l'aluminium actuellement préparé par voie électrochimique, j'ai été amené à reprendre la détermination du poids atomique de l'aluminium par une méthode différente de celles qui avaient été employées antérieurement.

« 2^o J'ai cherché à simplifier les procédés d'analyse de l'aluminium, et surtout ceux qui permettent de se rendre compte de son degré d'oxydation : les méthodes que j'ai indiquées permettent, je crois, de doser rapidement l'aluminium dans le métal industriel, dans la plupart de ses alliages et dans les poudres d'aluminium.

« Ces recherches m'ont conduit à l'étude thermique de l'action de l'eau sur la poudre d'aluminium et à diverses remarques au sujet de l'état de dissociation des sels d'aluminium en solution aqueuse.

« 3^o Guidé par quelques considérations résultant de l'examen des expériences de Nilson et Petterson sur la densité de vapeurs du chlorure d'aluminium, j'ai cherché à préparer des chlorures d'aluminium anhydres différents du chlorure $AlCl_3$. Après une étude détaillée de l'action du gaz HCl sur l'aluminium pur et sur l'aluminium plus ou moins oxydé, j'ai pu préparer des chlorures anhydres plus riches en métal que le chlorure $AlCl_3$ connu.

« 4^o J'ai étudié de plus près qu'on ne l'a fait jusqu'à présent l'existence des sous-sels d'aluminium, et j'ai cherché à isoler des sous-oxydes en partant de la poudre d'aluminium chauffée dans l'air à des températures élevées.

« L'examen de la poudre d'aluminium m'a permis d'y découvrir 6 p. 100 d'un oxyde préexistant, qui n'a pas les propriétés d'un sous-oxyde, mais auquel je n'attribue pas la formule de l'alumine Al_2O_3 .

« En chauffant la poudre d'aluminium à 600° dans l'air, j'ai constaté qu'elle s'oxyde partiellement sans fixation d'azote ; que l'oxydation atteint rapidement sa limite ; qu'à 800° et au-dessus, l'azote et l'oxygène se fixent simultanément sur la poudre jusqu'à ce que le métal ait complètement disparu. Je n'ai pas obtenu de sous-oxyde d'aluminium.

« L'oxyde qui se forme à 600° renfermerait bien, d'après mes calculs, comme l'oxyde préexistant dans la poudre, un excès de

métal par rapport à l'oxygène, mais il n'a pas les caractères d'un sous-oxyde.

« 4^o L'étude des azotures d'aluminium m'a montré que, par action directe de l'azote sur l'aluminium pulvérulent, on arrive à saturer entièrement d'azote l'aluminium métallique, sans que cependant les produits obtenus aient la formule $AlAz$.

« J'ai, en outre, mis en évidence quelques propriétés de l'azoture d'aluminium et étudié le déplacement de l'azote par l'oxygène de l'air.

« 6^o En étudiant l'action de la chaleur dans le vide sur l'aluminium, j'ai constaté que la volatilisation de l'aluminium dans le vide a lieu à partir de 1100° ; qu'elle est influencée par la présence du silicium et du carbone contenu dans les milieux où se fait le chauffage; qu'en l'absence du silicium et du carbone, elle est totale à 1100° , mais qu'une partie du métal est moins volatile que le reste. J'ai pu isoler différents alliages cristallisés de silicium et d'aluminium; de carbone et de silicium; de carbone, de silicium et d'aluminium. Enfin, au cours de la volatilisation de l'aluminium, j'ai pu isoler un métal spontanément oxydable à l'air ».

L'extrait sec des vins rouges girondins,

Par M. le D^r P. CARLES.

La République argentine est, pour la France, et surtout pour Bordeaux, un client des plus importants.

Depuis quelques années, sous la pression des Italiens et Espagnols, nombreux dans le pays, on cherche à y discréditer les vins français, et l'on ne veut recevoir en douane, comme girondins, que les vins rouges possédant au moins 24 gr. d'extrait sec par litre.

Pour protester et combattre ces mesures arbitraires, la Chambre de commerce de Bordeaux a demandé aux chimistes bordelais faisant partie du Comité technique d'œnologie du ministère du Commerce ce que l'analyse révélait sur ce point.

MM. Gayon, Blarez et Carles, chimistes de ce Comité, ont répondu ce qui suit :

« Pour répondre à la demande que vous avez bien voulu nous adresser par votre lettre du 5 courant, nous avons extrait de nos registres de laboratoires les analyses qu'il nous a été donné de faire des vins rouges de la Gironde depuis 1898 jusqu'à 1909 inclus,

« Les moyennes d'extrait sec, résultant du dépouillement de près de 1.600 analyses, sont les suivantes :

Pour l'année 1898 . .	20gr.2	par litre.
— 1899 . .	22 3	—
— 1900 . .	22 8	—
— 1901 . .	21 4	—
— 1902 . .	21 2	—
— 1903 . .	21 8	—
— 1904 . .	21 6	—
— 1905 . .	21 5	—
— 1906 . .	22 9	—
— 1907 . .	21 8	—
— 1908 . .	22 5	—
— 1909 . .	21 8	—

« L'extrait sec dont il s'agit ici est l'*extrait réduit*, tel qu'il est défini par les règlements français; c'est l'extrait obtenu par évaporation au bain-marie à 100°, diminué, lorsqu'il est nécessaire, du poids du sucre excédant 1 gr. par litre. Il n'y a pas lieu de faire la réduction prévue pour les vins plâtrés, attendu que les vins de la Gironde ne sont jamais plâtrés et qu'ils renferment toujours moins de 1 gr. de sulfate de potasse par litre.

« Il résulte du tableau précédent que le poids moyen d'extrait sec a varié de 20gr.2 à 22gr.9, avec une moyenne générale de 21gr.8 par litre. Il eût été *plus faible* si, comme on le pratique en *République argentine*, on avait déduit la *totalité* du sucre réducteur.

« Comme, pour une même année, l'extrait oscille de 2 ou 3 gr. autour de la moyenne, il a dépassé quelquefois, mais exceptionnellement, notamment pour la récolte de 1906, le chiffre de 24gr. par litre.

« On sait, d'ailleurs, que cet extrait est plus abondant dans les vins nouveaux que dans les vins vieux, après un hiver chaud qu'après un hiver froid, dans les vins d'années chaudes que dans ceux d'années humides, dans les vins de la grande propriété que dans ceux de la petite, dans les vins de Saint-Emilion que dans ceux du Médoc, des Graves ou de l'Entre-deux-Mers.

« Nous concluons donc, en nous basant sur notre expérience personnelle et sur notre connaissance spéciale des vins de la région, que les vins rouges de Bordeaux n'atteignent que rarement une teneur en extrait sec de 24gr. par litre; que, par suite, la République argentine n'est pas fondée à les considérer

comme impurs ou comme non naturels lorsque l'analyse y révèle un extrait sec inférieur à 24 gr.

« Veuillez agréer, etc. »

En dépit de ces résultats rectificatifs, j'ai démontré, il y a déjà deux ans, dans une brochure arrivée en peu de mois à sa deuxième édition (1), que la valeur hygiénique d'un vin repose moins sur le poids de son extrait que sur la nature de ses éthers. Par éthers, je désigne l'ensemble des matières volatiles qui forment le bouquet.

Nouveau four à moufle de laboratoire,

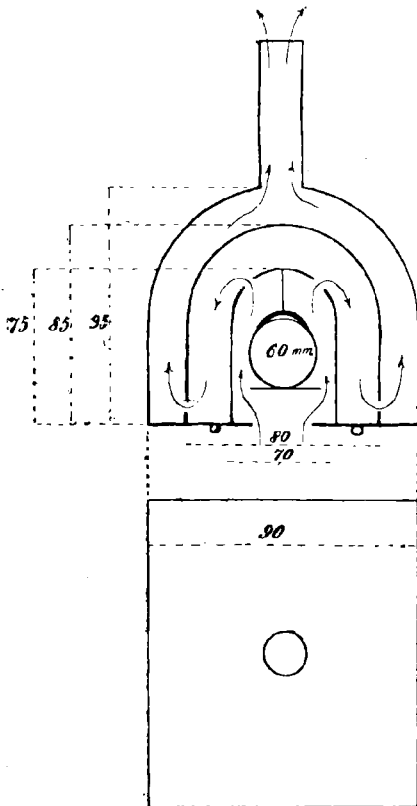
Par M. M.-Emm. Pozzi-Escor, chimiste de l'Etat, à Lima (Pérou).

Le petit four à moufle que représentent la figure ci-contre et que construit la maison Poulenc, a été imaginé en vue de per-

mettre l'obtention facile, sans risque de pertes, à basse température, des cendres des végétaux et des produits organiques.

Sans doute il existe d'excellents modèles de fours à moufle, mais celui que nous avons fait construire présente l'avantage de fonctionner avec un seul bec de gaz Bunsen ordinaire; la température ne peut s'y élever au-dessus de 400°, ce qui assure qu'il n'y aura pas de pertes de chlorures, par exemple; enfin, la communication du moufle avec la cheminée rend ce four très oxydant.

Le four étant froid, on obtient facilement, en 25 minutes, des cendres bien blanches d'un pro-



(1) *Le vin et les eaux-de-vie de France*, 2^e édition, 1908; éditeurs: Paris, L. Mulo et Cie, rue Hautefeuille; Bordeaux, Fôret et fils, cours de l'Intendance.

duit végétal (plante, vin, bière, etc.). Si l'on prolonge la combustion pendant deux heures, le poids ne varie pas sensiblement.

Ce dispositif, d'un prix relativement modéré, construit très solidement, est très portatif; il est à peine deux fois gros comme le poing et convient admirablement à un laboratoire d'élèves ou chaque élève ou groupe d'élèves peut avoir son four.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle réaction de la cupréine. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 décembre 1910. — Nous avons publié dans ce Recueil (1) une nouvelle réaction de la morphine, imaginée par M. Denigès et consistant à mettre celle-ci en contact avec un mélange d'eau oxygénée, d'ammoniaque et de sulfate de cuivre.

La cupréine étant, aux alcaloïdes du groupe quino-cinchonique, ce que la morphine est au groupe morpholique, c'est-à-dire le représentant phénolé, M. Denigès a pensé que la même réaction pourrait caractériser la cupréine, et ses prévisions se sont réalisées.

Pour effectuer la réaction, on prend 10 cc. d'une solution de sulfate de cupréine à 0,2 p. 100; on ajoute 1 cc. d'ammoniaque, 1 cc. d'eau oxygénée à un volume; on agite, et l'on ajoute 0 cc. 1 d'une solution de sulfate de cuivre à 3 ou 4 p. 100; après agitation, il se développe une teinte verte; en même temps le mélange devient louche, et bientôt il se forme un dépôt vert-bleuâtre. Le mélange devient limpide si on l'additionne d'alcool ou d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique. Ce dernier acide, s'il est ajouté en excès, fait passer la teinte au rouge-jaunâtre; l'acide sulfurique produit la même coloration.

Cette réaction est encore sensible avec des solutions de cupréine en contenant seulement 2 à 3 centigr. par litre.

Si l'on opère sur une particule solide de cupréine ou d'un de ses sels, on l'humecte avec une goutte d'un mélange composé de :

Sulfate de cuivre à 3 ou 4 p. 100	1 cc.
Ammoniaque	5 —
Eau distillée	10 —

On ajoute ensuite une goutte d'eau oxygénée à 1/2 volume.

On peut utiliser cette réaction pour localiser la cupréine dans les plantes qui en renferment.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 56.

Caractérisation de l'acide glycuronique dans l'urine. — M. BERNIER (Société de pharmacie de Paris, séance du 5 octobre 1910). — On a proposé un assez grand nombre de réactions pour rechercher l'acide glycuronique dans l'urine; en 1908, MM. Tollens et Rorive ont préconisé, pour cette recherche, l'emploi de la naphthorésorcine, qui donne, avec l'acide glycuronique, un produit coloré dont la solution étherée offre un spectre d'absorption caractéristique et présente une coloration bleue lorsque l'acide est pur ou rouge-violacé lorsqu'il est accompagné de différents sucres.

Tollens a appliqué cette réaction en opérant directement sur l'urine, et, dans un mémoire récent, publié dans le *Zeitschrift f. phys. Chemie* (1910, p. 39), il dit avoir obtenu une réaction positive avec toutes les urines.

Reprenant ces expériences, M. Bernier a obtenu, dans les mêmes conditions, une solution étherée colorée en rouge-violacé, à vive fluorescence, présentant au spectroscopie une bande obscure dans la région de la raie D. On arrive au même résultat en substituant le chloroforme à l'éther.

Il est indispensable d'éliminer l'indoxyle, si l'on veut appliquer la réaction à la naphthorésorcine; il est impossible d'utiliser, pour cette élimination, le nitrate acide de mercure, à cause de l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique sur le nitrate de soude. M. Bernier emploie l'acétate de mercure en solution saturée. Il a, dans le principe, suivi le mode opératoire suivant.

Il prenait 50 cc. d'urine fraîche, qu'il traitait par 25 cc. de solution d'acétate de mercure; il neutralisait par la soude; il éliminait le mercure par la poudre de zinc; après ce traitement, l'urine filtrée ne renfermait plus d'indoxyle; la réaction de Tollens, pratiquée alors sur l'urine, hydrolysée ou non, donnait une coloration rouge-violet de l'éther. M. Bernier a obtenu alors, avec toutes les urines, cette coloration de l'éther, dont l'intensité augmentait peu par hydrolyse préalable. C'est d'ailleurs compréhensible, puisque l'opération se fait en présence d'HCl, qui doit produire une hydrolyse partielle, sinon totale. La constance de cette réaction est une preuve de la présence normale de l'acide glycuronique dans l'urine.

M. Bernier a remarqué plus tard que l'opération peut se faire sans élimination du mercure après défécation par l'acétate de mercure, ce qui permet de l'exécuter en quelques minutes; il a alors adopté la technique suivante: il prend toujours 50 cc. d'urine, qu'il additionne de 25 cc. d'acétate de mercure saturé à froid; il filtre; il prélève 5 cc. du filtratum, auquel il ajoute 1/2 cc. d'une solution alcoolique de naphthorésorcine à 1 p. 100 et 5 cc. d'HCl pur; il chauffe à l'ébullition pendant une minute, ou de préférence il porte au bain-marie bouillant pendant 15 minutes; après refroidissement, il ajoute au liquide un volume égal d'éther,

et il agite; après séparation de la couche étherée, celle-ci présente la coloration bleu-violacé caractéristique, ainsi que la bande obscure dans la région de la raie D si le liquide renferme de l'acide glycuronique.

M. Bernier a fait connaître la nature de l'osazone qui se forme lorsqu'on fait agir la phénylhydrazine sur l'urine hydrolysée; cette réaction permet également de caractériser l'acide glycuronique; à cet effet, on peut recourir indifféremment aux trois procédés suivants :

1° Prendre 100 cc. d'urine; la déféquer avec l'acétate neutre de plomb; filtrer; hydrolyser le filtratum soit par 5 p. 100 d'HCl à l'ébullition pendant 10 minutes, soit par 1 p. 100 de SO^4H^2 à l'autoclave à 120° pendant 5 minutes; après refroidissement, neutraliser HCl par le carbonate de plomb (4 gr. pour 1 cc. d'acide) ou bien SO^4H^2 à chaud par le carbonate de baryte; filtrer; ajouter à 40 cc. du filtratum 2 cc. de solution d'acétate de soude au quart, 2 cc. d'acide acétique cristallisable et 2 cc. de phénylhydrazine incolore; porter au bain-marie bouillant pendant 45 minutes; après refroidissement et repos de 12 à 24 heures, examiner les cristaux au microscope; ils affectent généralement la forme de rosettes jaune d'or; filtrer; laver les cristaux à l'eau; les sécher; les traiter par la benzine; introduire à nouveau l'osazone dans un tube avec un peu d'eau distillée; porter pendant 15 minutes au bain-marie bouillant et filtrer; la partie insoluble restée sur le filtre est constituée par de la glucosazone caractérisable par son insolubilité dans l'alcool méthylique et par son point de fusion (230-232°); le liquide filtré laisse cristalliser par refroidissement la glycurosazone, qui fond de 130-132° à 137-138° suivant son degré de pureté.

2° Hydrolyser directement par SO^4H^2 à 1 p. 100 à l'autoclave pendant 5 minutes; neutraliser par la soude et ajouter, à 50 cc. de liquide, 25 cc. de nitrate acide de mercure (il est préférable d'ajouter un excès de soude, qui sera neutralisé par l'acide du nitrate de mercure; compléter 100 cc.; filtrer; éliminer le mercure à l'aide de la poudre de zinc; puis traiter le liquide filtré comme précédemment.

3° Si l'on tient à déféquer le liquide avant hydrolyse, on peut traiter 50 cc. d'urine par 25 cc. de solution saturée d'acétate mercurique; on filtre; on élimine le mercure à l'aide de la poudre de zinc, et l'on continue comme précédemment.

Le « Blanc flour » pour falsifier la farine. — M. CURTEL (*Annales des falsifications* de juillet 1910). — Depuis quelque temps, on propose aux minotiers un produit désigné sous le nom de *Blanc flour* et destiné, lorsqu'on l'ajoute dans la proportion de 1 p. 100 à des farines de qualité inférieure, à donner à ces farines la valeur boulangère des farines de première

qualité. Ce produit, lancé par une maison de Manchester, se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, fine, assez homogène, et le vendeur garantit que la farine additionnée de *Blanc flour* sera reconnue pure par tous les chimistes.

Les essais de panification faits par M. Curtel ont justifié à peu près complètement les affirmations du prospectus; le pain obtenu est plus blanc et mieux développé; le rendement est augmenté.

L'analyse du produit a montré que c'était un phosphate de chaux précipité (cristaux de phosphates bi- et tricalciques), avec ses impuretés ordinaires (chaux, fer, alumine, silice, etc.).

Pour déceler la présence du Blanc flour dans la farine, l'analyse des cendres de cette farine ne fournirait pas d'utiles indications, étant donnés les écarts de composition des diverses farines selon la finesse de leur mouture et selon leur origine.

On peut cependant rechercher le produit en question en traitant 5 gr. de farine par 40 à 50 cc. de tétrachlorure de carbone; on centrifuge, et l'on sépare ainsi du dépôt la farine et le tétrachlorure; le dépôt, après avoir été additionné d'acide nitrique dilué et de molybdate d'ammoniaque, donne un précipité abondant de phosphomolybdate si la farine a été additionnée de *Blanc flour*; si la farine est pure, on a un dépôt insignifiant, provenant des impuretés naturelles de la farine, et ce dépôt ne donne pas de précipité avec le molybdate d'ammoniaque.

Il est plus difficile de rechercher le Blanc flour dans le pain; M. Curtel propose de recourir au procédé suivant: on prend environ 10 gr. de mie de pain, qu'on dessèche lentement à l'étuve à 100°; on réduit en poudre fine le produit desséché, de façon à recueillir 5 gr. environ de poudre passant au tamis 60; on traite cette poudre par 50 cc. de tétrachlorure de carbone dans une fiole conique, et l'on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant; grâce à ce traitement, la poudre est désagrégée, et les matières minérales étrangères se séparent, quel que soit le soin avec lequel elles ont été incorporées à la farine (Le vendeur du Blanc flour vend aux minotiers un appareil spécial destiné à assurer le parfait mélange de son produit afin d'en rendre la reconnaissance plus difficile). Après ce traitement, on passe le tout à la centrifugeuse, et l'on sépare le dépôt, qui, lorsque la farine contient du Blanc flour, est un peu plus abondant que lorsque la farine est pure.

Si l'on a eu soin de n'opérer que sur la mie, de façon à éliminer les matières minérales ou charbonneuses provenant de la sole du four et adhérant à la croûte, on a dans le dépôt, si la farine examinée est pure, des particules noirâtres métalliques ou charbonneuses qui diffèrent du dépôt blanc produit par le Blanc flour, comme aussi par le talc, le sulfate de chaux ou le carbonate de chaux. Il est d'ailleurs facile, en ce qui concerne le Blanc

fleur, de le caractériser avec le molybdate d'ammoniaque comme il a été dit ci-dessus.

Avec un peu d'habitude, le simple examen du dépôt formé après ébullition avec le tétrachlorure de carbone suffit pour qu'on puisse conclure à l'absence d'addition de matières minérales à la farine employée pour la préparation du pain.

Variations journalières de la richesse en beurre du lait de vache. — M. CAILLOUX (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1910. — Lorsqu'un expert est appelé à examiner un lait suspect de mouillage et d'écémage, il prélève à l'étable, 24 heures après la saisie, un échantillon de lait provenant de la traite correspondante. Il y a lieu de se demander si ces échantillons ont vraiment une composition identique. Certains chimistes l'affirment, d'autres le nient, et, de quelques travaux récents, il semble résulter que l'opinion de ces derniers est fondée; l'identité de composition ne serait réelle à leurs yeux que lorsqu'il s'agit du lait provenant d'un troupeau.

M. Cailloux a fait des recherches personnelles en opérant sur 3 laits fournis par 3 vaches différentes et traites le soir à la même heure pendant 4 jours consécutifs. Pour l'une de ces vaches, le beurre a varié de 38 gr.40 à 46 gr.30; pour une deuxième, de 44 gr.90 à 52 gr.60; pour la troisième, de 35 gr.40 à 43 gr.30.

Dans une autre expérience, portant sur le lait séparé de 3 autres vaches, traites en sa présence, matin et soir, pendant 5 jours consécutifs, M. Cailloux a obtenu les écarts suivants : pour la traite du matin : vache n° 1, de 29 gr.23 à 41 gr.65 de beurre; vache n° 2, de 32 gr.92 à 40 gr.96; vache n° 3, de 35 gr.18 à 41 gr.62. Pour la traite du soir : vache n° 1, de 38 gr.37 à 43 gr.26; vache n° 2, de 36 gr.61 à 45 gr.52; vache n° 3, de 37 gr.10 à 56 gr.26.

Si, pour tous ces laits, on enlève le beurre à l'extrait sec, on constate qu'il ne se produit pas de variations aussi importantes pour le lactose et la caséine; pour la traite du matin : vache n° 1, de 91 gr.67 à 101 gr.99; vache n° 2, de 95 gr.29 à 101 gr.70; vache n° 3, de 95 gr.22 à 101 gr.07; pour la traite du soir : vache n° 1, de 95 gr.96 à 102 gr.74; vache n° 2, de 93 gr.22 à 96 gr.96; vache n° 3, de 92 gr.29 à 96 gr.77.

Si l'expert peut se prononcer catégoriquement lorsqu'il se trouve en face d'un lait fraudé par mouillage dans lequel tous les éléments sont diminués dans la même proportion, il doit être, par contre, très prudent avant de conclure à la fraude par écémage lorsque le lait suspect et le lait témoin prélevé à l'étable et provenant d'une seule vache ne diffère que par la teneur en matière grasse. Il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit du lait de plusieurs vaches, les variations ayant presque toujours lieu dans des sens différents. Il faudrait un concours extraordinaire de cir-

constances pour que toutes les variations se produisissent dans le même sens.

Dosage de l'atropine dans la belladone. — M. JAVILLIER (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de novembre 1910). — M. Javillier recommande, pour le dosage de l'atropine dans la belladone, l'emploi d'une solution d'acide silicotungstique à 10 p. 100, qu'on ajoute goutte à goutte, et en agitant, dans la solution alcaloïdique obtenue par l'épuisement de la plante. Cette dernière solution contient l'alcaloïde à l'état de sulfate ou de chlorhydrate et doit être additionnée, avant le titrage, d'une quantité d'HCl suffisante pour que l'acidité de la solution corresponde à 1 p. 100. On fait le titrage sur la solution alcaloïdique froide ou portée à une température voisine de l'ébullition. On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec l'eau contenant 1 p. 100 d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le filtratum ne trouble plus au contact d'une solution de sulfate d'atropine.

On peut encore centrifuger le précipité; dans ce cas, on décante plusieurs fois le liquide; on le remplace par de l'eau contenant 1 p. 100 d'HCl, et, après lavages suffisants, on reçoit le précipité sur un filtre.

De quelque façon que soit recueilli le précipité, on l'incinère dans une capsule de platine ou de porcelaine tarée, et l'on pèse le résidu. Le poids trouvé, multiplié par le facteur 0,4064, donne le poids d'atropine contenu dans la prise d'essai; toutefois, il y a lieu d'ajouter un indice de correction pour compenser la quantité de silicotungstate d'atropine dissoute dans la liqueur alcaloïdique, car ce silicotungstate n'est pas absolument insoluble; la correction à faire subir au résultat se chiffre par 0 gr.0048 d'atropine pour 100 cc. du liquide dans lequel a été effectuée la précipitation.

En opérant sur des solutions d'atropine de titre connu, M. Javillier a retrouvé, par le titrage à l'aide de l'acide silicotungstique, à peu près exactement la quantité d'atropine contenue dans ces solutions.

M. Javillier a titré un certain nombre d'extraits de belladone, et il a trouvé des teneurs en atropine très différentes (de 0,80 p. 100 à 3,79 p. 100 pour l'extrait du Codex, qui est un extrait alcoolique de feuilles; 2,94 p. 100 pour un extrait de racine).

D'autre part, M. Javillier a comparé les résultats que donne la méthode par pesée au silicotungstate avec le procédé de dosage volumétrique indiquée par le Codex; il a encore constaté que, pour les extraits à faible teneur en alcaloïdes, le procédé du Codex donne des chiffres environ deux fois plus forts que la méthode pondérale. Pour les extraits plus riches, l'écart est peu appréciable.

M. Javillier a alors pris un extrait inerte, de l'extrait de chien-

dent, qu'il a additionné d'un poids connu d'atropine ; il a trouvé approximativement les mêmes chiffres en opérant par voie pondérale ou par le procédé volumétrique du Codex.

Il a pris alors un extrait de belladone à faible teneur en alcaloïdes, qu'il a additionné d'une quantité connue d'atropine ; il a alors pratiqué le dosage par les deux procédés, et il a retrouvé la totalité de l'acide ajoutée ; voici d'ailleurs les chiffres qu'il a trouvés :

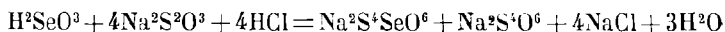
	Extrait normal	Extrait additionné de 0gr.50 d'atropine
Alcaloïdes totaux dans 2 gr. d'extrait dosés par la méthode volumétrique	0,0368	0,0867
Alcaloïdes dosés par l'acide silicotungstique	<u>0,0180</u>	<u>0,0681</u>
Déficit	0,0188	0,0186

M. Javillier a fait une comparaison analogue sur des extraits de belladone préparés suivant le procédé de MM. Perrot et Goris. Les deux procédés de dosage ont donné des résultats à peu près semblables.

M. Javillier a entrepris des recherches ayant pour but de déterminer les causes des écarts qu'il a constatés.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du sélénium dans les pyrites.—MM. A. GRABE et J. PETREN (*Papier fabrikant de Journ. of. Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 945). — Par un procédé pondéral, il est difficile de doser de très minimes quantités de sélénium dans les pyrites. Le procédé volumétrique le plus convenable est celui de Norris et Fay (*Amer. chem. Journ.*, 1896, p. 703), qui repose sur la formation d'un composé d'acide sélénieux et d'hyposulfite de sodium.



La présence du tellure ne gêne pas. La principale difficulté est la séparation du sélénium en vue du titrage. Les auteurs proposent la méthode suivante : 10 gr. de l'échantillon sont dissous dans un mélange de 50 cc. d'HCl (D = 1,19) avec 50 cc d'AzO³H (D = 1,40) ; on chauffe d'abord doucement, puis on fait bouillir ; on ajoute 15 gr. de carbonate de sodium anhydre, et l'on évapore à siccité ; on chauffe le résidu pendant quelques heures, légèrement au-dessus de 100° ; on fait bouillir avec 50 cc. d'HCl (D = 1,19) jusqu'à disparition de vapeurs nitreuses. Il ne doit

rester à ce moment que peu d'acide libre. On recommence cette opération jusqu'à disparition complète d'odeur de chlore; on dilue à 100 cc., puis on filtre; si le résidu et le filtratum paraissent légèrement rougeâtres, c'est que le sélénium a été en partie précipité et doit être redissous dans AzO^3H , lequel sera chassé par des reprises successives avec HCl . Le filtratum est chauffé à 50° , puis traité par une solution saturée chlorhydrique de chlorure stanneux (10 à 15 cc. sont généralement suffisants pour réduire tout le fer).

Le sélénium est précipité d'abord à l'état colloïdal, puis se dépose en maintenant le liquide presque à l'ébullition pendant 2 heures; le liquide est filtré à chaud sur un tampon d'amiante, et on lave avec HCl chaud (1 partie d' HCl ($D = 1,12$) et 1 partie d'eau). On remet le tout (amiante et précipité) dans le becher, puis on additionne de 10 cc. d' HCl et 2 cc. d' AzO^3H ; on chauffe jusqu'à expulsion complète du chlore; on dilue à 150 cc., et l'on ajoute un volume mesuré d'hyposulfite de sodium. L'excès d'hyposulfite est titré avec de l'iode (6 gr.4 par litre). 1 cc. de cette solution = 0 gr 001 de sélénium.

Les résultats peuvent être contrôlés par une méthode colorimétrique. Pour cela, le sélénium est précipité et séparé comme il est décrit, puis converti en acide sélénieux et reprécipité à froid par le chlorure stanneux. Le précipité colloïdal rouge est alors comparé colorimétriquement avec un type traité de la même façon.

P. T.

Arséniate de sodium. — M. LUKENOW (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 398). — Pour titrer une solution d'arséniate de sodium, on ajoute, à 10 cc. de cette solution, 3 gr. d'iodure de potassium et 20 cc. d' HCl ; on laisse en contact pendant 20 minutes exactement, et, après addition de 20 cc. d'eau, on titre l'iode libre avec l'hyposulfite de sodium décimormal. Deux molécules d'iode correspondent à une molécule d'arséniate de sodium.

A. D.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique. — M. H. ROEMER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 490, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 902) — Cette méthode est utilisée pour la détermination rapide des sulfates dans les sels de potasse. On dissout 50 gr. du sel dans 150 cc. d'eau chaude; on ajoute ensuite 4 cc. d' HCl et 10 cc. (pour chaque 0,4 p. 100 d'anhydride sulfurique présent) de chlorure de baryum $N/2$; après ébullition, on ajoute le même volume d'une solution équivalente de bichromate de potassium (36 gr.9 par litre), puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à séparation complète du chromate de baryum; on fait bouillir doucement; on refroidit; on com-

plète 200 cc. ; après agitation pour rendre homogène, on prélève 100 cc. ; on acidifie par SO^2H^2 , et l'on titre, soit avec le sulfate ferreux ammoniacal (29gr.4 de sel cristallisé par litre ; 1cc. = 0gr.002 d'anhydride sulfurique) ou avec l'iode et l'hyposulfite de sodium.

P. T.

Dosage du soufre dans les laitons et les bronzes.

— M. G. THURNANER (*Journ. of Ind. Eng. Chem.*, 1910, p. 293, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 823). — Les tournures, passées au tamis n° 100, sont fondues au creuset de fer avec un mélange de 2 parties de chlorate de potassium et 1 partie de carbonate de sodium (1 gr. de tournures pour 6 gr. du mélange) ; on peut employer un creuset de nickel ou d'argent ; on reprend par l'eau chaude ; on ajoute un excès d' HCl ; on fait bouillir ; la solution est neutralisée par AzH^3 , puis on rend faiblement acide par HCl ; on dose SO^2H^2 à l'état de sulfate de baryum à la manière ordinaire.

P. T.

Réactif sensible du cuivre. — M. R. UHLENHUTH (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 417). — Dissoudre 1 gr. d'acide 1-2-diamido-anthraquinone-3-sulfonique dans 1 litre d'eau avec addition de 80 cc. de soude caustique à 40° Baumé. Ce réactif donne une coloration bleue dans une solution renfermant 1,9 de cuivre sur 1.000.000.

A. D.

Essai des perborates. — M. E.-R. FARRAR (*Jour. Soc. Dyers. and Col.*, 1910, p. 81). Un poids connu du perborate est ajouté à un excès d'une solution de sulfate ferroso-ammonique acidulée par SO^2H^2 ; on ajoute un peu de sulfocyanure comme indicateur, et le fer à l'état ferreux est dosé avec une solution titrée de chlorure de titane. Une autre méthode consiste à additionner une quantité déterminée de perborate d'un excès connu de solution de chlorure de titane dans une atmosphère d'acide carbonique. L'excès de chlorure titaneux est dosé au moyen d'une solution titrée d'alun de fer, avec le sulfocyanure de potassium comme indicateur.

P. T.

Solubilité de l'or dans l'acide nitrique. — M. FRED, P. DEWEY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 995). — L'auteur a étudié l'action de AzO^3H sur l'or au point de vue de son emploi pour la séparation ; il a constaté qu'il y a dissolution sensible. Dans un essai exécuté avec les plus grandes précautions, en employant exclusivement des vases en platine, 20 gr. d'or finement divisé ont été portés à l'ébullition pendant 2 heures avec AzO^3H

(D = 1,42) préalablement bouilli; après filtration, la solution contenait 660 milligr. d'or par litre.

E. S.

Détermination du phosphore retenu par le perchlorure de fer dans la séparation par l'éther. — M. R. J. WYSOR (*Jour. Ind. eng. Chem.*, 1910, p. 45, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 353). — L'auteur a constaté que, dans les conditions des diverses expériences qu'il a effectuées sur divers minerais de fer, 12,2 à 37,7 p. 100 du phosphore total se trouvaient retenus par le fer de la solution éthérée.

P. T.

Analyse des liqueurs ammoniacales (*Proceedings on 46th annual Report on alkali Works*, d'après *Journ. of. Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 942. — Les diverses méthodes actuellement admises pour l'analyse des eaux ammoniacales sont les suivantes :

Ammoniaque libre. — 10 cc. de liqueur sont dilués à 100 cc., puis titrés avec $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}/2$ en employant le méthylorange comme indicateur, afin de déterminer approximativement le volume d'acide nécessaire pour la distillation.

10 cc. de liqueur (plus, si elle est faible) sont alors dilués à 300 cc. et l'on en distille 150 cc. dans un excès de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}/2$; cet excès est titré avec le carbonate de sodium N/2. Si la distillation est poussée trop loin, il peut se produire une erreur par décomposition lente des corps azotés.

Ammoniaque combinée. — 10 cc. de liqueur d'hydrate de soude N/2 sont ajoutés au liquide résiduaire précédent, et la distillation est répétée comme précédemment.

Acide carbonique. — 10 cc. de liqueur sont dilués à 400 cc. et additionnés d'une solution ammoniacale de chlorure de calcium (1 cc. = 0 gr.044 d'acide carbonique); on chauffe pendant 1 h. 1/2 à 2 heures au bain-marie à 100°, le ballon étant muni d'une soupape Bunsen; le précipité du carbonate de chaux est filtré, dissous dans HCl N/2, et l'excès d'acide est titré par une solution de carbonate de sodium N/2, la petite quantité de carbonate de chaux laissée sur le papier filtre étant calcinée et ajoutée à la solution.

Chlorures. — On opère sur 10 cc. de liqueur bouillie après destruction des matières organiques par le peroxyde de sodium, à l'ébullition, avec addition de chromate de potassium.

Soufre des sulfates. — 250 cc. sont concentrés à 10 cc. au bain-marie; on ajoute 2 cc. d'HCl et l'on évapore à siccité; le résidu est repris par l'eau, et la solution filtrée est étendue à 250 cc.; 100 cc. sont acidifiés par HCl, chauffés à l'ébullition et précipités par le chlorure de baryum.

Soufre des sulfures, sulfites et hyposulfites. — 10 cc. de liqueur

sont dilués à 500 cc., acidifiés par HCl et titrés avec une solution d'iode N/10, le flacon étant fermé et bien agité à la fin du titrage, pour réabsorber l'hydrogène sulfuré.

10 cc. de liqueur ou davantage sont versés dans un excès de chlorure de zinc ammoniacal N/5, dilués à environ 80 cc.; on chauffe la solution pour rassembler le sulfure; on filtre, et le précipité est lavé à l'eau à 40-50°. Le sulfure de zinc est versé dans un excès de solution d'iode N/10, acidifié par HCl, et, après dissolution complète du sulfure, l'excès d'iode est titré par une solution N/10 d'hyposulfite de sodium.

Sulfocyanure. — 1° *En l'absence de ferrocyanure*, 50 cc. de la solution sont traités par le carbonate de plomb, afin d'enlever les sulfures; le sulfure de plomb et le carbonate sont filtrés et lavés; on ajoute au filtratum du bisulfite de sodium contenant un peu d'acide sulfureux libre, puis un excès d'une solution de sulfate de cuivre à 10 p 100. La solution est alors chauffée à 70-80° pendant 5 à 10 minutes, pour rassembler le sulfocyanure cuivreux; on filtre, et le précipité est lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus aucune coloration avec le ferrocyanure de potassium dilué; le résidu est mis en digestion à 30-40° avec 25 cc. d'une solution à 4 p 100 de soude caustique (exempte de chlorures), puis filtré. Au filtratum on ajoute 5 cc. d'AzO³H (exempt d'oxydes d'azote) à 50 p. 100 et 1 cc. d'une solution saturée d'alun de fer; on filtre encore s'il est nécessaire, et l'on titre avec une solution N/10 de nitrate d'argent.

En présence de ferrocyanure, on agit ainsi :

50 cc. de liqueur sont légèrement acidifiés par SO⁴H², et l'on ajoute de l'alun de fer, jusqu'à coloration; on chauffe à 60°; on filtre le bleu de Prusse, et on le lave avec de l'eau contenant du sulfate de sodium; le filtratum est traité comme précédemment.

Soufre total. 50 cc. de liqueur sont versés lentement dans un excès de brome (exempt de soufre) et additionnés d'eau faiblement acidulée par HCl.

La solution oxydée est évaporée à siccité au bain-marie; le résidu est repris par l'eau bouillante; on filtre; après refroidissement, on complète le volume à 250 cc.; 100 cc. sont précipités par le chlorure de baryum.

Avec quelques liqueurs ammoniacales spéciales (fours à coke, hauts fourneaux), l'oxydation par le brome donne un précipité jaune de dérivés bromés des phénols, qui retiennent des traces de sulfate; on les fond avec un peu de mélange oxydant ou de peroxyde de sodium, et l'on joint au soufre de la liqueur oxydée.

Ferrocyanure. — A 250 cc. de liqueur acidifiée faiblement par SO⁴H², on ajoute de l'alun de fer, jusqu'à coloration rouge. On chauffe à 60°; on filtre; on lave le précipité à 2 ou 3 reprises avec de l'eau contenant du sulfate de sodium; on fait bouillir le filtre et son contenu pendant 5 minutes avec 10 cc. de solution

de soude caustique N/4 ; on dilue à 150 cc. ; on ajoute 15 cc. de solution de chlorure de magnésium 3N à la solution bouillante et l'on détermine ensuite par la méthode de Skirrow (*Journ. of. Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 319).

Acide cyanhydrique. — 50 cc. de liqueur sont distillés avec un excès de solution saturée de nitrate de plomb dans 25 cc. de NaOH N/4 : à la fin de la distillation (30 à 40 minutes à douce ébullition), on fait passer un courant d'air pendant quelques minutes, et le distillat est dilué à 400 cc. ; on ajoute un cristal d'iodure de potassium, puis la solution est titrée par le nitrate d'argent N/10.

Phénols. — Les phénols sont titrés par la méthode de Skirrow (*Journ. of. Soc. of. chem. Industry*, 1908, p. 58).

P. T.

Formation du sulfate d'aluminium basique par ébullition du sulfate de zinc avec l'alun. — M. le Dr O. SCHWEISSINGER (*Pharmaceutische Praxis*, 1910, p. 356). — L'auteur ayant eu à stériliser une solution aqueuse contenant parties égales d'alun et de sulfate de zinc, observa la formation d'un trouble laiteux, qui ne pouvait pas être attribué à des impuretés des produits employés, et qui était dû à la formation d'un sulfate d'aluminium basique.

On obtient le même résultat en chauffant une solution aqueuse de sulfate d'aluminium avec de l'hydroxyde d'aluminium, mais la réaction est beaucoup plus rapide si l'on fait bouillir l'alun avec du sulfate de zinc. On n'obtient aucune précipitation de sulfate d'aluminium basique en chauffant une solution aqueuse d'alun avec le sulfate de potassium ou de sodium, mais le sulfate de magnésium se comporte comme le sulfate de zinc.

A. B.

Recherches de petites quantités de soufre dans les substances organiques et minérales. M. E. DEUSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 1258). — Cette méthode repose sur la réduction des sulfates à l'état de sulfures et l'action de ce dernier sur l'acétate de plomb en liqueur alcaline. La méthode est tellement sensible que les plus grandes précautions doivent être prises pour éviter que les résultats soient faussés par les impuretés apportées soit par les réactifs soit par le combustible employé. Pour ce dernier, l'auteur n'a trouvé de convenable que le benzol moléculaire de Kalbaum, tel qu'on l'emploie pour les déterminations de poids moléculaires et qu'on fait brûler dans une lampe suédoise. On opère comme suit :

Le produit à essayer est mélangé dans une capsule avec 0 gr. 1 de carbonate de sodium et du papier à filtrer découpé et arrosé de quelques cc. d'eau pure ; on dessèche sur la lampe ; à la masse sèche on ajoute encore 0 gr. 2 de carbonate de sodium anhydre, et

l'on écrase avec un pilon ; le mélange est placé dans un morceau de papier à filtrer de 5 centim. de côté, et la capsule est essuyée avec du papier mouillé qu'on ajoute au mélange ; on forme un petit cylindre, qu'on porte à la lampe jusqu'à fusion ; la durée du chauffage est en moyenne de 7 à 8 minutes ; le produit fondu, qui contient encore quelques particules de carbone, peut être conservé à sec assez longtemps (1) pour faire les épreuves en série ; on le redissout dans l'eau distillée froide et l'on filtre. La présence du sulfure de sodium se manifeste souvent par son odeur. On fait l'épreuve dans des tubes de verre incolores, à fond plat ; la liqueur plombique est constituée par un mélange de 10 gouttes d'une solution d'acétate de plomb additionnée de 70 gr. d'eau distillée et 30 cc. de soude binormale.

On décèle ainsi 3/1000 de milligr. de soufre. Il faut choisir convenablement le papier à filtrer, car beaucoup de marques contiennent des traces de soufre. Le papier à cigarettes en contient très peu.

Le procédé est particulièrement applicable aux études de chimie organique et biologique.

E. S.

Acide formique dans l'acide acétique. — M. H. FINCKE (*Pharmaceutical Journal*, 1911, 1, p. 9). — L'acide acétique renferme souvent de l'acide formique ; Ost et Klein en ont dosé jusqu'à 0,6 p. 100 ; on peut déceler et même doser cette impureté par le procédé suivant : on chauffe, dans un appareil à reflux, pendant 2 heures, un mélange de 5 cc. d'acide acétique, 5 gr. d'acétate de sodium, 40 cc. d'une solution à 5 p. 100 de chlorure mercurique et 30 cc. d'eau. Il faut opérer au bain-marie. Le précipité de calomel indique la présence de l'acide formique ; son poids, multiplié par 0,0977, donne le poids de l'acide formique.

A. D.

Dosage de la cellulose dans les produits alimentaires. — M. le Dr BARTHOLOMÉ (*Journ. de Pharmacie d'Anvers*, 1910, p. 53). — On introduit, dans un matras d'Erlenmeyer de 750 cc. de capacité minimum, 3 gr. de substance dégraissée et 200 cc. de SO^2H^2 ($D = 1,25$) ; on surmonte le système d'un tube servant de réfrigérant, et l'on chauffe à la toile sur une petite flamme pendant une demi-heure ; on imprime de temps en temps au matras un mouvement de giration, afin de ramener en contact avec le liquide la substance qui aurait pu être entraînée par la mousse sur les parois ; puis on incline le matras sur un valet de paille.

(1) N'y a-t-il pas lieu de craindre l'altération si facile des sulfures alcalins par l'oxygène de l'air ? (*Note du traducteur*).

Presque immédiatement, la substance gagne le fond du matras, et l'on décante la plus grande partie du liquide surnageant dans un entonnoir à essorer, dont la surface filtrante a au moins 5 centim. de diamètre et dont le fond est garni d'une feuille de papier à filtrer qui soutient une autre feuille d'asbeste ; on filtre sous une dépression assez forte ; on obtient ainsi un filtratum complètement limpide ; on doit employer un entonnoir à plaque assez grande, parce que, avec certains produits, la filtration serait trop lente ; on fait bouillir à nouveau le résidu resté dans le matras avec 200 cc. d'eau ; on décante sur la feuille d'asbeste, et l'on lave jusqu'à disparition de toute acidité, en opérant surtout ce lavage par décantation, de façon à laisser dans le matras la plus grande partie du résidu ; on introduit alors dans une petite pissette 200 cc. de potasse ($D=1,25$), et, au moyen d'un jet de la pissette, on ramène ce qui se trouve sur le filtre dans le matras ; on fait bouillir pendant une demi-heure, comme on a fait avec SO^4H^2 ; puis, après dépôt, on décante sur l'asbeste ; on fait bouillir le résidu avec 200 cc. d'eau distillée ; on verse le tout dans l'entonnoir à essorer, et on lave au moyen de l'eau distillée bouillante jusqu'à disparition de toute alcalinité ; on dessèche à 110° et l'on pèse ; on incinère ensuite, et l'on soustrait le poids des cendres du poids initial ; la différence donne le poids de cellulose de 3 gr. de produit.

Si l'on a soin de laisser refroidir les solutions avant de les verser sur la feuille d'asbeste, une seule feuille suffit. Dans le cas contraire, une seconde feuille devient nécessaire lors de la reprise par la potasse du résidu provenant du traitement par SO^4H^2 .

Enfin, si l'on a du bon asbeste, la feuille de papier servant à le soutenir est inutile.

Composition chimique du café de Libéria. — M. GORTER (*Liebig's Ann. der Chem.*, 1910, p. 237). — L'auteur a constaté que le principe actif du café de Libéria n'est pas de la caféine, mais un chlorogénate double de caféine et de potassium. Il a isolé ce chlorogénate double en épuisant le café par l'alcool ; on évapore dans le vide la colature jusqu'à consistance sirupeuse ; il se forme des cristaux de chlorogénate de caféine et de potassium, qu'on purifie en le faisant recristalliser dans l'alcool à 60° ; le rendement est de 3,3 p. 100 du café employé.

Le chlorogénate de caféine et de potassium ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux prismatiques incolores, jaunissant si on les chauffe à 150° et brunissant vers 225° . Ses solutions aqueuses sont légèrement acides. Il se dédouble lorsqu'on le traite par le chloroforme en présence de l'eau. C'est là ce qui explique pourquoi le café sec et pulvérisé ne cède au chloroforme que le dixième environ de la caféine qu'il renferme, même après un épuisement à l'ébullition.

Les eaux-mères de la préparation du chlorogénate de caféine et de potassium contiennent de l'*acide coffalique* ($C^{34}H^{54}O^{15}$), qui cristallise dans l'alcool en prismes orthorhombiques incolores. Cet acide fond à 225° ; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool à 96° ; il est plus soluble dans l'alcool dilué. Sa saveur est sucrée. Chauffé avec les alcalis ou avec les acides, il fournit de l'isovalérate d'éthyle, reconnaissable à son odeur.

D'après M. Gorter, le café de Libéria contient encore de l'*acide citrique*, de la *tigronelline*, une *matière pectique* donnant, par hydrolyse, du galactose, une pentose et une oxydase qui détermine la coloration en vert du chlorogénate de caféine et de potassium.

M. Gorter estime que l'*acide cafétannique* des auteurs n'est qu'un mélange d'*acide coffalique* et d'*acide chlorogénique*.

Réaction colorée de la caféine. — M. VERDA (*Journal suisse de pharmacie* du 19 novembre 1910). — A propos de l'article publié par MM. Armani et Barboni (1) relativement à l'emploi du réactif phosphomolybdique de Welmans et du réactif phosphotungstique de Moreigne pour caractériser la caféine, M. Verda fait remarquer qu'il a lui-même signalé des réactions semblables dès 1903 (2) et qu'il en a même recherché les causes. Il a alors montré que l'acide phosphomolybdique est un réactif des dérivés aminiques qui, avec ou sans le concours des alcalis, déterminent la décomposition de l'acide phosphomolybdique, décomposition au cours de laquelle il se forme de l'oxyde bleu de molybdène par réduction.

M. Verda a alors constaté que la caféine ne réagit pas directement au contact du réactif de Welmans, même avec le concours de l'ammoniaque à froid, mais que, si l'on décompose la caféine en la chauffant avec la potasse caustique, on obtient une réaction très nette, due à la formation de triméthylamine.

Quant à l'emploi de la réaction de Welmans pour distinguer le café de ses succédanés dans les liqueurs et les extraits, M. Verda estime qu'il ne sera possible qu'à la condition de s'assurer que ces liqueurs et extraits ne contiennent pas de dérivés aminiques ni d'autres dérivés de l'azote (alcaloïdes ou autres) susceptibles de se décomposer par la potasse et de donner lieu à la formation de ces mêmes dérivés des amines.

Titrage de la pepsine. — MM. HERCOD et MABEN (*Journal suisse de pharmacie* du 14 janvier 1911). — Les auteurs ont comparé les procédés de titrage de la pepsine préconisés par les Pharmacopées allemande, américaine, anglaise, belge, française, italienne et suisse, et montré les difficultés qu'il y a à obtenir des

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 192.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1903, p. 1122.

titrages exacts ; à ce sujet, MM. Hercod et Maben signalent l'erreur commise par quatre chimistes allemands auxquels on fit essayer une pepsine américaine de titre 3.000 ; ces chimistes trouvèrent des titres variant de 100 à 333 ; cela tient à ce que ces chimistes avaient interprété différemment la Pharmacopée.

MM. Hercod et Maben pensent qu'une Commission internationale devrait adopter un titre qui, selon eux, ne devrait pas être inférieur à 2.000, et établir un procédé de dosage qui pourrait être le suivant :

Prendre un blanc d'œuf coagulé (obtenu en faisant bouillir un œuf pendant 10 minutes dans l'eau) ; le passer à travers un tamis de 15 mailles au centimètre carré, et le presser entre deux feuilles de papier à filtrer ; en peser 10 gr. et les introduire dans un ballon de 200 cc. contenant 100 cc. d'eau préalablement chauffée à 50° ; ajouter 0 gr. 25 d'HCl absolu et 5 cc. d'une solution de pepsine à 0,1 p 100 ; placer le flacon dans un bain-marie chauffé à 52° et faire digérer pendant 2 heures en agitant de quart d'heure en quart d'heure ; au bout de ce temps, l'albumine doit être dissoute en donnant une liqueur opalescente.

Recherche du sang dans l'urine. — M. WEITBRECHT (*Journal suisse de pharmacie*, 1910, p. 589). — L'auteur a essayé comparativement les réactifs suivants pour la recherche du sang dans l'urine : 1° teinture de résine de gaïac ; 2° teinture de résine de gaïac avec peroxyde de sodium ; 3° réactif de Meyer à la phénolphtaline ; 4° réactif à la benzidine.

Pour caractériser le sang dans une solution aqueuse, le réactif le plus sensible est le réactif de Meyer à la phénolphtaline, qui permet de déceler l'hémoglobine dans une solution au millionième ; dans l'urine, la sensibilité ne dépasse pas 1 p. 300.000.

Le réactif à la benzidine est encore moins sensible si l'on veut caractériser l'hémoglobine dans l'urine ; elle n'est que de 1 p. 10.000.

La réaction la plus sensible est celle qui utilise la teinture de gaïac et le peroxyde de sodium ; on peut caractériser l'hémoglobine dans une solution aqueuse ou dans l'urine qui en contient 1/400 000 ; voici comment on procède : on prend 5cc. du liquide à examiner, qu'on additionne de 3 gouttes de teinture de résine de gaïac ; on agite ; on ajoute une parcelle de peroxyde de sodium, puis 2cc. d'acide acétique à 30 p. 100 (jusqu'à réaction acide) ; on ajoute ensuite 2 à 3cc. d'alcool à 90° à la surface du mélange ; il se forme un anneau bleu à la couche de contact si le liquide contient de l'hémoglobine.

Méthode rapide pour la recherche et le dosage des nitrites dans l'urine. — M. C. DUCCO (*Trabajos presentados al Congreso internacional Americano. Moron (République Argentine)*),

Talleres Tipograficos de « El Imparcial », 1910). — On prend 5 à 10 cc. d'urine, qu'on additionne de quelques gouttes de solution d'acide sulfanilique et d'ammoniaque en quantité suffisante pour alcaliniser ; on obtient une coloration variant du jaune à l'orangé, suivant la quantité de nitrites contenue dans l'urine. Il y aurait lieu de déféquer au sous-acétate de plomb une urine qui serait trop colorée pour un examen direct. Le dosage se fera colorimétriquement en comparant avec une solution titrée de nitrite de soude ou de potasse.

G. P.

Huile de néflier du Japon. — M. G. MADERNA (*Bolletino chimico farmaceutico*, 1910, p. 713). — Les semences du néflier du Japon (*Eriobotrya japonica*) donnent une graisse d'un vert intense lorsqu'elle est obtenue par pression et vert-jaunâtre lorsqu'elle est extraite à l'aide d'un dissolvant. La quantité en est très faible (de 0,35 à 0,45 p.100).

Les constantes de cette graisse sont les suivantes :

Densité à 15° = 0,967 ;

Point de fusion = 49° ;

Indice de réfraction à 45° (Zeiss) = 75,5 ;

— d'acidité = 90,5 ;

— de saponification = 179,9 ;

— de Hehner = 92,6 ;

— de Reichert Meissl = 5,4 ;

— d'iode = 48,7.

Les acides gras présentent les caractères suivants :

Indice d'acidité = 160 ;

— de saponification = 173 ;

— d'iode = 58,5.

L'étude des acides gras obtenus par précipitation fractionnée au moyen de l'acétate de baryum a permis de reconnaître la présence des acides arachidique et palmitique.

A. D.

Dosage de l'iode dans les préparations iodotanniques. — M. J. GUIDI (*La Farmacia Moderna* de septembre 1910). — Le dosage de l'iode dans les préparations iodo-tanniques est toujours une opération assez longue. M. J. Guidi propose la méthode suivante, relativement simple et très suffisamment exacte : on verse dans une boule à décantation 20 cc. de la préparation à analyser ; on ajoute 10 cc. d'AzO³H pur et 30 cc. de chloroforme ; après agitation, on décante le soluté chloroformique d'iode, et l'on traite à nouveau par 20 cc., puis encore par 40 cc. de chloroforme, en séparant chaque fois par décantation ; les derniers 10 cc. doivent être incolores. On mêle les liquides chloroformiques, et l'on dose colorimétriquement par comparai-

son avec une solution témoin contenant un milligramme d'iode par 20 cc.

L'équation suivante donne la quantité d'iode contenue dans la solution chloroformique :

$$20 \text{ cc.} : 0,001 : p \text{ cc.} : x$$

$$x = \frac{0,001 \times p}{20}$$

Si la préparation à examiner contient de l'alcool, comme c'est le cas pour le vin iodotannique, il faut l'éliminer par l'ébullition et rétablir le volume primitif au moyen de l'eau distillée.

G. P.

Moyen rapide de déceler la présence de l'huile minérale dans l'huile de lin — M. PÉVENASSE (*Bulletin de l'Union pharmaceutique de Charleroi* d'octobre 1910).

— L'auteur prend 10 cc. de l'huile à essayer, qu'il additionne de 12 à 15 gouttes de solution de sulfocyanure de fer (préparée extemporanément avec une solution de perchlore de fer ne contenant que 1 milligr. de fer par cc. et quelques gouttes d'une solution étendue de sulfocyanure d'ammonium); il agite pendant une minute; si l'huile de lin est pure, elle prend une teinte jauneverdâtre; dans le cas contraire, il se produit une coloration brunâtre. Si l'on ajoute au mélange 5 à 6 cc. d'alcool méthylique, si l'on retourne 3 ou 4 fois le tube et si on laisse en repos pendant quelques minutes, la couche alcoolique qui surnage est incolore en cas de pureté de l'huile essayée; si l'huile a été additionnée d'huile minérale, la couche d'alcool méthylique prend une coloration qui varie du jaune au rose suivant la teneur en hydrocarbure et, partant, suivant la quantité de sulfocyanure resté intact. Cette couche incolore ou colorée peut être soumise aux épreuves suivantes : avec le ferrocyanure de potassium, la solution incolore (celle obtenue avec l'huile pure) ne donne aucune réaction; la solution colorée, au contraire, donne un précipité de bleu de Prusse.

En second lieu, le sulfure d'ammonium ne donne aucune coloration avec la solution incolore, tandis qu'on obtient une coloration noire de sulfure de fer avec la solution alcoolique colorée.

Copal de Sierra-Leone. — M. M. WILNER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, p. 491). — L'analyse du copal de Sierra-Leone a donné à l'auteur les résultats suivants : l'éther en dissout environ 60 p. 100, dont il a isolé environ 20 p. 100 d'acide leone-copal $C^{25}H^{40}O^3$, environ 30 p. 100 d'acide leone-copalol $C^{21}H^{30}O^2$, environ 8 p. 100 de leone-copalo-résine et 1 à 2 p. 100 d'huile éthérée. Après qu'on a traité par l'éther, on traite par l'éther-alcool, qui

dissout environ 40 p. 100, dont l'auteur a isolé environ 15 p. 100 d'acide leone-copaline $C^{14}H^{26}O^2$; 20 p. 100 de β -leone-copalo-résine $C^{14}H^{26}O^2$; 5 p. 100 de substances insolubles bassoriniques et 2 à 3 p. 100 de cendres composées de potasse, de soude, de chaux, de magnésie et de silice.

A. B.

Ergot de seigle. — MM. G. BARGER et A. J. EWINS (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 114). — L'ergotoxine $C^{35}H^{44}Az^5O^6$ est active, tandis que l'ergotinine $C^{35}H^{33}Az^5O^5$ est sans action physiologique. L'ergotinine est l'anhydride de l'ergotoxine et peut être obtenue par l'action de l'anhydride acétique. Lorsqu'on la porte à l'ébullition avec de l'alcool et de l'acide phosphorique, elle donne l'éther $C^{33}H^{30}Az^5O^3$, $CO^2C^2H^5$, d'où l'on conclut que l'ergotinine est une lactone et contient un groupe carboxyle.

Les deux alcaloïdes étant chauffés donnent un sublimé cristallin d'isobutyrylformamide $(CH^3)^2CH.CO.CO AzH^2$.

A. D.

Nouvelle falsification du lait. — M. WAUTERS (*Bulletin de la Société chimique de Belgique* de février 1911). — L'auteur signale une nouvelle falsification du lait consistant à employer l'homogénéisateur qui sert à diviser les globules de matière grasse dans le lait, de telle sorte que la séparation de la crème ne peut plus se produire dans les laits stérilisés en bouteille.

La fraude consiste à homogénéiser un mélange de lait écrémé et de graisse quelconque (graisse de coco, neutral-lard, oléomargarine, etc.) qui remplace le beurre. M. Wauters n'a pas eu en sa possession de laits ainsi falsifiés, mais il a eu à examiner un lait desséché dans lequel une partie du beurre était remplacée par de la graisse de coco ; dans un autre échantillon, le beurre était remplacé par un mélange de graisse de coco et de graisse animale.

La température critique de dissolution dans l'alcool et l'indice au *butyro-réfractomètre* de la matière grasse extraite de pareils laits a permis de déceler immédiatement la provenance de la graisse de coco, mais il n'en a pas été de même pour l'échantillon contenant à la fois de la graisse de coco et de la graisse animale, attendu qu'un mélange de ces deux graisses présente une température critique de dissolution dans l'alcool et un indice au *butyro-réfractomètre* semblables à ceux du beurre pur ; il a fallu recourir au dosage des acides volatils solubles et insolubles pour découvrir la fraude.

Dosage du mercure dans la pommade éltrine. — MM. STANLEY et ASTON (*Merck's Report*, 1911, p. 15). — Pour

doser le mercure dans la pommade citrine, on saponifie au bain-marie une prise d'essai de 3 gr. avec 3 gr. de potasse et 35 gr. d'eau; on filtre au bout de 48 heures; on traite le filtre avec le précipité par 50 cc. d'eau régale; on ajoute 50 cc. d'eau; on filtre et l'on évapore; on reprend le résidu par 100 cc. d'eau; on précipite par l'hydrogène sulfuré, et le précipité de sulfure de mercure est additionné de 30 cc. d'iode décinormal et de 5 cc. de sulfure de carbone; au bout d'une demi-heure, l'excès d'iode est titré à l'hyposulfite. 1 cc. d'iode correspond à 0 gr. 016074 de nitrate mercurique.

A. D.

Podophyllin. — J.-H. WILLIAMS (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I. p. 608). — Cette résine a été trouvée falsifiée par addition de 25p.100 d'aloès. Dans ces conditions, le produit donne avec l'eau une solution partielle. L'évaporation de la solution aqueuse permet de déterminer la proportion d'aloès ajouté.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Nouveaux mécanismes et nouvelles méthodes pour l'essai des métaux, par Pierre BREUIL, ancien chef du Laboratoire d'essais de la Compagnie du P. L.-M., chef honoraire de la section des métaux du Laboratoire d'essais du Conservatoire national des arts et métiers, secrétaire général des usines métallurgiques du Hainaut. 4 vol. de 316 pages avec 253 figures (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 12 fr. — Les éditeurs ont réuni en volume la série des articles publiés par M. Breuil dans la *Revue de Mécanique* et traitant des nouveaux mécanismes et nouvelles méthodes pour l'essai des métaux. L'auteur, grâce à ses fonctions antérieures, a été en contact immédiat avec les mécanismes et méthodes qu'il a décrits; aussi a-t-il présenté le sujet avec toute la compétence désirable. Il a fait l'examen critique et approfondi des innovations récentes du domaine de l'expérimentation des métaux. Son travail, dans lequel il a inséré un grand nombre de résultats qui lui sont personnels, offre une originalité et une envergure qui ont vivement attiré l'attention des personnes intéressées, en France comme à l'étranger. C'est la mise au point impartiale et autorisée de questions qui sont de plus en plus appréciées par les ingénieurs. On pourra voir d'ailleurs, en jetant un coup d'œil sur la table des matières de l'ouvrage, que celui-ci sort des sentiers battus et que sa documentation est puisée dans les meilleurs travaux français et étrangers. Les 250 figures qu'il contient en complètent la valeur.

Nous avons pensé qu'il était très intéressant de signaler ce volume à ceux de nos confrères qui s'occupent de l'analyse et de l'essai des

métaux. Les essais mécaniques viennent, en effet, compléter les essais chimiques, et il est utile d'en connaître les principes et la technique.

Guide complet de manipulations chimiques, conforme aux programmes du *Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles* (P. C. N.) Deuxième et troisième parties : *Dosages volumétriques et préparations*, par L.-P. CLERC. 1 vol. de 184 pages. (L. Geisler, éditeur, 1, rue de Médecis, Paris). Prix : 3 fr. 50. — Nous avons signalé la publication du premier volume de ce guide, qui a été bien accueilli tant par les étudiants auxquels il était plus particulièrement destiné, que par le corps enseignant. Ce second volume est rédigé avec le même souci de clarté, de précision et de minutie dans l'exposé des détails opératoires et des tours de main ; un assez grand nombre de paragraphes en petits caractères et de notes, dont le débutant peut omettre la lecture, donnent à l'étudiant curieux nombre de renseignements complémentaires utiles et exposent maintes applications qui peuvent être faites des modes opératoires indiqués. La description des appareils employés aux préparations et les principes de leur conduite sont exposés avec originalité et contribueront à développer le bon sens des étudiants, en même temps qu'à simplifier la besogne purement matérielle et quelque peu fastidieuse du montage des appareils.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret délimitant la région dans laquelle on a pour les vins un droit exclusif à l'appellation Bordeaux. — Par décret du 18 février 1911, l'appellation *Bordeaux* est exclusivement réservée aux vins récoltés dans le département de la Gironde, à l'exception de la commune de Carcans-Hourtin, dans le canton de Saint-Laurent ; de toutes les communes des cantons d'Arcachon, d'Audenge, de Belin et de la Teste ; des communes de Brach, Saumos, Lacanau, Le Temple, Le Porge, du canton de Castelnau ; de la commune de Lerm-et-Musset, dans le canton de Gignols ; des communes de Bourideys, Lucmau et Cazalis, du canton de Villandraut ; des communes de Hostens, Saint-Léger, Saint-Symphorien, du canton de Saint-Symphorien ; de toutes les communes du canton de Captieux.

Prix proposés par la Société chimique de France pour 1911. — *Prix du Syndicat des huiles essentielles* (fondation Pillet) (300 fr.). — Etude de la solubilité des huiles essentielles dans l'alcool éthylique ramené à divers degrés (de 30° à 93°).

Le Syndicat impose la condition que le prix ne pourra être accordé que pour un travail ayant été publié dans le *Bulletin de la Société chimique*.

Prix de la pharmacie Centrale de France (fondation Buchet) (250 fr.). — Etude d'un ou plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques

(250 fr.). — Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits nettement pharmaceutiques (préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc.).

(Secrétariat de la Chambre syndicale, 24, rue d'Aumale).

Prix de la Chambre syndicale des corps gras (pour chaque question : 250 fr.). — 1^o Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses, aussitôt après l'abattage des animaux, et qui peuvent influencer le goût et l'odeur des *premiers jus* servant à la fabrication de l'oléo-margarine.

2^o Etude des procédés permettant, pendant la clarification des premiers jus, une élimination complète des impuretés en suspension, gouttelettes d'eau et membranes, celles-ci devenant, en peu de temps, des centres d'altération.

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'Inspection spéciale.

(Secrétariat de la Chambre syndicale, 40, rue du Louvre).

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines (200 fr.). — Trouver un procédé pratique et rapide, basé sur une réaction chimique, pour reconnaître le degré de blutage d'une farine (cette question offre un intérêt spécial pour le contrôle des farines présentées à l'apurement des comptes d'admission temporaire et des farines destinées à l'alimentation de l'armée et qui, depuis une décision récente, doivent être blutées à 70 p. 100.

(Secrétariat de la Chambre syndicale, à la Bourse du Commerce).

Prix de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris, en collaboration avec M. Houdard (pour l'une ou l'autre question : 500 fr.). — 1^o Rapport entre les différents extraits, c'est-à-dire extrait à 100°, extrait densimétrique, extrait dans le vide, l'extrait sec ayant pratiquement une très grande importance dans les transactions et dans l'interprétation de l'analyse ;

2^o Procédé nouveau pour le dosage de la glycérine dans les vins, et spécialement dans les vins sucrés ;

3^o Recherche de l'acide tartrique ajouté aux vins ;

4^o Méthode simple et générale pour découvrir les matières colorantes artificielles dans les vins.

5^o Procédés et appareils nouveaux permettant un dosage plus rapide ou plus exact des éléments du vin : alcool, acide tartrique, tannin, glycérine, acides volatils, etc.

(Secrétariat de la Chambre syndicale, 2, rue du Pas-de-la Mule).

La Chambre syndicale n'ayant pu, l'année dernière, décerner le prix entier, elle admet gracieusement que, dans le cas où le prochain travail serait d'une valeur indiscutable et jugé tel par la Commission de la Société chimique et par son Conseil d'Administration, le prix de 500 francs pour 1909 pourrait au besoin être doublé.

Prix Chevreul (3.000 fr.). — Ce prix est destiné à encourager ou à récompenser des recherches faites dans le but d'obtenir un procédé industriel de préparation de la glycérine à partir d'autres produits que les corps gras.

Le prix de revient ne devra pas dépasser 2 fr. le kilo pour la *glycérine pure*.

Le mémoire pourra n'avoir pas été publié; il sera soumis dans les conditions ordinaires à l'appréciation de la Commission des prix.

Prix du groupement des fabricants de vernis (500 fr.). — Ce prix sera décerné à l'auteur d'un procédé d'exécution facile, pouvant être utilisé à l'atelier et en dehors des installations d'un laboratoire de chimie, permettant, en se basant sur les définitions de l'essence de térébenthine commerciale données par M. le professeur Vèzes (4), de reconnaître :

1° Dans l'essence essayée la présence des adultérants anormaux, et en particulier celle des dérivés du pétrole et celle de la benzine ;

(4) L'essence de térébenthine est le produit exclusif de la distillation aqueuse (distillation avec l'eau ou la vapeur d'eau non surchauffée) des sucés oléo-résineux provenant de diverses variétés de pins.

C'est un liquide incolore, parfois légèrement verdâtre ou jaunâtre, très fluide, d'odeur caractéristique.

L'essence de térébenthine commence à bouillir, sous la pression normale de 760 millim. de mercure, à une température comprise entre 152° et 156° et doit fournir à la distillation 80 p. 100 au moins de son poids au-dessous de 164°.

Elle doit être neutre ou peu acide, la limite d'acidité tolérée étant celle qui sature, vis-à-vis de la phtaléine du phénol, 1 gr.5 de potasse pure (KOH) par kilogramme d'essence.

Elle doit être complètement exempte d'essences minérales, comme de tous autres produits ne provenant pas de la distillation aqueuse des sucés oléorésineux des pins.

Elle peut contenir, par le fait même de sa fabrication, de petites quantités d'huile de résine et de colophane, dont la proportion totale ne peut dépasser 25 p. 100.

L'essence provenant du *Pinus maritima* (France, Espagne, Portugal) est lévogyre : la rotation qu'elle imprime à la lumière polarisée, dans un tube de 100 millim. et pour la raie D, peut varier de — 29° à — 33° : sa densité, mesurée à 25°, n'est jamais inférieure à 0,8375.

L'essence provenant du *Pinus halepensis* (Grèce, Algérie, Provence) est dextrogyre ; sa rotation, dans un tube de 100 millim. et pour la raie D, peut varier de + 38° à + 41° ; sa densité, mesurée à 25°, n'est jamais inférieure à 0,8550.

L'essence d'Amérique, provenant indistinctement de diverses sortes de pins (*Pinus pulustris*, *Pinus heterophylla*, etc.), est tantôt dextrogyre, tantôt lévogyre ; la valeur absolue de sa rotation est également très variable, sans jamais dépasser les valeurs indiquées ci-dessus pour les essences d'Europe ; sa densité, mesurée à 25°, n'est jamais inférieure à 0,8560.

NOTA. — On rencontre quelquefois des essences de térébenthine, sûrement exemptes de fraude, qui, provenant d'une fabrication défectueuse ou ayant vieilli au contact de l'air, sont plus acides ou plus riches en huile de résine et en colophane que les essences pures définies ci-dessus, ou encore dont la densité s'élève par trop au-dessus des limites inférieures qui viennent d'être indiquées. Ces défauts déprécient l'essence et la rendent non marchande ; mais ce n'est que dans le cas où ils seraient trop exagérés pour pouvoir s'expliquer par les causes naturelles indiquées ci-dessus qu'il y aurait lieu de conclure à la fraude : il en sera ainsi si l'acidité, définie comme plus haut, dépasse 5 gr. de potasse pure par kilogramme, ou si la proportion totale d'adultérants normaux (huile de résine et colophane) dépasse 5 p. 100, ou enfin si la densité (mesurée à 25°) dépasse 0,8650 pour l'essence du *Pinus maritima* et pour celle du *Pinus halepensis*, ou 0,8690 pour celle d'Amérique.

2° De fixer la proportion des aduîtérants normaux dans une essence non fraudée.

Conditions générales. — Les membres étrangers à la Société peuvent concourir pour ces prix.

Les candidats dont les travaux n'ont pas été publiés au *Bulletin* devront envoyer, avant le 1^{er} mars 1911, deux exemplaires de leur mémoire aux bureaux de la Société, 44, de Rennes. L'un de ces exemplaires sera transmis au Syndicat intéressé.

Les travaux seront jugés par la Commission des prix, dans laquelle siègera, avec voix délibérative, le donateur, ou le président du Syndicat donateur.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront aux concurrents qui en feront la demande les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux.

Les récompenses accordées donneront droit au titre de Lauréat de la Société chimique de France.

Distinction honorifique. — Par décret du 14 février 1911, M. Neumann, d'Asnières (Seine), membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*. Nous lui 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^e.

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^e.

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^e.

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

UN EMPLOI DE CHIMISTE au courant des analyses de produits alimentaires et agricoles, est sur le point d'être vacant aux Laboratoires de l'Institut œnologique et agronomique de Bourgogne, à Dijon. Les candidats sont priés d'adresser leur demande au Directeur.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le mécanisme de la disparition partielle du phosphore dans la calcination des matières organiques et sur une méthode de détermination des cendres de ces matières,

Par MM. Em. FLEURENT, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers
et L. LEVI, préparateur au laboratoire des Arts et Métiers.

En présentant, il y a quelques années, une note sur le dosage de l'acide phosphorique dans les matières alimentaires (1), l'un nous faisait connaître qu'à la suite de l'étude qu'il poursuivait, il reviendrait sur le mécanisme de la disparition partielle du phosphore durant la calcination de ces matières, et des matières organiques en général. C'est le résultat de cette étude, effectuée en commun, qui fait l'objet du présent mémoire.

Le phosphore est un élément constitutif très important des substances végétales et animales. On le rencontre dans toutes les cendres provenant de leur calcination, et, à cause du rôle qu'il joue dans l'élaboration des produits naturels, la proportion dans laquelle il existe dans ceux-ci est toujours, pour le chimiste comme pour le biologiste, des plus nécessaires à connaître.

Les combinaisons dans lesquelles le phosphore est associé à d'autres substances sont des plus diverses. Ce sont d'abord des phosphates minéraux de formule PO^4R^3 , PO^4R^2H , PO^4RH^2 , R étant pris comme métal monovalent.

Ce sont ensuite des produits dans lesquels le phosphore est combiné à la matière organique elle-même : phyline ou anhydro-oxyméthylène-diphosphate acide de chaux et de magnésie, graisses phosphorées telles que les lécithines, dans lesquelles le groupe OH de la choline est remplacé par l'acide distéarylphosphoglycérique ou par l'acide dioléylphosphoglycérique, ou enfin nucléines, dans lesquelles le phosphore, qui s'y rencontre parfois dans la proportion de 9 à 10 p. 100, est associé à la substance albuminoïde.

Pendant longtemps, pour doser le phosphore contenu dans ces combinaisons ou dans les produits qui les renferment, comme d'ailleurs pour doser la totalité de leurs matières minérales, on n'a connu qu'une seule méthode, celle de la calcination, qui donnait le poids des cendres, sur lesquelles on effectuait le dosage du

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 1.

phosphore à l'aide du réactif nitro-molybdique, ou sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Mais, on a reconnu que cette calcination présente de graves inconvénients, dus à la haute température qu'on est presque toujours obligé d'atteindre pour brûler les particules de charbon qui proviennent de la décomposition de la matière organique et dont la combustion est gênée par la fusibilité des substances minérales qui accompagnent cette matière. A cette température, les chlorurés se volatilisent, et les phosphates acides subissent une réduction partielle qui met en liberté du phosphore, lequel brûle et s'échappe sous la forme d'anhydride phosphorique.

L'importance de cette double perte rend impossible le dosage exact du chlore, du phosphore et des cendres elles-mêmes, et, comme conséquence, elle entache d'une erreur qui varie avec leur proportion, le calcul de tous les autres éléments dont la détermination est souvent des plus nécessaires.

Pour remédier à la perte des chlorures, M. Schløesing père a indiqué une méthode spéciale d'incinération permettant d'obtenir ce qu'il appelle des *cendres pures*. On commence par charbonner la matière en creuset fermé à la plus basse température possible; la masse noire ainsi obtenue est placée dans une nacelle qu'on introduit dans un tube de verre disposé sur une grille à combustion; on chauffe au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique, auquel on fait succéder un courant très lent d'oxygène, qui brûle progressivement le charbon, évitant ainsi, durant toute l'opération, une élévation sensible de la température.

Avec la méthode de M. Schløesing, on évite la perte des chlorures, mais nous démontrerons plus loin qu'elle manque d'efficacité relativement à la perte du phosphore.

Pour remédier à cette dernière perte, et plus particulièrement lorsqu'on a spécialement en vue la détermination du phosphore, on a proposé d'effectuer la calcination en présence d'une quantité variable de chaux caustique. L'effet de cette addition est loin d'être absolu, surtout lorsqu'il s'agit de combinaisons phosphorées comme les lécithines ou les nucléines.

Le moyen d'éviter tous ces inconvénients a été indiqué par M. Garola (1) et par l'un de nous (2) : il consiste à détruire la matière organique, soit par SO^3H^2 seul (méthode de Kjeldahl), soit par l'action successive de AzO^3H ($D = 1,48$) et de SO^3H^2 (méthode Fleurent), procédé auquel l'expérience a montré qu'il

(1) *Congrès international de chimie appliquée*, 1896, 2^e vol., p. 161.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 1.

est nécessaire de faire subir une légère correction que nous indiquons ci-après.

Si le problème est résolu en ce qui concerne la détermination du phosphore seul, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de calculer le phosphore par rapport aux cendres, ou de déterminer les cendres elles-mêmes, celles-ci ne pouvant être obtenues par un autre procédé que celui de la calcination. Dans ce cas, toutes les erreurs que nous avons signalées précédemment subsistent.

Le problème étant ainsi posé, nous avons été amenés, avant de le résoudre, à spécifier les conditions dans lesquelles, au cours de la pyrogénéation, le phosphore disparaît des substances organiques végétales ou animales qui le contiennent.

Des pertes de phosphore. — Il nous a paru tout d'abord intéressant de déterminer :

1^o Quelles sont les proportions de phosphore qui peuvent disparaître durant la calcination des matières organiques ;

2^o A quel moment de la calcination ces proportions de phosphore sont principalement entraînées.

A cet effet, nous avons opéré sur des substances végétales et animales dans lesquelles la teneur en phosphates est plus ou moins élevée, comme le blé, l'orge, les haricots blancs, le lait, la viande de cheval, le jaune d'œuf, etc.

Nous avons commencé par doser sur un échantillon la quantité exacte de phosphore contenu dans la matière traitée et nous avons eu recours, pour ce dosage, à la méthode utilisant AzO^2H et SO^2H^2 à laquelle nous avons fait allusion précédemment et que nous avons légèrement modifiée, comme nous le dirons plus loin.

Cela fait, à l'aide du procédé ordinaire, nous avons dosé le phosphore :

1^o Sur un échantillon simplement charbonné en creuset fermé, la masse étant dissoute par l'action successive de AzO^2H et de SO^2H^2 ;

2^o Sur les cendres d'un échantillon obtenues par le procédé de M. Schlœsing ;

3^o Sur les cendres d'un échantillon obtenues par calcination directe à l'air libre.

Dans ces deux derniers cas, l'attaque du résidu minéral et la précipitation ont été faites par la méthode ordinaire.

Nous indiquons ci-dessous quelques résultats obtenus par ces différentes méthodes, dans lesquelles le phosphore a été calculé en P^2O^5 et rapporté à 100 parties de la matière mise en œuvre, sauf pour le jaune d'œuf où l'opération est faite sur la matière sèche.

Blé A	{	Méthode Fleurent	0,945 de P ² O ⁵ p.100
		Sur cendres du procédé Schløesing.	0,843 —

Soit une perte en P²O⁵ de 0,102 p. 100 par rapport au blé et de 10,80 p. 100 par rapport au P²O⁵ total.

Blé B	{	Méthode Fleurent	0,780 de P ² O ⁵ p.100
		Sur cendres du procédé Schløesing.	0,536 —
		Sur cendres de calcination directe à l'air	0,543 —

Soit, par le procédé Schløesing, une perte en P²O⁵ de 0,244 p.100 par rapport au blé et de 31,28 p. 100 par rapport au P²O⁵ total, et, par la calcination à l'air, une perte de 0,237 p. 100 par rapport au blé et de 30,38 p. 100 par rapport au P²O⁵ total.

Jaune d'œuf	{	Méthode Fleurent	2,33 de P ² O ⁵ p.100
		Sur cendres du procédé Schløesing.	1,72 —

Soit une perte en P²O⁵ de 0,81 p. 100 par rapport au jaune d'œuf traité et de 32 p. 100 par rapport au P²O⁵ total.

Haricots blancs	{	Méthode Fleurent	0,875 de P ² O ⁵ p.100
		Sur cendres du procédé Schløesing.	0,811 —

Soit une perte en P²O⁵ de 0,064 p. 100 par rapport aux haricots traités et de 7,31 p. 100 par rapport au P²O⁵ total.

Orges	{	Méthode Fleurent	0,984 de P ² O ⁵ p.100
		Sur cendres du procédé Schløesing.	0,504 —

Soit une perte en P²O⁵ de 0,480 p. 100 par rapport à l'orge et de 48,97 p. 100 par rapport au P²O⁵ total.

De ces essais, on peut tirer différentes conclusions :

1^o Quelles que soient les précautions prises pour conduire la calcination des matières organiques, les pertes d'acide phosphorique sont inévitables ;

2^o Ces pertes sont extrêmement variables ; si, dans certains cas, où le passage de l'oxygène est d'une lenteur extrême, la perte est déjà de 10,80 p. 100 de l'acide phosphorique total, cette perte atteint 32 p. 100 pour le jaune d'œuf et près de 49 p. 100 pour certains produits comme les orges ;

3^o Dans la partie de la calcination qui consiste à charbonner simplement la matière en creuset couvert, la perte en phosphore, sauf dans le cas des substances riches en matières grasses sur lesquelles nous reviendrons plus loin, est sensiblement nulle. Elle prend toute son importance seulement lorsqu'à lieu la combustion du charbon, soit par l'oxygène pur, soit par l'oxygène de l'air.

Enfin, ces essais montrent que les procédés de calcination

actuellement utilisés ne permettent pas de doser exactement les matières minérales que ces substances contiennent.

Réactions qui causent le déplacement du phosphore. — Il est presque superflu de dire qu'il vient immédiatement à l'esprit qu'une des réactions susceptibles de produire la disparition partielle du phosphore dans la calcination des matières organiques est la même que celle qui donne naissance à la préparation du phosphore industriel. Dans toutes ces matières, on rencontre une proportion plus ou moins considérable du phosphore sous la forme de phosphates acides, et il est certain que la totalité ou une partie de ces phosphates peut être réduite par le charbon formé et donner du phosphore, qui brûle et s'élimine sous la forme d'anhydride phosphorique.

Cependant il nous a paru intéressant de nous rendre compte de cette réaction, non pas dans les conditions où elle se produit industriellement, mais dans les conditions mêmes où s'accomplit la calcination des substances organiques dans lesquelles on veut doser le phosphore.

Pour cela, nous avons pris du phosphate monocalcique, dans lequel nous avons dosé l'acide phosphorique ; d'autre part, nous avons additionné ce phosphate monocalcique de proportions variables de charbon de sucre ; nous avons calciné ces mélanges et dosé l'acide phosphorique restant. Nous avons ainsi trouvé que la perte moyenne en P_2O_5 était de 21,2 p. 100.

Lorsqu'on rapproche ce chiffre des pertes indiquées ci-dessus, on est amené à conclure que, dans certains cas, pour les organes particulièrement, la réaction du charbon sur les phosphates acides n'est pas suffisante pour expliquer les chiffres trouvés.

Or, on sait que certains corps, la silice notamment (Wœhler l'a indiqué depuis longtemps), peuvent déplacer le phosphore de ses combinaisons métalliques. Nous avons donc été amenés à répéter, pour la silice, la série des opérations ci-dessus indiquées pour le charbon, c'est-à-dire que nous avons calciné, dans les mêmes conditions, du phosphate monocalcique mélangé à des proportions variables de silice pure. Le dosage de l'acide phosphorique avant et après la calcination nous a permis de constater que, avec la silice, la perte moyenne atteint 25,4 p. 100 du P_2O_5 préexistant dans le mélange.

C'est un fait bien connu que la silice se rencontre toujours, en proportions plus ou moins considérables dans les produits de la calcination des diverses matières organiques, des matières végétales principalement. Il est donc certain que cette silice, au cours de la calcination, ajoute son action à celle qu'exerce le charbon

sur les phosphates acides et contribue ainsi à augmenter la perte en P^2O^5 . Ainsi s'explique la perte considérable de 49 p.100 que nous avons signalée pour l'orge. En effet, l'orge est, parmi les graines des céréales, celle qui emprunte au sol des proportions de silice les plus élevées ; alors que, dans les cendres de blé, la quantité de silice est de 1,5 p. 100, elle atteint, dans certaines orges, 20 à 30 p. 100.

Mais ce ne sont pas là les seules causes de la disparition du phosphore pendant la calcination, et l'expérience nous a conduits à en découvrir une troisième

Nous indiquons plus loin une méthode destinée à mettre l'expérimentateur à l'abri de cette perte. Or, lorsque nous avons voulu l'appliquer au dosage des cendres et du phosphore dans un certain nombre de substances organiques, nous avons constaté que, si elle donnait des résultats parfaits avec la plupart de ces substances, il en était d'autres pour lesquelles il était impossible de retrouver la totalité de l'acide phosphorique. Ces substances sont surtout celles qui sont riches en matières grasses, telles que le jaune d'œuf, la viande, etc., ainsi que le prouvent les déterminations ci-après, rapportées à la matière sèche.

Jaune d'œuf non dégraissé :

Méthode Fleurent (attaque par AzO^3H et SO^4H^2) 1,176 de P^2O^6 p. 100

Méthode Fleurent et Lévi (calcination rectifiée) 1,030 —
Soit une perte de 12,41 p. 100.

Jaune d'œuf non dégraissé :

Méthode Fleurent (attaque par AzO^3H et SO^4H^2) 0,905 —

Méthode Fleurent et Lévi (calcination rectifiée) 0,813 —
Soit une perte de 21,21 p. 100.

Viande de cheval non dégraissée :

Méthode Fleurent (attaque par AzO^3H et SO^4H^2) 2,306 de P^2O^5 p. 100

Méthode Fleurent et Lévi (calcination rectifiée) 1,900 —
Soit une perte de 17,57 p. 100.

Jaune d'œuf dégraissé :

Méthode Fleurent (attaque par AzO^3H et SO^4H^2) 3,39 de P^2O^3 p. 100

Méthode Fleurent et Lévi (calcination rectifiée) 3,41 —

Soit aucune perte.

Viande de cheval dégraissée :

Méthode Fleurent (attaque par AzO^3H et SO^4H^2)	1,96 de P^2O^5 p. 100
Méthode Fleurent et Lévi (calcination rectifiée)	1,95 —

Soit aucune perte.

On voit donc que les pertes en phosphore que nous avons constatées précédemment deviennent nulles, dans l'application de notre méthode, lorsqu'on a soin de débarrasser au préalable les substances de leur matière grasse.

A quel moment de l'opération l'influence de la matière grasse se manifeste-t-elle ? La comparaison entre les chiffres précédents permet de penser que c'est dans la première période de la calcination, c'est-à-dire pendant la destruction de la matière organique.

Pour nous en assurer, nous avons repris des échantillons de jaune d'œuf, de viande de cheval non dégraissée, ainsi qu'un échantillon de graine de colza, sur lesquels, préalablement, nous avons dosé l'acide phosphorique par la méthode utilisant AzO^3H et SO^4H^2 . Nous avons placé ensuite un poids connu de ces diverses matières dans des creusets de platine couverts, et nous les avons chauffés à aussi basse température que possible, jusqu'à disparition des matières volatiles ; puis, sur la matière ainsi charbonnée, nous avons dosé, par la même méthode, l'acide phosphorique ; nous avons trouvé :

Jaune d'œuf non dégraissé :

Sur le produit naturel desséché	2,576 de P^2O^5 p. 100
Sur le produit charbonné.	2,180 —

Soit une perte de 15,37 p. 100.

Viande de cheval non dégraissée :

Sur le produit naturel desséché	1,788 de P^2O^5 p. 100
Sur le produit charbonné,	1,682 —

Soit une perte de 5,92 p. 100.

Graine de colza non dégraissée :

Sur le produit naturel.	1,851 de P^2O^5 p. 100
Sur le produit charbonné.	1,731 —

Soit une perte de 3,83 p. 100.

Ces résultats montrent que c'est pendant la destruction de la matière organique que la matière grasse agit pour entraîner le phosphore à l'état de combinaison volatile. Quel est le mécanisme de cette action ? Quels sont les produits qui prennent naissance durant cette première période de la calcination ? Ce sont là des

questions dont nous poursuivons l'étude et sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

En définitive, la perte en phosphore qui se produit durant la calcination des matières organiques ont pour cause : 1^o l'action du charbon sur les phosphates acides ; 2^o l'action de la silice ; 3^o l'action des matières grasses sur les combinaisons phosphorées.

Il y a lieu de remarquer que l'action des matières grasses est surtout sensible lorsqu'on calcine des matières animales, qui en contiennent toujours des quantités importantes. Lorsqu'il s'agit de produits végétaux, sauf pour certains d'entre eux, comme les graines oléagineuses, cette action est nulle et négligeable, ces produits ne contenant que des quantités très faibles d'huile ou de graisse.

(A suivre)

Dosage du tungstène à l'aide du chlorure stanneux,

Par B. MIVAN¹, docteur ès sciences physiques.

Lorsqu'on a le tungstène en solution à l'état de tungstate, on peut le précipiter et le doser à l'état de trioxyde WO_3 ; il suffit, pour cela, de rendre la solution acide soit par HCl , soit par AzO^3H , soit par SO^4H^2 .

L'acide tungstique est légèrement soluble dans les acides minéraux ; aussi, dans les ouvrages de chimie analytique, conseille-t-on d'insolubiliser l'acide tungstique en évaporant plusieurs fois au bain-marie la solution additionnée d'un excès d'acide et en chauffant le résidu sec pendant quelque temps à 120° .

Pour éviter ces opérations, qui sont un peu longues, nous avons cru utile d'étudier une méthode de dosage du tungstène basée sur la précipitation de l'acide tungstique par un excès d'une solution de chlorure stanneux fraîchement préparée.

Le chlorure stanneux précipite le tungstène de ses solutions à l'état d'oxyde de tungstène W^2O^5 , et l'on sait que cette réaction est très sensible.

Pour nous assurer que la précipitation est complète et que l'oxyde de tungstène ne se redissout pas pendant le lavage, nous avons effectué les expériences suivantes : nous avons dissous 2 gr. d'acide tungstique absolument pur dans une quantité suffisante d'ammoniaque concentrée et nous avons porté le volume de cette solution à un litre.

Nous aurions pu choisir comme dissolvant la potasse ou la soude caustique, le choix de l'alcali n'exerçant aucune influence sur l'exactitude de l'opération.

Pour effectuer le dosage, nous avons pris chaque fois 50 cc. de cette solution, contenant par conséquent 0 gr.1 d'acide tungstique.

Pour précipiter l'oxyde de tungstène de cette solution, nous avons ajouté 20 cc. d'une solution de chlorure stanneux préparée avec 50 gr. de sel cristallisé et 200 cc. d'HCl concentré ; après avoir fait bouillir le mélange pendant une ou deux minutes, nous avons laissé le précipité se déposer ; nous avons lavé le précipité avec de l'eau chaude. Comme l'oxyde de tungstène se dépose très facilement, on peut, en quelques minutes, laver plusieurs fois le précipité sans que l'eau surnageant le précipité, se refroidisse ; dans ces conditions, le précipité reste floconneux, et il ne se produit aucun trouble de l'eau de lavage.

L'oxyde ainsi précipité a été calciné et pesé à l'état de trioxyde.

Voici les résultats des expériences :

WO ³ calculé	WO ³ obtenu
0 gr.1	0 gr.0995
0 gr.1	0 gr.1
0 gr.1	0 gr.0995
0 gr.1	0 gr.1005
0 gr.1	0 gr.1005

Pour nous assurer que le résidu de la calcination des essais ne contenait pas d'étain entraîné, nous l'avons soumis à l'analyse.

Nous avons réuni plusieurs de ces résidus, que nous avons chauffés dans un courant d'hydrogène ; le produit de la réduction a été repris par HCl 5N et filtré ; dans le filtratum, nous avons laissé passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui n'a donné aucun précipité, d'où nous avons conclu que l'étain n'avait pas été entraîné dans le précipité d'oxyde de tungstène.

Nous avons effectué également quelques expériences dans le but de savoir si la présence de fer pouvait compromettre l'exactitude de la méthode.

Dans ce but, nous avons ajouté dans les prises d'essais 10 à 20 cc. d'une solution de chlorure ferrique N/2, et nous avons achevé l'opération comme précédemment.

Voici les résultats de ces expériences :

WO ³ calculé	WO ³ obtenu
0 gr.1	0 gr.1005
0 gr.1	0 gr.1005

Le fer n'exerce donc aucune influence sur l'exactitude de la méthode.

Qu'il me soit permis ici de présenter mes remerciements à M. le professeur De Koninck, qui a bien voulu m'autoriser à effectuer ce travail dans les laboratoires de chimie analytique de l'Université de Liège.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100,

Par M. L. WURTS,
Laboratoire de l'Etat de Liège.

Nous avons eu l'occasion, au Laboratoire de Liège, d'appliquer fréquemment la méthode Pemberton-de Molinari (1) au dosage de l'acide phosphorique dans les différentes matières phosphatées du commerce. Nous avons pu constater que le titrage du précipité phosphomolybdique donne des résultats satisfaisants comparativement à la méthode au nitromolybdate. Non seulement le dosage volumétrique de l'acide phosphorique donne, s'il est bien appliqué, des résultats d'une grande exactitude; mais il a aussi l'avantage d'être très rapide et économique. De plus, il procure au chimiste une grande sécurité, car le contrôle au moyen de cette méthode se fait par des réactifs différents de ceux employés pour la méthode au nitromolybdate d'ammoniaque.

A l'époque de la publication de la note de M. de Molinari, la vente des scories de déphosphoration se faisait généralement en Belgique d'après la teneur en acide phosphorique total et le degré de finesse de la mouture. A la suite des travaux de Wagner, de Molinari, Ligot et Schreiber, il a été reconnu qu'il existe une relation assez étroite entre l'action fertilisante des scories et leur richesse en acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100, et les transactions faites d'après la solubilité citrique tendent à se généraliser. Le dosage de l'acide phosphorique soluble s'impose d'autant plus que le cultivateur a intérêt à ne payer, dans les scories, que la partie de l'acide phosphorique immédiatement utilisable par les plantes.

D'après le recueil officiel des méthodes de convention de 1904, le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique se fait par le nitromolybdate (2). Les résultats donnés par cette

(1) Cette méthode est indiquée dans le *Recueil officiel des méthodes de convention 1903*, pages 27 et suivantes.

(2) On pèse 5 gr de scories, qu'on introduit dans un ballon de 500 cc; on délaye dans un peu d'eau et 10 cc. d'alcool fort; on ajoute 10 cc. d'une solution d'acide citrique à 10 p 100 et l'on porte immédiatement le volume à 500 cc.; on agite pendant une demi-heure; on filtre et l'on dose l'acide phosphorique, dans 50 cc. de la solution, par le nitromolybdate d'ammoniaque.

méthode sont bons, mais les différentes manipulations qu'elle comporte sont longues.

Le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100 étant devenu une besogne courante dans les laboratoires agricoles, il devenait nécessaire de le rendre pratique, sans lui faire perdre de son exactitude. Guidés par ces considérations, nous avons essayé, avec notre directeur, de rechercher s'il était possible de le pratiquer au moyen du procédé volumétrique ordinaire.

La question paraissait facile à résoudre, car on pouvait croire qu'il suffisait d'éliminer l'hydrogène sulfuré pour être dans les conditions voulues.

Le mode opératoire suivant ne nous a cependant fourni que des résultats erronés et généralement supérieurs de 1 p. 100 environ à ceux obtenus par la méthode au nitromolybdate.

On prélève 10 cc. de la solution citrique ; on ajoute quelques gouttes d'HCl, et l'on porte à l'ébullition pendant 3 minutes ; on ajoute, comme pour le procédé de titrage habituel, 10 cc. d' AzO^3H ($D = 1,40$), 15 cc. de nitrate ammoniac et de l'eau en quantité suffisante pour avoir un volume de 60 cc. ; on chauffe à l'ébullition ; on retire du feu et on laisse couler 25 cc. de molybdate d'ammoniac ; une ébullition plus prolongée avec HCl ne nous a pas donné de résultats constants. Nous nous sommes adressé successivement au brome, à AzO^3H , à SO^4H^2 pour nous débarrasser de l'hydrogène sulfuré. Les expériences faites sur plusieurs échantillons nous ont fourni les mêmes excédents que dans les cas précédents. Nous nous proposons d'en rechercher les causes dans la suite.

Le mode opératoire suivant nous a donné toute satisfaction.

Mode opératoire. — 10 cc. de la solution citrique (5 gr. pour 500 cc. de solution citrique à 2 p. 100) sont additionnés de quelques gouttes d'HCl et évaporés à siccité dans une petite capsule en porcelaine à fond plat (cette évaporation demande de 8 à 10 minutes) ; on reprend par 3 à 4 gouttes d' AzO^3H et quelques cc. d'eau ; on transvase dans un becherglas d'une capacité d'environ 150 cc. ; on ajoute 10 cc. d' AzO^3H ($D = 1,40$ (1), 15 cc. de nitrate d'ammoniac, et l'on porte à l'ébullition ; on retire du

(1) Réactifs :

1° Acide nitrique ($D = 1,40$).

2° Nitrate d'ammoniac, solution saturée.

3° Molybdate d'ammoniac : 90 gr. de molybdate d'ammoniac sont dissous dans environ 950 cc. d'eau ; on ajoute quelques gouttes d'ammoniac ; on complète le volume à 1000 ; on laisse déposer et l'on filtre.

4° Acide sulfurique : il doit avoir le même titre, volume à volume, que

feu, et, après 2 ou 3 minutes, on laisse couler 25 cc. de molybdate. Après quelques instants, le précipité de phosphomolybdate se dépose; on agite à l'aide d'une baguette en verre et on laisse de nouveau déposer pendant une dizaine de minutes; on filtre et on lave à l'eau froide, de façon à enlever l'acide. Nous avons constaté que, généralement, après cinq ou six lavages, l'acidité du filtratum est négligeable; on dissout le précipité phosphomolybdique dans la potasse titrée de façon à avoir environ un excès de 1 à 2 cc. de potasse, qu'on retire d'ailleurs, après addition de 0 cc. 5 de phénolphtaléine et environ 50 cc. d'eau distillée, par SO^{H}_2 titré. Le nombre de cc. de potasse employé, moins la quantité de SO^{H}_2 ayant servi à neutraliser la potasse en excès, donne directement le pourcentage en acide phosphorique.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus par cette méthode comparativement à ceux fournis par le procédé au nitromolybdate et par la méthode citro-mécanique.

Pour les dosages nitromolybdiques et citro-mécaniques, nous nous sommes assuré que la précipitation était complète en vérifiant les filtrats par le nitromolybdate et la mixture magnésienne.

N° d'ordre	Par volumétrie P^{O}_5 p. 100	Par le nitromolybdate P^{O}_5 p. 100	Par le procédé citro-mécanique P^{O}_5 p. 100	Différence en plus par le procédé citro mécanique
1	7,53	7,53	7,76	0,23
2	14,90	15,20	14,98	—
3	14,40	14,65	15,02	0,37
4	13,45	13,55	14,15	0,60
5	13,00	12,85	13,51	0,66
6	14,50	14,41	15,56	1,15
7	16,20	16,23	16,87	0,64
8	14,65	14,52	15,41	0,89
9	13,70	13,44	14,35	0,91
10	15,10	14,85	15,69	0,84
11	16,80	17,05	17,02	—
12	16,88	16,84	17,56	0,72
13	16,65	16,44	17,51	1,07
14	13,80	13,47	14,49	1,02
15	15,45	15,54	16,03	0,49

Il résulte de ce tableau que la méthode volumétrique, modifiée d'après le mode opératoire exposé ci-dessus, donne des résultats

la potasse caustique; on le prépare en étendant 326 cc. 5 d'acide normal à 1 litre.

5° Potasse caustique: on étend 326 cc. 5 de potasse normale à 1 litre; 1 cc. correspond à 1 milligr. d'acide phosphorique.

6° Indicateur: on dissout 1 gr. de phénolphtaléine dans 100 cc. d'alcool à 60°; on emploie 0 cc. 5 de cette solution pour chaque titrage.

satisfaisants comparativement à la méthode par le nitromolybdate.

Nous nous proposons de rechercher dans la suite les causes pour lesquelles on trouve généralement des résultats exagérés par l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100.

Dosage de la théobromine et de la caféine,

PAR M. C. MONTHULÉ.

Lorsqu'on épuise par la benzine un mélange de théobromine et de caféine, il est parfois difficile de dissoudre la totalité de la caféine, notamment en présence d'alcalis, et par suite d'obtenir une séparation exacte des éléments du mélange.

La proportion de ces éléments peut être obtenue très facilement par une légère modification de la méthode de Kunze.

Au lieu de déterminer la précipitation de la théobromine par ébullition de la solution ammoniacale, on parvient au même résultat en neutralisant cette solution par l'acide acétique. En évitant un excès d'acide, on obtient un précipité gélatineux contenant toute la théobromine, la caféine restant dissoute.

On peut opérer de la façon suivante : 0gr.20 du mélange à essayer sont dissous dans une petite quantité d'ammoniaque et introduits dans un ballon jaugé de 100 cc, puis additionnés de 20 cc. de solution décimale d'azotate d'argent. S'il se formait un précipité, on le redissoudrait par une nouvelle addition d'ammoniaque; on ajoute de l'eau distillée de façon à remplir la moitié du ballon, puis, avec une goutte de solution de phénolphthaléine comme indicateur, on neutralise l'ammoniaque en versant avec précaution de l'acide acétique jusqu'à décoloration complète et en évitant un excès d'acidité; on complète 100 cc. avec l'eau distillée; on filtre; on prélève 50 cc. du filtratum, sur lesquels on dose l'argent non combiné par la méthode Charpentier-Volhard.

Soit n le nombre de divisions de sulfocyanure employé; le poids de théobromine pour 100 gr. du mélange sera :

$$(10 - n) \times 16,6 \text{ (d'après Kunze et Génin).}$$

Naturellement, la méthode n'est pas applicable en présence des chlorures, bromures, iodures, etc., ou tout au moins, il y aurait lieu d'en tenir compte dans le calcul.

On obtiendra la caféine en épuisant par le chloroforme le résidu de l'évaporation au bain-marie, en présence de chlorure

de sodium, d'une autre portion du filtratum obtenu précédemment.

Mode opératoire pour obtenir avec précision le dosage des acides solubles totaux dans les corps gras,

par M. Albert BRUNO,

Chimiste chef du laboratoire central du Service de la répression des fraudes (1).

Parmi les déterminations officiellement prescrites en France pour l'analyse des matières grasses, et des beurres en particulier, figure le dosage des acides solubles totaux, selon les indications de M. Planchon.

On détermine l'indice de saponification, ou nombre de Kettstorfer, sur 5 gr. Pour cela, on saponifie au moyen de 25 cc. de solution alcoolique de potasse normale, en maintenant sous un réfrigérant à reflux une douce ébullition pendant un quart d'heure. On titre en présence de la phénolphthaléine, en versant une solution d'HCl N/2.

L'opération se fait dans un flacon d'Erlenmeyer de 200 à 250 cc., jaugé spécialement en y introduisant 150 cc. d'eau alcoolisée à 15 p. 100, chauffant à 50°, et marquant soit à l'aide d'une pointe de diamant, soit par un trait de vernis, le niveau du liquide.

Après le titrage, on continue l'addition de liqueur acide jusqu'à ce qu'on ait versé le volume correspondant à la saturation de la liqueur alcoo-potassique employée pour la saponification (volume déterminé chaque fois par un essai à blanc).

L'acidité totale de l'essai correspond alors aux acides gras, solubles et insolubles, qui sont ainsi remis en liberté.

On ajoute de l'eau distillée chaude pour atteindre, à 50° environ, le trait de repère préalablement tracé sur la fiole conique dans laquelle on fait l'opération. Par une agitation énergique, on fait passer en solution une partie des acides, tandis que le reste surnage sous la forme d'une couche huileuse. Après refroidissement et filtration, on titre les acides dissous, sur une partie aliquote de la solution, au moyen d'une liqueur alcaline N/10.

La possibilité d'obtenir, sur une seule prise d'essai, deux résultats importants est un gros avantage. Toutefois, jusqu'ici, les erreurs opératoires entachaient gravement la deuxième détermination, car il est impossible d'amener la solution à un volume exact, en affleurant à un trait de repère tracé à mi-hauteur sur une fiole conique de 250 cc.

(1) Extrait des *Annales des falsifications*.

Il est possible d'obtenir des résultats exacts en substituant aux dites fioles coniques des fioles jaugées du modèle ci-dessous, à col large, allant au feu, et portant un trait de jauge vers la base du col, à 151 cc. 8.

L'affleurement se fait à la température de 50° environ, à la limite de séparation de la solution aqueuse et des acides gras.

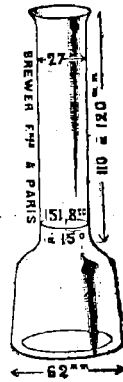
Il reste au-dessus du trait une chambre suffisante pour une bonne agitation.

On obtient ainsi, après refroidissement à 15° environ, avec toute la précision désirable, un volume de solution de 150 cc. Les 50 cc. qu'on prélève pour le titrage correspondent bien, dès lors, au tiers de la prise d'essai (1).

Comme la teneur en alcool influe sur la dissolution des acides gras, il est bon, pour obtenir des résultats comparables entre eux, de préparer la liqueur alcoolopotassique en observant avec un soin méticuleux les indications de la méthode officielle. Rappelons qu'on l'obtient en agitant 80 gr. de potasse pure dans un litre d'alcool à 95°, qu'on étend jusqu'à la normalité, après 24 heures de repos, au moyen d'alcool à 95°.

D'autre part, on doit éviter une ébullition trop vive et alimenter copieusement en eau les réfrigérants à reflux pour éviter toute perte d'alcool.

Notons encore que, pour l'agitation, dont il est question plus haut, il faut laisser échapper l'air après les premières secousses, sans quoi l'excès de pression pourrait déterminer la rupture du récipient, quel qu'il soit, et qu'on ait employé pour le fermer, soit un bouchon de caoutchouc, soit une lame de cette matière pressée dans le creux de la main.



Détermination du titre alcoolique réel des eaux-de-vie sucrées ou dosage de l'obscurisation sans distillation,

PAR M. C. ORDONNEAU.

Le sucre employé pour édulcorer les eaux-de-vie présente l'inconvénient de fournir à l'alcoomètre un degré apparent toujours inférieur au degré réel ; on peut, par distillation, reconnaître la

(1) On trouve de bons modèles de ces fioles chez M. Delaunay, 71, rue du Cardinal Lemoine, et chez M. Brewer, 76, boulevard Saint-Germain, Paris.

proportion d'alcool masquée par le sucre, proportion à laquelle on donne ordinairement le nom d'*obscuriation* ; mais cette opération est assez délicate lorsque la quantité de sucre est faible. Aussi je crois préférable d'employer dans ce cas la méthode indirecte basée sur la densité du sucre.

M. Blarez a donné une méthode de ce genre, dont l'application manque de simplicité et qui a surtout le grave défaut d'être inexacte pour des mélanges contenant de fortes doses de sucre, ainsi que je l'établirai plus loin.

En prenant pour base la densité du sucre, il est possible d'établir une formule simple, permettant de calculer la densité du mélange d'eau et d'alcool réel, et par suite son titre alcoolique, connaissant l'extrait par litre et le titre alcoolique apparent.

Soit d le titre réel ; d' la densité de l'alcool réel ;

a le titre apparent ; a' la densité de l'alcool apparent ;

c l'extrait ou sucre par litre.

Si, à 15°, on ajoute un litre d'eau de densité 999,13 à un litre d'alcool ou d'eau-de-vie sucrée de densité a' , et si l'on distille pour retirer un litre à 15°, contenant tout l'alcool qui sera au titre réel et dont la densité sera d' , il restera dans l'alambic un litre d'eau sucrée de densité $999,13 + c - \frac{c}{d''}$, d'' étant la densité du sucre qui a été établie expérimentalement dans des mélanges d'alcool et d'eau et qui représente 1,58.

$$\text{On a} \quad d' = a' + 999,13 \left(999,13 + c - \frac{c}{d''} \right)$$

$$d' = a' - \frac{c(d'' - 1)}{d''}$$

et avec

$$d'' = 1,58$$

on a, à 15°,

$$d' = a' - 0,367 c$$

formule qui donne la densité de l'alcool réel d'une eau-de-vie sucrée connaissant le poids du sucre ou de l'extrait et la densité du mélange.

On trouve les densités d' et a' dans la table fournie en 1884 par le bureau des poids et mesures (1) ; elles ne représentent pas exactement les densités à 15°, qui seraient obtenues en multipliant les chiffres de la table par 0,99913 poids d'un litre d'eau à 15°, de sorte que la densité d' trouvée n'est pas exactement la densité ou poids du litre à 15° de l'alcool réel, mais les différences

(1) Ces densités sont celles de l'alcool par rapport à l'eau à 15° dans le vide ; on les trouve dans l'ouvrage de MM. Girard et Cuniasse sur l'*analyse des alcools*.

entre les densités d' et a' correspondant à l'obscuration différent peu de celles des densités de la table ; on peut donc, au lieu de faire une table de densité à 15°, employer la table publiée.

Pour se rapprocher le plus possible de la vérité, on a fait des mélanges synthétiques de titre connu, dont on a établi le titre apparent, ce qui a permis de calculer la densité du sucre dans les mélanges avec la formule suivante, déduite des trois éléments d' , a' et c .

$$d' = \frac{c}{d' - a' + c} .$$

Cette densité a été trouvée de 1,58 environ, alors qu'elle est un peu plus élevée en solution dans l'eau pure, ce que peut expliquer la tension superficielle du liquide sucré ou une modification causée par le sucre dans la contraction des mélanges d'alcool et d'eau.

Je suppose qu'une eau-de-vie ait un titre alcoolique apparent de 45° et qu'elle contienne 10 gr. de sucre par litre ; son titre exact sera fourni par l'alcool qui aura une densité de :

$$943,61 - 3,67 = 939,94 \text{ correspondant à } 47^\circ,$$

dont la densité est de 940,02.

Les commerçants savent généralement la quantité de sirop ou de sucre que renferment leurs eaux-de-vie ; aussi il leur est facile de connaître l'obscuration due au sucre en se reportant à un tableau que j'ai établi avec cette formule et qui fournit des titres réels avec des mélanges contenant des quantités variables de sirop de 1/2 litre à 2 litres et pour des teneurs apparentes de 40° à 50° d'alcool, qui sont les plus usuelles.

Lorsqu'on ignore la quantité d'extrait ou de sucre que contient l'eau-de-vie, on en fait le dosage en faisant évaporer au bain-marie de 5 à 20 cc. d'eau-de-vie, suivant sa richesse en sucre ; on se sert d'une capsule de nickel ou de verre à fond plat ; on prolonge la dessiccation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids, ce qui demande de 1/4 d'heure à 2 heures. L'extrait, multiplié par 200, dans le cas d'une prise de 5 cc., et par 50 pour une prise de 20 cc., donne le poids du sucre par litre.

Pour montrer le degré de précision de chaque procédé, voici les résultats obtenus avec quelques eaux-de-vie et liqueurs sucrées de composition connue.

I. Alcool à 44°80, contenant 15 gr. de sucre par litre.

Degré apparent : 41°6

Par notre procédé, on trouve :

$$949,38 - 5,50 = 943,88, \text{ correspondant à } 44^\circ 85.$$

Par le procédé de M. Blarez, on a :

$$1^{\circ} 41,6 + 3,67 = 45,27.$$

$$2^{\circ} 41,6 + 3,35 = 44,95, \text{ au lieu de } 44^{\circ}80.$$

II. Alcool à 59°75, contenant 166 gr. 66 de sucre par litre.

Degré apparent : 21°5.

Par notre procédé, on trouve :

$$974,37 - 61,14 = 913,23, \text{ correspondant à } 60^{\circ}13, \text{ au lieu de } 59^{\circ}75.$$

Par le procédé de M. Blarez, on a :

$$1^{\circ} 21,5 + (166,66 \times 0,3773) = 84^{\circ}38.$$

$$2^{\circ} 21,5 + (166,66 \times 0,124) = 42^{\circ}16, \text{ au lieu de } 59^{\circ}75.$$

Notre formule est donc assez exacte pour des mélanges contenant de faibles quantités de sucre, mais un peu moins précise pour des mélanges riches ; dans ce cas, l'erreur ne dépasse guère la précision des alcoomètres. Celle de M. Blarez n'est applicable qu'aux eaux-de-vie de faible *obcuration* ; elle est tellement mauvaise pour les alcools fortement sucrés, qu'il serait bon de vérifier les calculs qui ont servi à l'établir. Ainsi appliquée à l'alcool n° 2, en prenant pour base son titre réel 59°75, elle indique 48°75, soit 11° de perte, alors qu'en partant du titre apparent, on trouve 42°16, c'est-à-dire 17°59 de perte, soit près de 30 p. 100.

Aussi avons-nous été surpris de voir figurer cette formule dans les procédés officiels d'analyse des eaux-de-vie.

Les indices de réfraction des mélanges hydro-alcooliques,

Par M. D. SIDERSKY (1).

En mélangeant de l'eau à l'alcool éthylique, on observe une contraction de volume qui représente une courbe ayant son point culminant vers 53° G.-L. Ce phénomène classique prouve suffisamment l'existence de combinaisons moléculaires mal définies, désignées par le terme d'*hydratation*. D'autres observations confirment cette théorie généralement admise, et c'est ainsi que MM. B. Wagner et F. Schulze (2) ont constaté que les indices de réfraction des mélanges hydro-alcooliques représentent une courbe qui a son point culminant vers 83°7 G.-L. et qui redescend ensuite. Les valeurs trouvées par ces savants étant exprimées en degrés de l'échelle arbitraire du réfractomètre Zeiss à immersion,

(1) Communication faite à la réunion mensuelle du Conseil de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, le 6 juin 1910.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1907, p. 508.

nous les avons converties en indices de réfraction pour plus de clarté (voir tableau ci-dessous) :

Degrés G.-L.	Indice n à 27°5	Degrés G.-L.
0	1,33320	
1	1,33367	
2	1,33416	
3	1,33466	
4	1,33517	
5	1,33568	
10	1,33843	
20	1,34441	
30	1,35043	
40	1,35565	
50	1,35953	
59,23	1,36229	100
60	1,36248	99,67
70	1,36448	95,40
80	1,36565	89,70
85,69	1,36587	85,69

On voit que l'indice de réfraction va en augmentant d'environ 50 unités de la cinquième décimale par degré Gay-Lussac, qu'il arrive au point maximum avec $n = 1,36587 = 85^{\circ}69$ G.-L., et qu'il redescend ensuite lentement jusqu'à $n = 1,36229 =$ alcool absolu, lequel est en même temps l'indice de l'alcool dilué titrant $59^{\circ}23$ G.-L.

Cette particularité ne gêne nullement l'usage de la réfractométrie comme moyen d'analyse, puisqu'on a rarement à titrer des liquides dépassant 50° G.-L. et que, même dans ce cas spécial, il suffit de diluer le liquide à essayer avec son volume d'eau pour trouver au réfractomètre l'indice correspondant au titre alcoolique réel divisé par deux.

Ce qu'il faut retenir surtout, c'est que, jusqu'à une certaine concentration, la réfraction des liquides hydro-alcooliques suit la loi des mélanges (1) et qu'à partir de ce point particulier, elle suit d'autres lois, qu'on ne saurait expliquer autrement que par une hydratation ou par la formation de combinaisons moléculaires particulières.

(1) V. SIDERSKY, La Réfractométrie et ses applications pratiques (Paris, Gauthier-Villars et Masson), p. 102. V. aussi Charles Féry. Sur l'étude des réactions chimiques dans une masse liquide par l'indice de réfraction (*Comptes rendus* du 26 décembre 1982).

Essai tartrique des mares de vendange à froid,

Par M. le Dr P. CARLES.

L'étude de cette question nous a été demandée par des Français du midi, par des Espagnols et des Italiens. Elle intéresse 1^o ceux qui traitent les mares de vendange par l'eau bouillante et en retirent du tartrate par cristallisation, parce que, dans ces conditions, le tartre de chaux est à peu près perdu; 2^o ceux qui épuisent les mares de toute matière tartreuse par SO^4H^2 : d'abord, parce que ce tartrate de chaux fait rétrograder les densités progressives de la solution sulfurique dans l'épuisement méthodique, et, ensuite, parce que la quantité de potasse nécessaire pour constituer le bitartrate final est d'autant plus grande que le tartrate de chaux est individuellement plus abondant que le marc.

Dans les deux cas, à quantité égale d'acide tartrique total, les mares rendent d'autant plus ou avec d'autant plus d'économie qu'ils renferment moins de tartrate de chaux.

DOSAGE SÉPARÉ DU BITARTRATE DE POTASSE ET DU TARTRATE DE CHAUX.

(A) Préparation de l'échantillon.

Sur l'ensemble du marc, prendre 200 gr. de matière, de façon à constituer un échantillon commun; trier les grappes, les couper avec des ciseaux et les tasser fortement dans une allonge de verre à robinet; mettre au-dessus les pépins et les pellicules, modérément tassés.

(B) Lavage du marc avec l'eau alcaline.

Arroser le marc avec 200 gr. d'eau distillée froide, dans laquelle on a préalablement fait dissoudre 2gr.50 de carbonate de soude sec de Solvay (1); ajouter, si c'est nécessaire, assez d'eau pour le recouvrir; faire alors écouler le liquide, afin de l'uniformiser et le remettre aussitôt sur le marc.

A ce moment, le liquide est très coloré et même noir. Au bout d'une heure ou deux, faire écouler de nouveau; sa couleur noire a alors disparu et il est redevenu neutre au tournesol ou même acide; dès que ce point est atteint, on ajoute 1 gr. de carbonate alcalin de plus; le liquide redevient noir; on le remet sur le marc, et l'on écoule chaque deux heures environ, jusqu'à ce que la couleur noire ait encore disparu ou se soit fortement atténuée. On continue ainsi les remontages et les soutirages pendant

(1) Si l'on n'avait pas de ce carbonate on pourrait le remplacer par celui de potasse.

48 heures, ce qui exige ordinairement 6gr.50 de carbonate de soude ou 7gr. de carbonate de potasse. Ces sels doivent être ajoutés gr. par gr. et même par demi-gr. à la fin et non tout à la fois, sans quoi on entraîne des pectates gênants.

Après le terme indiqué, le liquide doit rester un peu coloré et être très sensiblement alcalin au tournesol. Il est, du reste, nécessaire de n'arrêter les additions de sel alcalin que lorsque l'alcalinité paraît rester constante après 5 heures de séjour du dissolvant sur le marc.

A ce moment, on procède au dernier écoulage, suivi d'un égouttage d'un quart d'heure ; on recouvre le marc d'eau distillée froide ; on attend pendant 2 heures et on laisse couler ; on répète une deuxième et même une troisième fois le même lavage.

(C) *Evaporation du liquide.*

On opère sur un feu doux et sans ébullition, en commençant par les liqueurs dernières faibles ; on ajoute de l'acide acétique, mais de façon à conserver une alcalinité sensible. S'il se séparait trop d'acide pectique, on filtrerait.

De cette façon, on tient tout le bitartrate de potasse en solution sous la forme de tartrate de potasse et de soude très soluble. Le volume du liquide final doit être de 125 cc. environ.

Nous allons voir comment on en sépare le tartre.

(D) *Lavage du marc avec l'eau acide.*

Sur le marc privé de son bitartrate, on ajoute assez d'eau ordinaire pour le recouvrir ; on écoule, et, dans le liquide obtenu, on verse 5cc. d'HCl pur ; on remet ce liquide acide sur le marc, et on l'y laisse de 3 à 4 heures, en ayant soin d'écouler et de remonter pour laver au moins une fois chaque demi-heure.

Au moment fixé, on écoule ; on remplace l'eau acide par de l'eau douce ordinaire ; au bout d'une heure, on écoule encore et on lave de la même façon deux autres fois au moins. Le marc est alors épuisé de son tartrate de chaux.

(E) *Evaporation de la solution chlorhydrique.*

On a recueilli de cette manière 800cc. environ de colature acide ; on la fait évaporer à un feu doux sans ébullition, et à la fin au bain-marie, de façon à la réduire à 125 cc. environ ; on a ainsi tout le tartrate de chaux naturel en solution.

(F) *Séparation des deux tartrates.*

Le liquide *alcalin* et le liquide *acide* sont mis chacun séparément dans des vases à précipités — et mieux dans vases à filtration chaude — et chauffés progressivement au bain-marie. Dès que la température est voisine de l'ébullition, on la maintient à peu près constante. Dans l'*alcalin* on ajoute assez d'HCl ou

d'acide acétique pour lui communiquer une acidité bien franchée; puis, toutes les cinq minutes, on verse dans chaque vase 10 cc. de solution saturée d'acétate de chaux (1) jusqu'à 70 ou 80 cc. Il est inutile d'agiter. Sous l'influence de l'acidité acétique substitutive, de la chaleur, de l'immobilité du milieu, l'acide tartrique cristallise nettement dans les deux cas sous la forme de tartrate de chaux lourd. On éteint le feu après 35 à 40 minutes et l'on abandonne au refroidissement tranquille pendant 10 à 15 heures en hiver, 20 heures en été.

(G) *Lavage et séchage des tartrates.*

Le lendemain, on aligne 3 capsules en porcelaine à bec de 250 à 300 cc.; on décante les eaux-mères du premier vase, et, avec une plume d'oie aux barbes taillées en brosse, on brasse le dépôt, puis, avec le liquide, on entraîne le tout dans la capsule. Le tartrate est au fond, et les impuretés restent en suspension; on les décante dans la seconde capsule, et, de là, dans la troisième; de cette façon, si quelques cristaux ont échappé, on peut les ramener au point de départ. La séparation est encore plus nette en ajoutant aux eaux-mères leur volume environ d'eau douce. On lave trois fois à l'eau les cristaux; on égoutte, et l'on sèche en plaçant la capsule sur un bain-marie. On doit surveiller de près, de façon à soustraire les cristaux à la chaleur dès qu'ils perdent toute adhérence et qu'ils prennent l'aspect de sable sec. On n'a plus qu'à peser.

Calculs.

Noter qu'on opère sur 200 gr. de marc.

Exemple :

Liqueur alcaline. Cristaux, gram. 4,10 : 2 = 2,05 p. 100,

» acide. » » 3,90 : 2 = 1,95 p. 100.

Réponse : Ce marc renferme :

$2,05 \times 0,723$ (2) = Bitartrate de potasse nat. 1,48 p. 100.

1,95 = Tartrate de chaux naturel 1,95 p. 100.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau réactif du nickel et du cobalt — M. H. WEIL
(*Bull. de la Soc. chim. de France* du 5 janvier 1911). — Le pro-

(1) Voir *Dérivés tartriques du vin*, 3^e édition, par P. Carles, p. 159 (Féret et fils, éditeurs, Bordeaux, franco poste, 4,80).

(2) Multiplicateur pour convertir le tartrate de chaux en bitartrate de potasse (voir *Dérivés tartriques du vin*, 3^e édition, p. 161).

cédé est basé sur la formation, en milieu *neutre*, de précipités de chromates basiques de nickel et de cobalt, permettant de distinguer facilement ces deux corps.

Cobalt. — Si, à une solution d'un sel de cobalt, on ajoute une solution de chromate neutre de potasse à 10 p. 100, il se forme un précipité *rouge-brun* de chromate basique CrO^2Co , CoO , Aq .

Si la solution cobaltique est suffisamment concentrée (plus de 0,2 p. 100), le précipité se forme à froid au bout de quelques instants et adhère fortement au verre. Dans le cas de solutions très étendues, il faut faire bouillir. Le précipité est soluble dans les acides, même très faibles, et dans l'ammoniaque. La potasse et la soude le décomposent.

On peut déceler ainsi 0 gr. 000032 de cobalt.

Nickel. — Le précipité de chromate basique ne se forme que très lentement à froid, même en solution concentrée; il faut chauffer pour obtenir une précipitation rapide. Il se forme alors un précipité *brun-chocolat* de CrO^2Ni , 2NiO , qui se différencie nettement du précipité cobaltique par sa coloration, son aspect et son peu d'adhérence au verre.

Ce précipité est très soluble dans les acides et l'ammoniaque. La réaction a lieu encore dans des solutions contenant 0 gr. 000028 de nickel.

Nickel et cobalt. — Dans une solution contenant ces deux métaux en quantités équivalentes et suffisamment importantes, leur caractérisation est facile; soit, par exemple, une solution contenant par litre 0 gr. 00321 de cobalt et 0,00139 de nickel.

On ajoute à froid un peu de solution de chromate neutre de potasse à 10 p. 100; le cobalt se précipite; on filtre; le filtratum renferme le nickel et un peu de cobalt; on porte à 100° ; le chromate basique de nickel se précipite avec sa coloration brun-chocolat caractéristique.

Si la solution contient beaucoup plus de cobalt que de nickel, on porte, comme ci-dessus, le filtratum à l'ébullition; le nickel se précipite avec un peu de cobalt; le précipité est ensuite dissous dans l'ammoniaque à 1/2 et à froid; la solution ammoniacale est placée dans une petite capsule; on chauffe pour chasser AzH^3 et concentrer. S'il y a du nickel, le précipité de chromate basique apparaît avec sa coloration caractéristique, tandis que celui du chromate de cobalt vire au vert sale.

Il faut avoir soin de laver les précipités afin de les débarrasser de leur excès de chromate alcalin. On peut ainsi trouver 1 partie de nickel en présence de 100 parties de cobalt.

Si le nickel prédomine (50 de Ni pour 1 de Co), la précipitation du cobalt ne se fait plus à froid; il faut alors faire bouillir, dissoudre le précipité dans l'ammoniaque à 1/2 et évaporer la solution comme précédemment. S'il y a du cobalt, il se forme un dépôt vert sale.

Toutes ces réactions ne se produisent qu'en milieu complètement neutre.

Dosage de l'acide citrique dans le lait. — M. DESMOULIÈRE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1910).

— La présence de l'acide citrique dans le lait de vache a été signalée, en 1888, par Soxhlet, qui en a trouvé environ 1 gr. par litre ; pour l'isoler, il neutralisait le petit-lait par l'eau de chaux ; il concentrait le petit lait et il obtenait un précipité cristallin, composé en majeure partie de citrate de chaux.

En 1894, M. Vaudin a également indiqué la présence de l'acide citrique dans le lait, et il l'a isolé en le précipitant à l'état de citrate de plomb ; il admet que le lait de vache en renferme de 1 gr. à 1 gr. 50 par litre.

En 1898, M. Denigès a indiqué une réaction très sensible permettant la recherche de l'acide citrique ; cette réaction consiste à porter à l'ébullition la solution d'acide citrique et à y ajouter un peu de sulfate mercurique préparé d'après la formule de M. Denigès ; on verse ensuite dans le tube quelques gouttes de solution diluée de permanganate de potasse ; par oxydation, l'acide citrique donne de l'acide acétone-dicarbonique, qui forme, avec le sulfate de mercure, un composé blanc insoluble ; si l'on compare le précipité ou le trouble obtenu de cette façon en opérant sur le petit-lait avec le précipité ou le trouble obtenu avec des solutions d'acide citrique de titre connu, on peut doser approximativement l'acide citrique contenu dans un lait.

Or M. Desmoulière a constaté que ce procédé est très infidèle, attendu que le lactose et le chlorure de sodium entravent la précipitation ; la présence de l'acide sulfurique libre que contient le réactif est loin d'être sans influence sur la précipitation.

Il a été amené à établir le procédé suivant : 200 cc. de lait, additionnés de 100 cc. d'acide acétique à 2 p. 100, sont portés à l'ébullition pendant quelques instants au réfrigérant ascendant ; après refroidissement, on filtre ; 150 cc. de filtratum (correspondant à 100 cc. de lait) sont évaporés au bain-marie ; lorsque l'extrait devient pâteux, on l'additionne de 2 à 3 gr. de silice purifiée, et l'on agite jusqu'à dessiccation complète ; après refroidissement, on ajoute 3 cc. de SO^4H^2 dilué (à 0 gr. 20 par cc.), et on laisse en contact pendant 2 ou 3 heures, en triturant de temps en temps (pour les laits de femme, de chèvre, d'ânesse ou de brebis, qui renferment moins d'acide citrique que le lait de vache, on ne prend que 2 cc. ou 2 cc. 5 de SO^4H^2) ; on incorpore alors à la masse 3 gr. de silice, puis on introduit ce produit pulvérulent dans une petite allonge en verre, et l'on épuise par l'éther pur saturé d'eau.

Dans tous les dosages qu'a effectués M. Desmoulières, il a

recueilli un litre d'éther, quantité plus que suffisante pour entraîner tout l'acide citrique.

On évapore la liqueur éthérée à basse température; on reprend le résidu par l'eau; la solution aqueuse, amenée à un volume déterminé, contient, en plus de l'acide citrique, de l'acide acétique et quelquefois un peu d'acide phosphorique; sur une partie de la solution, on dose l'acidité totale, puis l'acide phosphorique s'il y a lieu. La deuxième partie est employée au dosage de l'acidité volatile. En retranchant de l'acidité totale celle provenant des acides acétique et phosphorique, on obtient l'acidité due à l'acide citrique, et par suite le poids de cet acide.

M. Desmoulière a effectué de nombreux dosages sur des laits de vache, de chèvre, d'ânesse, de femme, de brebis et de jument, et les chiffres qu'il a obtenus sont généralement supérieurs à ceux indiqués par d'autres expérimentateurs, parce que ceux-ci ont eu recours à des procédés de dosage moins rigoureux.

Pour les laits de vache recueillis dans les fermes des environs de Paris, la moyenne a été de 2 gr.210 d'acide citrique par litre de lait. Pour le lait de vache pris dans les dépôts, la moyenne n'a été que de 2 gr.040.

Pour les laits de jument, la moyenne a été de 2 gr.198; pour les laits de chèvre, 1 gr.386; pour les laits d'ânesse, 0 gr.954; pour les laits de femme, 0 gr. 785, et pour les laits de brebis, 1 gr.075.

Méthode biologique de caractérisation des viandes de boucherie. — M. A. SAINT SERNIN (*Archives de médecine navale*, 1910, p 131 et 206. — M. A. Saint-Sernin a appliqué à la caractérisation des viandes de boucherie la réaction de Bordet-Uhlenhuth. Bordet a montré que, si l'on injecte à un animal, un lapin par exemple, du sang défibriné d'un animal différent, comme le bœuf, le sérum du lapin qui a reçu l'injection acquiert la propriété d'agglutiner et de dissoudre les hématies du sang de bœuf. Le principe actif des sérums ainsi obtenus a reçu le nom de *précipitine* : le pouvoir précipitant est dû au sérum ou au plasma seul; les hématies ne jouent aucun rôle dans sa production. C'est la globuline seule qui produit la précipitine, à l'exclusion des autres albuminoïdes. Les nombreuses expériences faites ont prouvé que, si les précipitines ne sont pas d'une spécificité absolue en ce qui touche à des matières albuminoïdes très voisines, elles ont néanmoins une spécificité qui n'a pas été mise en défaut, si on les compare aux matières albuminoïdes des espèces étrangères. Cette méthode de diagnose a été étendue aux cas de matières albuminoïdes diverses. Suivant les besoins, on injecte à un lapin, à l'aide d'une seringue de Roux, 5 cc. de sérum de sang de cheval, de bœuf, de mouton ou de porc, tous les cinq jours et pendant au moins trente jours; deux ou trois jours après la der-

nière injection, on prend du sang au lapin, en lui coupant le bout de l'oreille, à la veine marginale de celle-ci, qui fournit suffisamment de sang et de sérum pour deux ou trois expériences, tout en ne sacrifiant pas le lapin; le sang est recueilli dans un tube à centrifuger les urines; le tube est bouché et porté à la glacière ou dans un lieu frais; le lendemain matin, le sérum s'est séparé du caillot; souvent le sérum est très limpide et peut être employé sans avoir été filtré. Il est ensuite mélangé avec la macération de la viande de boucherie à caractériser, et cette macération est obtenue avec de l'eau salée à 7 p. 1000. On met parties égales de sérum et de macéré, et on laisse le tube au repos à la température de 23° environ. Si le lapin a reçu une injection de sérum de sang de bœuf, et si le macéré a été fait avec de la viande de bœuf, on obtient un trouble au bout d'une heure; un véritable précipité floconneux se forme au bout de trois heures et gagne le fond du tube si le contact est prolongé; au cours des essais, les tubes témoins sont toujours restés limpides.

Dans le cours des nombreuses analyses qu'il a effectuées, M. A. Saint Sernin a toujours trouvé, dans les pâtés et saucissons, la présence d'une forte proportion de matières amylacées.

Enfin, il a reconnu que le camphre et certains antiseptiques modifient l'aspect des taches et exercent une action empêchante très énergique sur les précipitines; d'autres semblent atténuer seulement leurs propriétés.

Par cette méthode biologique, la caractérisation est possible dans les mélanges de viandes à 1 p. 100; elle est d'une très grande netteté lorsque la proportion des viandes étrangères est plus élevée.

La réaction est encore sensible avec les viandes fumées et salées.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse du bronze manganésifère. — M. H.-B. SWAN (*Met. and chem. Eng.*, 1910, p. 463, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1062) — Ce dosage peut être effectué en 6 à 7 heures. 5 gr. de l'échantillon sont traités à l'ébullition par AzO^3H étendu de son volume d'eau; on filtre pour séparer l'acide métastannique; le filtratum est évaporé avec SO^4H^2 jusqu'à fumées blanches, et le sulfate de plomb est séparé par filtration; la liqueur est étendue à 300 cc. et des portions successives sont prélevées pour les déterminations suivantes.

Cuivre, aluminium, fer. — Le cuivre est déterminé simultanément, électrolytiquement, dans deux portions; les deux solu-

tions ainsi obtenues et exemptes de cuivre sont utilisées, l'une pour le dosage de l'aluminium à l'état de phosphate, l'autre pour le titrage du fer par le permanganate de potasse.

Manganèse. — Après élimination du cuivre par électrolyse, l'aluminium, le fer et le manganèse sont séparés par l'eau de brome et Azl³. Le précipité est redissous dans l'acide sulfureux, et le manganèse est déterminé par conversion en permanganate par le bismuthate de sodium et titrage.

Zinc. — Après élimination du cuivre, le zinc est déterminé, soit par électrolyse, soit sous forme de pyrophosphate, sa séparation étant effectuée par l'hydrogène sulfuré dans la solution légèrement acidulée par l'acide formique. P. T.

Composition de poudres de bronze et de bronze de couleurs. — MM. T.-E. THORPE et GRANT-HOOPER (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1062) — La composition de certaines poudres de bronze est la suivante :

	Cuivre	Zinc	Plomb	Etain	Arsenic	Fer et aluminium	Aluminium	Impuretés
Or et bronze.	70,02	29,64	0,05	—	0,05	0,24	—	—
	71,11	28,54	0,06	0,07	0,04	0,18	—	—
	76,98	22,68	0,04	—	—	0,30	—	—
	77,63	21,46	0,19	—	0,05	0,67	—	—
	80,32	18,58	0,27	0,12	—	0,11	—	—
	81,96	17,62	0,18	0,07	—	0,17	—	—
	82,32	17,13	0,24	0,05	—	0,25	—	—
	82,43	17,09	0,10	—	0,07	0,31	—	—
	82,59	16,76	0,14	—	0,04	0,47	—	—
	84,82	14,85	Trace	—	0,06	0,27	—	—
Aluminium.	—	0,33	—	—	—	—	99,03	0,64
	—	Trace	—	—	—	—	97,90	2,10
Argent . . .	—	77,04	—	—	—	—	21,53	1,43

Six bronzes colorés furent examinés.

Celui coloré en rose était formé de cuivre métal coloré avec l'écarlate G et contenait 0,3 p. 100 de matières organiques, principalement formées par la substance colorante rouge.

La poudre bleue était un alliage d'étain et de zinc coloré par le bleu Victoria 4 R et contenant 3,8 p. 100 de matières organiques.

La poudre de coloration cuivre foncé était du cuivre contenant une petite quantité de zinc et coloré avec la safranine. 5,5 p. 100 de matières organiques.

La poudre violette était de l'étain contenant une petite proportion de cuivre, coloré avec le violet neutre B, mélangé avec un peu de matière colorante rouge.

La poudre vert clair était un bronze (cuivre, zinc et traces de plomb) coloré avec le vert malachite. 4,3 p. 100 de matières organiques.

La poudre vert-olive était aussi un bronze coloré par un vert brillant ou vert-malachite G, contenant 5,9 p. 100 de matières organiques.

P. T.

Dosage du thorium dans les sables monazités. — MM. R. J. MEYER et M. SPETER (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1941, p. 118). — Les plus faibles quantités de thorium sont décelées en présence des autres terres rares au moyen de l'acide iodique. Lorsqu'on acidule les solutions à essayer avec AzO^3H et qu'on les additionne d'une solution concentrée d'acide iodique ou d'iodate de potasse dans beaucoup d' AzO^3H , les iodates des autres terres se redissolvent facilement par agitation, tandis que le précipité d'iodate de thorium reste insoluble. Comme réactif, on se sert d'une solution de 15 gr. d'iodate de potasse dans 100 cc. d' AzO^3H ($D = 1,40$) et 20 cc. d'eau; on ajoute quelques cc. de ce réactif, à froid, à la solution à essayer, acidulée par AzO^3H , et l'on agite. Il faut observer cependant que les éléments voisins du thorium, notamment le cérium dans sa forme tétravalente, le zirconium et le titane, se comportent de même en présence de l'acide iodique. On peut néanmoins distinguer le thorium, puisque l'iodate de zirconium est soluble dans l'acide oxalique, que la présence de l'acide titanique est facile à reconnaître au moyen de H^2S et que le cérium tétravalent peut être réduit par l'acide sulfureux.

On chauffe 50 gr. du sable monazité avec 100 cc. de SO^4H^2 concentré pendant 5 à 6 heures à 250° environ, dans une capsule en fer à parois épaisses. Après refroidissement, on verse la masse dans 500 cc. d'eau froide, et l'on agite jusqu'à ce que les sulfates soient redissous; le liquide est alors versé dans une fiole de 1 litre, et l'on complète ce volume; 100 cc. de cette solution, correspondant à 5 gr. de sable monazité, sont mélangés avec 50 cc. d' AzO^3H ($D = 1,40$), et le mélange est refroidi dans un courant d'eau froide; on ajoute alors une solution préalablement refroidie de 15 gr. d'iodate de potasse dans 50 cc. d' AzO^3H concentré et 30 cc. d'eau. Il se produit un précipité blanc floconneux d'iodate de thorium, qui se dépose rapidement; après une nouvelle agitation, on laisse déposer pendant une demi-heure, et l'on filtre; le lavage du becher se fait avec un liquide contenant 2 gr. d'iodate de potasse dissous dans 50 cc. d' AzO^3H dilué et 200 cc. d'eau. Comme le lavage du précipité sur le filtre ne se fait que très lentement, on le fait repasser dans le becher au moyen du liquide de lavage; on l'agite avec environ 100 cc.

de ce liquide, et l'on fait repasser sur le même filtre. Le précipité contient encore des quantités considérables de cérium, qui doivent être enlevées par une nouvelle précipitation. On fait passer le précipité dans le becher avec de l'eau chaude ; on chauffe le liquide jusqu'au voisinage de l'ébullition, et l'on ajoute goutte à goutte et en agitant 30 cc. d' AzO^3H concentré, ce qui met l'iodate en solution. La reprécipitation de l'iodate a lieu par addition d'une solution de 4 gr. d'iodate de potasse dans un peu d'eau chaude et un peu d' AzO^3H dilué. Après complet refroidissement, on filtre sur le filtre précédemment utilisé, et on lave de la même manière. L'iodate de thorium est alors complètement exempt de cérium, mais peut contenir encore de très petites quantités d'acide titanique et de zirconium. Il est détaché du filtre avec de l'eau et mis en solution par chauffage avec HCl et de l'acide sulfureux. La solution est précipitée par l'ammoniaque à l'ébullition, après quoi on lave l'hydroxyde avec de l'eau chaude ; on le dissout dans HCl dilué ; on filtre et l'on précipite par un excès d'acide oxalique. Après complet éclaircissement de la liqueur, l'oxalate est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau faiblement acidulée par HCl , calciné avec le filtre et pesé à l'état d'oxyde de thorium. N. B.

Dosage volumétrique du cérium dans la célite et la monazite. — MM. F. G. METZGER et HEIDELBERGER (*Journ. of Society of chem. Industry*, 1910, p. 694). — La méthode consiste à doser le cérium par oxydation avec le bismuthate de sodium, avec réduction ultérieure.

La *célite* (0gr.5) est fondue avec le bisulfate de potassium ; le produit fondu est repris par 350 cc d'eau froide et acidulé avec 5 cc. de SO^4H^2 , et on laisse en contact jusqu'à dissolution de tous les sels basiques.

La *monazite* (0gr.6) est décomposée en chauffant avec SO^4H^2 pendant au moins 6 heures ; la solution est versée dans 350 cc. d'eau glacée, puis on laisse reposer jusqu'à dissolution des sels basiques.

Dans l'un ou l'autre cas, la solution obtenue est filtrée, puis chauffée à l'ébullition, et les terres rares sont précipitées par addition d'un grand excès (100 cc. ou davantage) de solution saturée d'acide oxalique ; on laisse reposer pendant une nuit, et l'on filtre les oxalates, qu'on lave avec une solution d'acide oxalique à 1 p. 100 ; on les fait ensuite tomber du filtre à l'aide d'eau chaude, et on les convertit en hydrates par ébullition avec NaOH .

Le précipité est filtré, lavé à l'eau chaude et dissous sur le filtre au moyen de SO^4H^2 dilué ; on dilue à 100 cc. après addition de SO^4H^2 en quantité suffisante pour avoir 20 gr. de SO^4H^2 concentré ; on introduit 2 gr. de sulfate d'ammonium, puis on oxyde au bismuthate de sodium (1 gr.). P. T.

Recherche du cadmium en présence du cuivre par l'hydrogène sulfuré. — MM. L. WÖHLER et Z. VON HIRSCHBERG (*Berichte*, 1910, p. 733, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 456). — La méthode de recherche du cadmium en présence du cuivre, par l'hydrogène sulfuré, dans la solution ammoniacale à laquelle on ajoute du cyanure de potassium, jusqu'à disparition de la couleur bleue, peut donner lieu à des erreurs.

Fréquemment, même en l'absence du cadmium, de petites quantités d'un précipité rouge-orangé se forment, spécialement si la solution est froide et sans excès de cyanure de potassium. Ce précipité est formé par la disulfoamide $C^2H^4Az^2S^2$.

P. T.

Analyse des alliages d'étain. — Fr. KIETREIBER (*Österr. chem. Zeit.*, juin 1910, p. 146). — L'auteur recommande la méthode suivante pour l'analyse des alliages antifrictions et autres à base d'étain. 1 gr. d'alliage est dissous dans AzO^3H concentré; on évapore à siccité, et l'on chauffe le résidu avec 25 gr. de sulfure de sodium cristallisé jusqu'à dessiccation de la masse; on reprend par l'eau; on filtre et on lave avec de l'eau contenant du sulfure de sodium; l'étain, l'antimoine et l'arsenic passent en solution, tandis que les sulfures de plomb, de cuivre, etc. restent sur le filtre; on les redissout pour doser le plomb à l'état de sulfate et le cuivre à l'état de sulfure; dans le filtratum séparé de ces derniers métaux, on recherche le fer et le zinc.

La séparation de l'étain et de l'antimoine repose sur la différence de solubilité de leurs sulfures dans HCl. A la solution des sulfures on ajoute la moitié de son volume d'HCl concentré; on laisse reposer, puis on sature par H^2S pendant le refroidissement; on chauffe jusqu'à disparition de l'odeur de H^2S ; tout l'antimoine est précipité, et l'étain reste en solution; on filtre sur papier humecté d'HCl, et l'on sépare l'étain retenu par le précipité en le redissolvant dans l'acide bromhydrique et reprécipitant comme il est indiqué ci-dessus. Lorsqu'on n'a que de petites quantités d'antimoine, on redissout le précipité dans l'acide bromhydrique; on évapore après addition d' AzO^3H ; on calcine et l'on pèse à l'état de Sb^2O^3 . Pour de plus grandes quantités, on titre par le procédé Kessler; à cet effet, le précipité est dissous dans HCl chaud; on chasse H^2S par une solution de chlorure de mercure, et l'on titre au moyen du permanganate de potasse jusqu'à coloration rouge ($Pc^2 = Sb$).

Le filtratum contenant l'étain est rendu ammoniacal, puis acidifié par l'acide acétique, et l'on précipite l'étain par H^2S ; le sulfure est transformé en oxyde par AzO^3H ; on filtre; on calcine et l'on pèse.

E. S.

Dosage du potassium à l'état de chloroplatinate.—

M. H. FRESSENIUS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 1843). — L'auteur a étudié avec Brinton l'influence des chlorures de calcium, de magnésium, de baryum et de sodium sur le dosage du potassium dans son chlorure.

Le dosage du potassium à l'état de chloroplatinate s'effectue dans les conditions connues, le précipité étant lavé avec l'alcool à 80° et séché à 130° avant la pesée; il faut avoir la précaution d'éviter qu'avant la dessiccation le chloroplatinate soit aggloméré en boules, car celles-ci ne se dessèchent pas convenablement. Pour 1 gr. 50 de précipité à peser, la dessiccation est complète au bout de deux à trois heures; si l'on chauffe pendant plus de trois heures, les résultats sont trop faibles.

En présence du chlorure de sodium, il faut que la quantité de PtCl_4 ajoutée soit légèrement supérieure à celle qui correspond à l'ensemble des deux chlorures.

Dans le mélange KCl , NaCl et CaCl_2 , le dosage du potassium donne des résultats trop élevés, lorsqu'on ne sépare pas préalablement la chaux; en séparant celle-ci à l'état de carbonate en liqueur ammoniacale, les résultats sont exacts.

Même constatation pour la présence du chlorure de magnésium.

En présence de quantités même faibles de BaCl_2 , les résultats sont aussi trop élevés.

Enfin les auteurs ont aussi recherché l'influence de la concentration de l'alcool sur le dosage du potassium dans le mélange du NaCl et KCl .

L'alcool à 70° donne toujours des résultats trop faibles; avec l'alcool à 95°, ils sont trop forts; ils sont satisfaisants avec l'alcool à 85°. Les auteurs recommandent de ne pas dépasser 80°. Avec l'alcool plus concentré, on risque de réduire partiellement le chloroplatinate de sodium et d'avoir à la pesée du NaCl mélangé au chloroplatinate de potassium.

E. S.

Analyse des hydrosulfites commerciaux. — M. F.-S.

SINNATT (*Journ. Soc. Byers and Col.*, 1910, p. 57, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 424). — La méthode est basée sur l'oxydation par l'eau oxygénée, chaque molécule d'hydrosulfite donnant 1 molécule de SO_4H_2 ; on ajoute 0 gr. 6 d'hydrosulfite en poudre lentement à un mélange de 25 cc. de NaOH N/1 et 50 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes environ; le mélange est chauffé pour détruire l'excès d'eau oxygénée, et l'excès de NaOH est déterminé par SO_4H_2 N/1. Les résultats obtenus correspondent très bien avec ceux obtenus par réduction du bleu de méthylène.

P. T.

Détermination de l'azote contenu dans la chaux azotée sous forme de cyanamide et de dicyanamide,
 MM. A. STUTZER et J. SOELL. — Pour les emplois techniques de la chaux azotée, il est important de différencier la cyanamide et la dicyanamide.

Généralement les deux dosages sont effectués simultanément ; on peut aussi ne doser que la dicyanamide.

A. Dosage simultané. Préparation de l'extrait aqueux de la chaux azotée. — 10 gr. de produit sont mis dans une fiole de 500 cc. avec 400 à 450 cc. d'eau ; on agite ; on complète 500 cc. et l'on filtre. La durée de l'agitation a une grande importance ; on doit laisser la fiole pendant 2 h. 1/2 dans l'appareil rotatif marchant à la même vitesse que pour les extractions des superphosphates et des scories.

Il reste, malgré tout, un peu d'azote insoluble, provenant probablement du charbon employé pour la fabrication de la chaux azotée.

Dans la solution aqueuse, on dose l'azote en traitant 50 cc. (ou 25 cc.) par 20 cc. de SO_4H^2 concentré dans la fiole Kjeldahl et faisant bouillir pendant une heure.

Précipitation de la cyanamide argentique. — Les auteurs ont abandonné le titrage pour le dosage de l'azote dans le précipité argentique ; ce dernier procédé donne des résultats aussi exacts que le titrage tel que l'a indiqué H. Koppen (1), et il est plus facile à exécuter dans un laboratoire d'analyses agricoles. On part d'une solution de 100 cc. d'acétate d'argent dans 400 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100 et une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. 25 cc. de la solution aqueuse de chaux azotée, correspondant à 0gr.50, sont mélangés dans un becher avec 10 cc. de la solution d'acétate d'argent ; le précipité de cyanamide argentique est recueilli sur un filtre (exempt de composés azotés) et égoutté ; avant de procéder au lavage, on sépare le liquide filtré ; on lave le précipité, et l'on dose ensuite l'azote suivant le procédé Kjeldahl.

Dosage de l'azote de la dicyanamide. — Du premier filtratum de l'opération ci-dessus, on prend 25 cc (correspondant à 0gr.357 de chaux azotée), qu'on additionne de 10 cc. de lessive de potasse à 10 p. 100. Il se précipite de la dicyanamide argentique si le produit analysé en contient. Il est bon d'essayer l'eau de lavage de l'opération précédente en l'alcalinisant par la potasse ; dans tous les cas, il n'y en a que très peu.

Le précipité est filtré et traité pour le dosage d'azote ; pour plus de précision, on traite ensemble les précipités de deux opérations menées de front.

On a trouvé, comme azote de la dicyanamide, dans le produit

(1) *Landw. Versuchstationen.* T. 70, p. 445.

Odda (Norvège) 0,11 p.100; Manobo (Suède) 0,07 p.100; Mühtual près Bromberg 0,13 p 100; Knappsack près Brühl 0,11 p. 100.

Dosage séparé de l'azote de la dicyanamide. — On ne traite pas le produit à analyser par l'eau, mais par l'alcool à 94°. 10 gr. de chaux azotée sont traités par 250 cc. de ce dissolvant dans une fiole de 1/2 litre; on agite pendant une heure; on filtre; on prélève 100 cc. (correspondant à 4 gr. de chaux azotée), qu'on évapore au bain-marie jusqu'à siccité; on reprend par l'eau chaude; on ajoute 10 cc. de la solution d'acétate d'argent; il se sépare un peu de cyanamide argentique, qu'on sépare par filtration; on lave à l'eau; dans le filtratum réuni aux eaux de lavage, on ajoute 10 cc. de lessive de potasse; on sépare la dicyanamide argentique pour y doser l'azote.

La solubilité de la dicyanamide à 13° est de 22 gr. 6 par litre d'eau, de 12 gr. 6 dans l'alcool absolu. Ce dernier procédé a l'avantage de permettre d'opérer sur une prise correspondant à 4 gr. de substance.

E. S.

Dosage du soufre dans le graphite. — M. J. CIBULKA (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 945). — 0 gr. 5 de graphite, placés dans une nacelle en platine, sont incinérés en chauffant au rouge dans un courant d'air sec ou d'oxygène dans un tube à combustion de 18 millim. de diamètre et 30 centim. de longueur, muni de tampons d'amiante. L'anhydride sulfurique formé est reçu dans un appareil d'absorption de Lunge contenant un mélange de 20 cc. d'eau oxygénée (3 p. 100) et 20 cc. d'eau. L'opération dure 1 à 2 heures, à raison de 1 à 2 bulles par seconde. SO_2H^2 formé est titré avec la soude caustique N/10 et le méthylorange comme indicateur, en déduisant la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser l'acidité libre de l'eau oxygénée.

P. T.

Détermination de la valeur du fluorure acide d'ammonium. — M. E. DEUSSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 1257). — Le bifluorure d'ammonium est employé en brasserie pour le nettoyage et la désinfection des tuyaux.

Pour le titrer, on en pèse 0 gr. 05 à 0 gr. 08 dans un creuset en platine de 20 cc. de capacité; on ajoute quelques gouttes d'eau, puis un excès suffisant de liqueur de baryte de force connue; on recouvre le creuset d'un verre de montre et on laisse reposer pendant une nuit sous une cloche de verre; le creuset est ensuite placé au bain-marie et chauffé lentement jusqu'à ébullition, ce qui doit demander 4 à 5 heures; on retire le verre de montre du creuset, et on laisse encore pendant quelques minutes au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de AzH_3 soit à peine perceptible; on fait passer le contenu du creuset dans une fiole; on rince à

l'eau et l'on chauffe à 90-100° jusqu'à disparition complète de l'odeur d' AzH^3 ; on redissout dans le creuset la baryte et le carbonate de baryte par une quantité connue de HCl N/1 ; on transvase dans la fiole, et, s'il est nécessaire, on ajoute encore de l'acide titré pour en avoir un excès ; cet excès est évalué avec une liqueur titrée de baryte avec la phénolphthaléine comme indicateur ; on calcule en HFl.

E. S.

Dosage de l'acétone par l'iode. — M. le Dr KRAUSS (*Apotheker Zeit.*, 1910, p. 22). — Pour doser l'acétone dans l'urine, on distille celle-ci ; on introduit le distillatum dans un flacon de 200 à 300 cc. ; on ajoute 30 cc. de solution alcaline normale, puis 20 cc. de solution N/10 d'iode ; on agite ; on acidifie à l'aide de 30 cc. d'HCl (D = 1.025) ; il se produit une coloration brune ; on titre l'excès d'iode à l'aide d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude en présence de l'empois d'amidon. 1 cc. de solution d'iode N/10 correspond à 0 gr.000967 d'acétone.

M. Krauss a constaté qu'on n'obtient pas de résultats concordants en faisant plusieurs dosages par ce procédé avec la même urine, et, en opérant sur des solutions aqueuses d'acétone pure, il a observé que ces différences se produisent lorsque l'acétone ne reste que peu de temps en contact avec l'iode ; au contraire, les résultats sont constants si le contact dure un quart d'heure avant l'addition d'HCl.

Essence d'ants. — M. A. W. KNAPP (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 144). — L'analyse de deux échantillons, âgés, l'un de 8 à 10 ans et l'autre de plus de 23 ans, a démontré les faits suivants :

La densité augmente et peut atteindre 1,092 ; le pouvoir rotatoire passe de gauche à droite ; les points de fusion et de solidification s'abaissent ; l'échantillon de 23 ans est resté liquide à — 15° ; la solubilité dans l'alcool pur ou dilué augmente ; le résidu de l'évaporation à 100° augmente également ; la quantité d'iode absorbée diminue, de même que l'indice de réfraction ; enfin, le pourcentage d'huile bouillant au-dessus de 230° augmente.

A. D.

Recherches sur les alcaloïdes de l'angusture. — MM. TROEGER et H. RUNNE (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, p. 828). — Les alcaloïdes isolés jusqu'aujourd'hui de l'écorce d'angusture sont : la cusparine, la galipine, la cusparidine, la galipidine, la cusparéine et un nouvel alcaloïde non encore étudié. Les auteurs se sont avant tout efforcés de déterminer les formules de la cusparéine et du nouvel alcaloïde. Pour la cusparéine, ils ont trouvé que la formule admise jusque maintenant est

fausse ; la véritable formule est $C^{18}H^{19}AzO^2$. Les auteurs ont étudié l'action de l'acide nitrique sur la cusparine, et ils ont changé la formule du dérivé nitré. La galipine et la galipidine, en admettant que les formules $C^{20}H^{21}AzO^3$ et $C^{19}H^{19}AzO^3$ soient exactes, doivent être regardées comme des combinaisons dihydriques de la cusparine et de la cusparidine. Il est assez étonnant que la galipine contienne trois groupes méthoxyliques, tandis que, dans la cusparine, on ne peut déceler qu'un seul méthoxyl. Il est probable que la galipine, à en juger par ses dérivés, contient aussi trois groupes méthoxyliques. Dans le nouvel alcaloïde, que les auteurs appellent *angosturine* et auquel ils attribuent la formule $C^{19}H^{19}AzO^4$, corps à point de fusion très élevé et riche en oxygène, il n'a pas été possible, faute de quantité suffisante de produit, de déterminer les groupes méthoxyliques.

A. B.

Graisse d'ole. — M. J. L. MAYER (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 94). — Cette graisse a une couleur jaune d'or et une odeur caractéristique.

Densité à 40° = 0,8987.

— à 100° = 0,8691.

Point de fusion = 14°5.

Indice de réfraction à 40° = 1,4594.

Acides libres = 0,209 p.100 en acide oléique.

Indice d'iode = 72,66.

— de saponification = 191,0.

— de Reichert Meissl = 0,385.

— d'Hehner = 94,43.

— de Maumené = 33°75.

20 gouttes, additionnées de 2 gouttes de SO^4H^2 , prennent une coloration jaune-verdâtre; le mélange devient brun-rougeâtre par agitation.

Pour les acides gras, on trouve :

Point de fusion = 38°5.

Indice de réfraction = 1,4518.

— d'iode = 65,37.

L'indice de réfraction est déterminé au réfractomètre d'Abbe, et l'indice d'iode par le procédé Hanus.

A. D.

Réaction du pyramidon. — M. PÉVENASSE (*Bulletin de l'Union pharmaceutique de Charlevoix* d'octobre 1910). — Si l'on ajoute à une solution de pyramidon quelques gouttes d'une solution étendue de nitrate d'argent, il se produit une coloration bleue intense, qui passe au violet, avec précipité d'argent métallique. Si l'on ajoute AzO^3H en grand excès, le précipité se redissout, mais la coloration persiste pendant quelque temps.

Si l'on ajoute AzO^3H à une solution de pyramidon, on obtient une coloration bleue, qui disparaît immédiatement en présence d'un grand excès d'acide.

Tourne-sol sensible. — M. A. PUSCHEL (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 343). — La solution aqueuse de tournesol est additionnée de SO^3H^2 à 4 p. 100 jusqu'à formation d'un précipité brun-rouge foncé, qui paraît être un sulfonate de la matière colorante violette. On filtre; on lave le précipité à l'eau froide; on le dissout ensuite dans l'eau chaude, et la solution, neutralisée par la soude, est très sensible et stable.

A. D.

Réactif du caramel. — M. P. LICHTHARDT (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 764). — Pour préparer ce réactif, on dissout 1 gr. de tannin dans 30 cc. d'eau; on ajoute 0 gr. 75 de SO^3H^2 ($D = 1,840$); il se forme un précipité qui se redissout; on complète avec de l'eau le volume de 50 cc.; on filtre après 24 heures de repos; ce réactif donne, avec le caramel, un précipité brunâtre. Il convient de chauffer le mélange de l'extrait avec le réactif pour dissoudre le précipité qui se forme d'abord et d'abandonner le tout au repos pendant 12 heures; le précipité qu'on observe alors est dû au caramel.

A. D.

Dédoublément de l'amygdaline par l'émulsine. — M. ROSENTHALER (*Archiv der Pharmacie*, 1910, p. 534). — D'après l'auteur, le dédoublément de l'amygdaline sous l'influence de l'émulsine se produit en trois phases successives, et, dans chacune de ces phases, intervient un ferment spécial, contenu dans l'émulsine: 1° le premier de ces ferments, l'*amygdalase*, produit du glucose α et de l'amygdonitrile-glucoside; 2° celui-ci est décomposé par un autre ferment, la *glucosidase- β* , en glucose- β et benzaldéhyde-cyanhydrine-d; 3° enfin celle-ci est dédoublée par un troisième ferment, l'*oxynitrilase- β* , en acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque.

Recherche de l'arabine dans l'urine. — M. NEUMANN (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1910, p. 755). — L'auteur procède de la façon suivante: on ajoute à quelques gouttes d'urine 5 cc. d'acide acétique cristallisable et une solution alcoolique d'orcine; on chauffe, et l'on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré. S'il se produit une coloration verte, passant ensuite au violet, on peut conclure à la présence de l'arabine.

A. B.

Ether acétique. — MM. HABERMANN et BRÉZINA (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 361). — Les divers auteurs donnent des chiffres variables pour le point d'ébullition de l'éther acétique (de 71°5 à 77°5). Ces variations proviennent du plus ou moins de pureté du produit. L'éther acétique pur bout à 76°-77°; celui qui bout à 70°-72° est une combinaison d'une molécule d'alcool éthylique et d'une molécule d'acétate d'éthyle.

A. D.

La phonolite, nouvel engrais (*Chem. Zeit.*, 1910, p. 387). — La phonolite est un mélange de sanidine et de néphéline contenant 9 p. 100 de potasse, dont environ 3 p. 100 sont solubles dans HCl.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie organique, par A. F. HOLLEMAN, professeur de chimie à l'Université d'Amsterdam, 1^{re} édition française, traduite par Marcel BERNHEIM, ex-préparateur à la Faculté des sciences de Paris. 1 volume de 512 pages (Geisler, éditeur, 1, rue de Médecin, Paris). Prix du volume cartonné : 16 francs. — Nous ne saurions mieux faire, pour présenter ce volume à nos lecteurs, que de reproduire la préface de M. HALLER :

« Les bons traités élémentaires de chimie organique ne manquent pas en France.

« La traduction et la publication, dans notre langue, d'ouvrages étrangers, pourront donc sembler superflues, voire même inutiles à certains esprits. Tel n'est cependant pas notre avis.

« Sans doute, quand il s'agit d'une science positive et expérimentale, comme l'est celle qui fait l'objet de ce volume, les faits et les phénomènes se suffisent à eux-mêmes pour lui donner de l'intérêt, quelle que soit la langue dans laquelle ils sont décrits ou exposés.

« Mais si les faits et les phénomènes bien observés ne sont pas sujets à variation d'un pays à un autre, il n'en est pas moins vrai qu'ils peuvent comporter, dans leur description et leur coordination, des modalités différentes. Toute œuvre reflète en effet, dans une certaine mesure, l'esprit du milieu dans lequel elle a été conçue et de l'époque à laquelle elle a été élaborée.

« Il est donc bon et utile que notre jeunesse ait à sa portée des œuvres d'origine différente et que, tout en s'instruisant et se documentant, elle puisse faire des comparaisons et exercer son sens critique.

« Le petit traité de M. Holleman, conçu en 1898, en est à sa 8^e édition.

Ce succès prouve surabondamment que l'ouvrage possède les qualités maîtresses requises pour tous ceux qui débutent dans la chimie organique. Choix judicieux et enchaînement méthodique des faits exposés, description sommaire, avec figures à l'appui, de quelques préparations industrielles typiques, le tout émaillé de quelques théories physico-chimiques, avec courbes de transformation, de solubilité, de fusion, etc.; telle est la conception qui a présidé à la rédaction de ce volume. Nous sommes certain que les réelles qualités de clarté et de sobriété que possède ce traité, qualités scrupuleusement respectées par le traducteur, seront appréciées à leur valeur par la jeunesse studieuse et que son succès est assuré ».

Analyse chimique des vins, par B. KULISCH. Edition française, traduite et considérablement augmentée par G. CHENU et M. PELLET. 1 volume de 172 pages avec 36 figures (Herman, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 6 francs. — On sait que les travaux du professeur B. Kulisch, de Colmar (Alsace), font autorité depuis longtemps en matière d'œnologie. Aussi était-il très intéressant pour les chimistes français de connaître son *Traité d'analyse des vins*.

L'édition allemande comprenait une étude complète des différentes méthodes officielles allemandes d'analyse des vins, avec un grand nombre de remarques et d'observations sur ces mêmes méthodes.

M. Pellet et Chenu ont reproduit intégralement tout le travail du professeur Kulisch, estimant que tous ces documents présenteraient un réel intérêt pour les spécialistes français. L'exportation de nos vins en Allemagne étant considérable, nos viticulteurs seront heureux de trouver dans ce livre une étude des procédés d'analyse auxquels leurs produits pourraient être soumis dans ce pays.

Les traducteurs ont, en outre, complété cet ouvrage en y ajoutant la description des méthodes officielles françaises, ainsi que celle des principaux procédés de contrôle employés dans la fabrication et le commerce des vins.

Cet ensemble constitue donc un ouvrage absolument nouveau, dont l'intérêt n'échappera à personne et que tous les chimistes œnologues seront heureux de pouvoir consulter.

Le contrôle chimique dans les raffineries, par Ch. TOURY, ingénieur chimiste (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris), 1 vol. de 175 pages. Prix : 2 fr. 50. — Cet ouvrage a pour but de réunir et de condenser sous une forme claire et précise les renseignements chimiques indispensables aux personnes s'occupant du raffinage du sucre.

Après avoir rapidement exposé les méthodes usuelles de raffinage du sucre, l'auteur s'étend plus longuement sur les propriétés générales des matières sucrées et plus particulièrement sur celles qu'on rencontre dans le raffinage; puis, il insiste sur la densimétrie des sirops, qui permet de donner d'utiles indications pratiques à l'industriel.

L'auteur examine ensuite avec soin les méthodes qu'on doit utiliser dans les laboratoires des raffineries pour la détermination du sucre cristallisable et du sucre incristallisable, des cendres, de l'acidité, de l'alcalinité, du raffinose, etc. De nombreux barèmes permettent la simplification des calculs des analyses.

Enfin, l'auteur décrit les méthodes d'analyse des sucres bruts et des produits secondaires du raffinage (noir animal, albumine de sang, etc.).

Tous les procédés analytiques décrits sont exposés avec les détails nécessaires pour permettre, même aux personnes peu familiarisées avec la pratique des analyses, d'exécuter avec succès les dosages que nécessite le contrôle de la fabrication.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cinquantième du Syndicat général des produits chimiques. — Le mercredi 29 mars 1911, le Syndicat général des produits chimiques a fêté le cinquantième de sa fondation sous la présidence du Ministre du commerce. Fête admirable à laquelle avaient été conviés M. Rocques, président du Syndicat des chimistes, et le directeur des *Annales de chimie analytique*, et qui consistait en un banquet de plus de 300 couverts, suivi d'une soirée artistique des plus réussies. Quelques discours ont été prononcés. Tout d'abord M. Pagès, président du Syndicat, a fait en d'excellents termes l'historique du groupement à la tête duquel il est placé; puis M. le Dr Hanriot, parlant au nom de la Société chimique, dont il est le vice-président, a rappelé que cette association était à peu près du même âge que le Syndicat des produits chimiques, puisqu'elle n'est son aînée que de six années, et il a manifesté le désir de voir s'établir des rapports très intimes entre les industriels et les savants, de manière que les recherches de ces derniers puissent être rapidement appliquées pour le plus grand profit de la société. A M. Hanriot a succédé M. le sénateur Poirrier, qui a énuméré très heureusement les découvertes des cinquante dernières années, découvertes qui sont à peu près toutes basées sur des phénomènes chimiques et physiques; enfin M. le Ministre du Commerce a fait remarquer que, d'après ce qui s'était passé dans son département, la Nièvre, il connaissait les services que peut rendre la science chimique pour le développement ou la transformation de certaines industries; il a promis au Syndicat de recourir aux lumières de ceux de ses membres qui lui paraîtraient le mieux qualifiés pour l'étude de certaines questions relevant de leur compétence. Ceux qui assistèrent à cette fête, ainsi qu'à la soirée qui a suivi ce banquet, en conserveront un souvenir d'autant plus durable que le Syndicat a offert à chacun de ses invités une plaquette artistique avec son nom.

Concours pour un emploi de chimiste au laboratoire de chimie agricole et industrielle de la Régence à Tunis. — Un concours pour un emploi de chimiste au laboratoire de chimie agricole et industrielle de la Régence aura lieu à Tunis, Paris, Lyon, Bordeaux et Marseille le 12 juin 1911.

Sont seuls admis à concourir les candidats âgés de 22 ans et de moins de 30 ans, pourvus du diplôme d'ingénieur-agronome, de celui des Ecoles nationales d'agriculture de France, de l'Ecole coloniale d'agriculture de Tunis ou de celui de licencié ès-sciences.

Pour tous renseignements concernant ce concours, s'adresser :

Au Directeur de l'agriculture, du commerce et de la colonisation à Tunis, ou au chef de l'Office du Gouvernement Tunisien, à Paris (Galerie d'Orléans, Palais-Royal).

Distinctions honorifiques. — Nous avons le plaisir d'annoncer que MM. Lenglen, de Beauvais, et Longuet, de Paris, membres du Syndicat des chimistes, ont été nommés *Officiers d'Académie*; M. Baillet, de Melun, également membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*; nous leur adressons nos bien vives 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, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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^e.

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^e.

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

UN EMPLOI DE CHIMISTE au courant des analyses de produits alimentaires et agricoles, est sur le point d'être vacant aux Laboratoires de l'Institut œnologique et agronomique de Bourgogne, à Dijon. Les candidats sont priés d'adresser leur demande au Directeur.

POSTE DE CHIMISTE en second disponible pour jeune homme au courant des analyses alimentaires et agricoles. — S'adresser à M. le docteur Hubert, 2, avenue Saint-Saëns, à Béziers (Hérault).

ON DÉSIRE acquérir une collection complète des *Annales de chimie analytique*. — Adresser les offres à M. Coignard, 63, rue Claude-Bernard, Paris.

LABORATOIRE à céder à Paris très bien installé, très bien situé. — S'adresser à M. Pétiot, 15, avenue de Wagram, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai de l'argent à la pierre de touche,

Par M. le D^r A. STEINMANN,

Chef du bureau de contrôle des ouvrages d'or et d'argent à Genève.

L'essai de l'argent à la pierre de touche consiste, comme on le sait, à faire des traces par friction du métal à essayer sur une pierre spéciale, qui est, en général, un silex noir (pierre lydienne); en comparant la couleur des traces avec celle de *touches* faites avec des alliages à titre connu, dits *touchaux*, on en déduit le titre approximatif de l'argent essayé. Cet *essai à la touche* est perfectionné par l'emploi de réactifs qu'on fait agir sur les traces d'argent et qui permettent, suivant leur action, de préciser les données obtenues par la simple comparaison de la couleur des traces métalliques.

Nombreux sont les liquides utilisés comme *eau à toucher*; leur composition est parfois purement empirique, mais elle est souvent basée sur des réactions parfaitement définies; on emploie dans ce but des sulfures alcalins, une solution saturée de sulfate d'argent, de l'acide chromique ou des bichromates, des mélanges divers plus ou moins dilués d'acide sulfurique, d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique, auxquels on ajoute parfois des traces de sulfate de fer, etc., etc. Certains essayeurs ont des liquides mystérieux dont ils conservent jalousement le secret, ce qui du reste ne prouve rien en ce qui concerne la valeur de ces préparations. Mais d'une manière générale l'usage de ces réactifs ne donne jamais que des résultats très approximatifs et peu sûrs.

L'étude des réactions sur la pierre de touche m'a amené à composer un liquide qui m'a donné d'excellents résultats dans la pratique journalière, de sorte que j'ai pensé qu'il pourrait être utile aux essayeurs et aux chimistes d'en connaître la composition, afin qu'ils puissent l'expérimenter. La formule de ce liquide est la suivante :

Acide azotique (D = 1,27 ou 32° Baumé)	40 cc.
— acétique cristallisable	50 —
Eau distillée	50 —

J'ai choisi l'acide azotique à 32° Baumé parce que cette concentration est d'un emploi courant dans les laboratoires d'essayeurs.

Mai 1914.

L'action de ce liquide est fort simple; il attaque lentement l'argent en le transformant en nitrate d'argent. L'addition d'acide acétique a pour but de diluer la liqueur, de telle sorte que l'argent est d'autant moins rapidement attaqué que son titre est plus élevé. Si l'on diluait simplement l'acide azotique avec de l'eau, on ne pourrait graduer d'une manière convenable l'action de l'acide. L'acide acétique dilue l'acide azotique sans lui enlever la faculté d'attaquer l'argent.

En faisant agir cette liqueur sur les traces métalliques, on peut, d'après la vitesse de l'attaque, apprécier à très peu de chose près le titre en argent de l'objet examiné, si l'on a soin d'opérer comparativement, en même temps et dans les mêmes conditions, sur des touches faites avec un certain nombre d'alliages de titre connu.

Pour arriver au maximum d'exactitude, il faut prendre quelques précautions, dont voici les principales :

1^o Gratter ou limer soigneusement la partie à frotter sur la pierre de touche, afin que le métal affiné ou appauvri superficiellement ne vienne pas fausser les résultats ;

2^o Faire les touches fortement et longuement, de manière qu'elles présentent une surface égale et polie sans défauts ;

3^o Laisser le liquide agir jusqu'à ce que la trace à examiner soit nettement attaquée en jaune-brun plus ou moins foncé, sans être noircie par l'action de l'acide. Arrêter à temps la réaction à l'aide d'une feuille de papier buvard préparée d'avance.

C'est ainsi que nous avons à maintes reprises pu nettement apprécier des différences de titre de 5 millièmes, par exemple, entre de l'argent à 795 millièmes (argent à 800 millièmes avec la tolérance légale de 5 millièmes) et de l'argent à 800 millièmes au titre plein.

D'autre part, c'est grâce à ce procédé que nous avons pu constater ce fait que nous n'avons, à notre connaissance, vu mentionné nulle part, à savoir que l'action du recuit de l'argent est très différente sur les divers titres et qu'elle produit à la surface tantôt un affinage, tantôt une diminution de la richesse en argent.

En effet, jusqu'au titre de 875 millièmes, il se produit par le chauffage un affinage du métal; à 900 millièmes, le titre superficiel est le même qu'à l'intérieur; à 935 millièmes, au contraire, l'argent de la surface est à un titre inférieur à celui de la masse du métal; ce dernier phénomène peut s'expliquer en admettant qu'à cette teneur d'argent l'action de la chaleur chasse par volatilisation plus d'argent qu'il n'est éliminé de cuivre (dans

les proportions de l'alliage), de sorte qu'à la surface le métal est plus pauvre en argent que dans la profondeur.

Un défaut de ce réactif est que l'argent renfermant du zinc ou du cadmium est plus vite attaqué que l'alliage habituel, argent et cuivre. Il semble, au premier abord, que cela peut donner lieu à des erreurs, car quelquefois on fait des objets en argent au cadmium, qui est plus blanc et plus malléable, ou en argent contenant du zinc provenant de la fonte de déchets d'argent additionnés de parties contenant de la soudure.

On peut très bien apprécier le titre de ces métaux en procédant comme pour l'argent au cuivre, c'est-à-dire en faisant la comparaison avec des touchaux contenant du zinc ou du cadmium. On prépare facilement soi-même ces derniers avec des débris d'essais précédents ou avec le métal fourni par l'industrie elle-même, métal dont on vérifie le titre exact par les procédés usuels.

Dosage des chlorures, chlorates et perchlorates dans un mélange de ces sels,

PAR M. MARQUEYROL.

Ayant eu, il y a une douzaine d'années, à rechercher et à doser les chlorures, chlorates et perchlorates dans les nitrates de potasse et de soude, nous avons imaginé une méthode très simple et très exacte dont la connaissance pourrait, croyons-nous, rendre service à quelques-uns de nos collègues ; nous la décrivons donc brièvement ici.

Principe de la méthode. — La méthode repose sur les faits suivants :

1° A chaud, l'acide nitrique en excès déplace complètement HCl des chlorures ;

2° A chaud, l'acide nitrique décompose totalement les chlorates en les transformant en nitrates ;

3° Dans les conditions où les chlorures et les chlorates sont détruits, les perchlorates restent complètement inaltérés.

MODE OPÉRATOIRE. — A. *Recherche des chlorures, chlorates et perchlorates.* — On met les chlorures en évidence par la méthode ordinaire en acidulant la solution aqueuse des sels par AzO^3H et ajoutant AzO^2Ag .

On recherche les chlorates en projetant une pincée de la matière solide sur quelques gouttes de SO^4H^2 concentré, contenues dans un verre de montre. Si la matière contient des chlorates, même à l'état de traces, il se produit une coloration jaune, et il se dégage des gaz chlorés d'odeur caractéristique.

Enfin, on verse sur la matière amenée, si elle est en solution, à l'état solide par évaporation, un excès d' AzO^3H pur à $36^{\circ}\text{-}40^{\circ}$ Baumé, et l'on évapore doucement à siccité au bain de sable; on s'assure, sur une faible portion du résidu de l'évaporation, que ce résidu ne donne plus de précipité avec AzO^3Ag ; dans le cas contraire, on procéderait à un deuxième traitement par AzO^3H ; le résidu est ensuite fondu, dans un creuset de platine, avec dix fois environ son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse exempt de chlorures, chlorates et perchlorates; on reprend la masse refroidie par AzO^3H étendu, et l'on ajoute AzO^3Ag à la solution. Un précipité d' AgCl indique la présence des perchlorates.

Remarque. — Lorsque la proportion des chlorures est un peu forte, il est préférable de les éliminer presque totalement par le nitrate d'argent avant de rechercher les chlorates. En présence de SO^4H^2 , il se produirait, en effet, des fumées abondantes d' HCl qui masqueraient les produits chlorés jaunes que fournissent les chlorates.

B. *Dosage des chlorures, chlorates et perchlorates.* — 1^o Sur une partie de l'échantillon, on dose le chlore des chlorures par une des méthodes ordinaires;

2^o Sur une autre partie amenée, si elle ne s'y trouve déjà, à l'état solide par évaporation, on dose le chlore total (chlore des chlorures + chlore des chlorates + chlore des perchlorates). A cet effet, on mélange la matière avec dix fois environ son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse exempts de chlore; on chauffe à fusion dans un creuset de platine; on reprend la masse fondue par AzO^3H étendu, et l'on dose le chlore dans la liqueur, soit par pesée, soit volumétriquement;

3^o On détruit les chlorures et les chlorates dans une troisième partie de l'échantillon, et l'on dose, comme en 2^o, le chlore du résidu. Ce chlore correspond aux perchlorates.

On obtient ainsi directement les chlorures et les perchlorates. Les chlorates sont déterminés par différence.

Présence de l'acide oxalique dans certains vins,

PAR M. L. MONNIER.

Une revue vinicole discutait dernièrement la question de la présence de l'acide oxalique dans un vin, présence résultant d'une addition voulue ou inconsciente.

En ce qui me concerne, cette éventualité s'est réalisée au mois

d'août 1910. A cette époque, j'eus à examiner un échantillon de vin prélevé dans une localité de l'Est de la France. L'examen microscopique me permit de reconnaître des cristaux d'oxalate de potasse et d'oxalate de chaux. Ces derniers ne pouvaient être confondus avec une forme modifiée des cristaux de tartrate de chaux.

Je recourus alors à la recherche de l'acide oxalique en traitant le vin par une solution concentrée de carbonate de soude ; j'évaporai au bain-marie ; je traitai le résidu par l'alcool acidulé par HCl ; j'évaporai et je repris par l'eau pour caractériser l'acide oxalique.

Six réactions ont été précises sur sept : eau de chaux, chlorure de baryum, azotate d'argent, réduction du chlorure d'or, décoloration du permanganate de potasse, dégagement d'acide formique et d'acide carbonique en présence de la glycérine, réduction du chlorure mercurique.

La présence de l'acide oxalique, libre ou combiné, était donc incontestable, mais le peu de vin restant après l'analyse à fin de recherche du mouillage ne m'a pas permis de procéder au dosage.

Cependant, cet acide devait exister en quantité assez notable ; ce vin renfermait, en effet :

Acidité totale . . .	4 gr.94
— volatile . . .	1 03
Tartre . . .	2 78
Acide tartrique libre . . .	0 23
— citrique . . .	néant

L'acidité due au bitartrate de potasse était donc très inférieure au rapport habituel de l'acidité totale, et l'acidité des trois éléments ci-dessus dosés n'arrivait pas à 2 gr., alors que l'acidité totale atteignait près de 5 gr.

Il eût été intéressant d'évaluer dans cette différence de 3 gr. l'acidité due à l'acide oxalique.

Quoi qu'il en soit, l'attention doit être attirée sur la possibilité de rencontrer dans certains vins l'acide oxalique, soit que cet acide ait été ajouté directement, ce qui est peu probable, soit qu'il ait existé à l'état d'impureté dans les acides tartrique ou citrique employés en vinification

Dosage rapide de l'acidité volatile dans les vins et boissons fermentées,

Par M. PHILIPPE MALZEVIN.

L'acidité volatile peut être dosée par un grand nombre de méthodes, parmi lesquelles on peut citer celles de Pasteur modi-

fiée par Gayon, de Duclaux, de Rocques et Sellier, de Saunier, de Hubert, de Mathieu, de Roos et Mestrezat, de Blarez et enfin la méthode officielle.

Peu de ces méthodes sont rapides, et c'est pour remédier à cet inconvénient que j'ai proposé une méthode basée sur la solubilité des acides volatils dans l'éther (1).

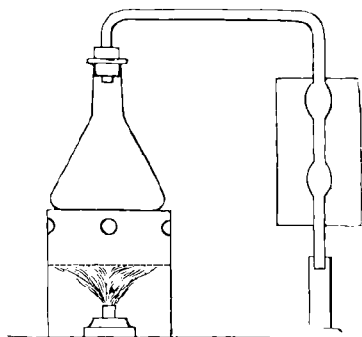
Cette méthode donne des résultats très exacts; elle est très rapide et ne nécessite l'emploi d'aucun appareil spécial ni aucune distillation.

M. E. Manceau a, dans un récent travail, appelé l'attention sur la méthode de Duclaux, qu'il considère comme préférable à la méthode officielle: « la méthode officielle, dit-il, est plus longue et ne conduit pas toujours aux mêmes résultats ». C'est également mon avis, et c'est pour rendre la méthode de Duclaux plus rapide que je lui ait fait subir une légère modification.

J'opère de la façon suivante: 22 cc. du vin à analyser sont introduits dans une fiole conique d'Erlenmeyer de 115 cc.; on distille et l'on recueille 20 cc. de distillatun, dont on prend 10 cc., sur lesquels on dose l'acidité au moyen de la soude N/10, et l'on multiplie par 0.61 le nombre lu sur la burette.

Il reste 10 cc. pour un dosage de contrôle.

L'appareil, très simple, représenté par la figure ci-contre, se



Volatimètre Philippe Malzevin

compose d'une fiole conique A de 115 cc. environ, reliée à un petit réfrigérant B en verre à boules.

Le chauffage s'obtient soit à l'aide d'une lampe à alcool, soit au moyen d'un petit Bunsen. Une toile métallique, placée vers le 1/3 supérieur du réchaud et sur lequel repose la fiole conique, arrête la flamme et empêche la caramélisation.

Cet appareil, qui a reçu le nom de *Volatimètre*, se trouve dans le commerce.

Les résultats obtenus sont identiques à ceux fournis par la méthode de Duclaux, mais 15 minutes suffisent à l'opération.

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1909, p. 210.

Dosage de l'acide tartrique total par le procédé de Goldemberg,

Par M. C. ORDONNEAU.

Le procédé de Goldemberg représentait au début, en 1883, l'adaptation aux matières tartreuses d'une méthode qui est décrite dans Wurtz (1) et dont l'auteur serait, en apparence, d'après H. Rasch, un chimiste du nom de Jules. Il a subi diverses modifications en 1888, en 1898, en 1907 et enfin en 1909 au Congrès de chimie de Londres. Il est adopté par tous les fabricants d'acide tartrique.

Ce procédé fournit des résultats variables en présence des impuretés ordinaires des tartres, et, comme ceux qui ont été publiés (2), d'ailleurs sans analyses à l'appui, diffèrent considérablement de ceux qui sont connus depuis longtemps des industriels intéressés à cette question, je crois utile de publier les résultats analytiques que je possède sur ce sujet.

Les impuretés des tartres et lies qui peuvent faire varier ces résultats sont constituées par des matières pectiques, des phosphates d'alumine et de fer, des sels de chaux et de l'argile. Les produits industriels comme le tartrate de chaux, les liqueurs et dépôts d'usine peuvent, en outre, contenir de l'alumine et de la silice provenant des chaux impures, des malates, des oxalates, etc.

Afin d'obtenir des renseignements précis sur l'influence de ces divers éléments, j'ai fait des mélanges méthodiques de bitartrate pur et de tartrate de chaux, et j'ai dosé l'acidité en suivant ponctuellement la méthode de 1907.

Le tartrate de chaux pur a été préparé avec l'acide tartrique exempt d'acide sulfurique et le chlorure de calcium pur et débarrassé d'alumine et de fer ; il ne perdait pas de poids dans un milieu sec ou à 50°. On sait que ce corps a été indiqué par Fresenius comme type de corps perdant de l'eau de cristallisation à 100° et devant, par suite, être desséché de façon spéciale (3). Cette perte d'eau a été aussi constatée par Walchner (4). La solution alcaline avait été titrée à la phénolphthaléine, mais au tournesol elle titrait 99,40. Les chiffres du tournesol fournis plus loin ont été corrigés sur cette base.

(1) *Dictionnaire de Wurtz*, 1875. Acide tartrique, p. 232.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, n° 41, 1906, p. 573.

(3) FRESSENIUS. *Analyse chimique quantitative (Dessiccation)*, éditions 1845 et suivantes.

(4) GMELIN. *Chimie organique*, 1852, 4^e édition, vol. 11, p. 396.

Le bitartrate de potasse pur dont je me sers depuis plus de 20 ans pour établir mes solutions titrées, parce qu'il est plus rationnel pour un tartrier, mais non plus précis, fut proposé dès 1881 par Borntraeger (1); il a été employé pour établir cette solution.

Le titrage au tournesol était fait aussitôt après ébullition de la liqueur; celui à la phénolphthaléine suivait, et la température était alors de 50° environ pour ce dernier dosage.

Il a été fait de nombreux dosages avec l'alumine, sous forme d'alumine calcinée, séchée à 100° et à l'air, et avec l'alumine en pâte. L'acide chlorhydrique à 1,40 ne dissout complètement que l'alumine séchée à l'air ou l'alumine en pâte; ces dernières ont servi aux essais, et le poids de la matière pure a été fourni par la calcination de celle employée. Les phosphates de fer et d'alumine étaient hydratés, car ils avaient été séchés à 100°.

Parmi les nombreux dosages qui ont été faits, je citerai surtout ceux qui se rapportent à des mélanges dont la constitution se rapproche de celle des tartres de vente courante et de celle des produits impurs d'usine.

Il a été constaté, en outre, que les acides phosphorique, oxalique fournissent de l'acidité indiquant par suite un peu d'acide tartrique avec le procédé d'analyse; l'acide silicique hydraté ne fournit rien. L'influence des matières pectiques n'a pu être établie pour cause de manque de procédé précis pouvant élucider cette question.

Ces résultats permettent de formuler les conclusions suivantes:

1° La chaux produit une perte qui a été trouvée en moyenne de 3,53 à 3,60 acide p. 100 suivant l'indicateur. La *conversion n'est donc pas complète*. En mélange avec du bitartrate dans la proportion de 5 à 10 p. 100 de tartrate de chaux, c'est-à-dire avec un produit dont la composition se rapproche de celle des tartres bruts, la perte due à la chaux varie entre 2,24 et 2,39 p. 100 du poids de l'acide tartrique avec le tournesol et entre 1,23 et 1,34 avec la phénolphthaléine. La perte n'est point proportionnelle à la quantité de chaux que contient le mélange; elle est atténuée par la présence de l'alumine. Le carbonate de potasse, par suite, ne sépare pas entièrement la chaux, et la séparation n'est pas plus avantageuse en versant la solution acide dans le carbonate de potasse (procédé de 1907) que *vice versa* (autres procédés). Au contraire, les faits vont absolument à l'encontre de la théorie

(1) *Chemiker Zeitung*, p. 519, 1881, et *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXV, 1886, p. 333.

émise par M. Carles à ce sujet (1) en examinant les résultats des analyses de tartrate de chaux n° 1. D'ailleurs, les chimistes du Congrès de Londres, ayant rétabli le mode opératoire qui avait été modifié en 1907 suivant cette théorie, devaient être fixés sur l'inutilité de cette modification (2).

L'ébullition pendant 5 minutes suffit pour le tartrate de chaux si elle est soutenue ; il est donc absolument inutile de faire bouillir pendant 20 ou 25 minutes du bitartrate même riche en tartrate de chaux. En chauffant lentement, les soubresauts ne sont pas plus à craindre dans le gobelet ; cependant, pour les analyses courantes et non arbitrales, une capsule de nickel est très avantageuse sous ce rapport et fournit une ébullition tranquille.

2° L'alumine fournit une perte très élevée, qui est proportionnelle à sa quantité, car elle est soluble dans le carbonate de potasse à l'ébullition. En présence de la chaux, la perte n'est pas égale à la somme des pertes dues à la chaux et à l'alumine, parce qu'une partie de cette dernière est précipitée avec le carbonate de chaux, ce qui modifie le résultat. L'alumine se retrouve, en effet, sur le filtre en petite quantité.

3° Le fer agit comme l'alumine ; en dehors des phosphates, on peut trouver dans certains tartrates de chaux alcalins de fortes doses de fer provenant de la dissolution des tuyaux de conduite des vinasses bouillantes. Comme l'alumine, le fer a une action variable sur la phénolphtaléine suivant la température et agit moins à chaud qu'à froid.

4° L'acide phosphorique fournit un gain, les phosphates alcalins et ceux de chaux fournissent des résultats variables suivant la nature de l'indicateur ; à forte dose, il peuvent fournir un gain à la phénolphtaléine, mais non au tournesol.

5° Les phosphates d'alumine ferreux et ferriques fournissent des pertes élevées ; ce sont les trois éléments principaux qui faussent les résultats, de même qu'ils font obstacle au raffinage des tartres.

6° L'argile qu'on peut rencontrer dans certaines lies produit de légères pertes dues à l'alumine probablement, car l'acide silicique est sans action sur le résultat.

7° Le procédé, qui est assez précis pour les lies et les tartres du commerce, l'est beaucoup moins pour les produits d'usine riches en impuretés et pour certains tartrates de chaux chargés d'alumine et de fer, même en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur.

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. XXXV, 1906, p. 172.

(2) *Idem*, t. VII, 1910, p. 857.

8° Les différences fournies par les deux indicateurs sont considérables. Pour les lies et les tartres, ils fournissent des pertes *dans tous les cas*, et celles dues au tournesol sont environ doubles de celles dues à la phénolphtaléine, contrairement à l'opinion généralement admise que la phénolphtaléine fournit le titre exact. Il en résulte que le titre exact peut être obtenu sans grande erreur en ajoutant au titre phénolphtaléine la différence qui existe entre les deux titres. Lorsqu'il s'agit de tartrate de chaux, il faut y ajouter la perte de 2.

9° La richesse en impuretés, phosphates d'alumine et de fer, d'un tartre brut est presque proportionnelle à la différence des deux titres, ce qui est connu des fabricants d'acide tartrique ; elle pourrait être obtenue approximativement en multipliant cette différence par un facteur qui est compris entre 1,5 et 2.

10° La phénolphtaléine se comporte d'une façon spéciale vis-à-vis du fer et surtout de l'alumine. A froid, l'alumine, en présence du tartre, est basique, et, à l'ébullition, elle est acide ; il en résulte qu'elle produit une perte variable suivant la température avec du bitartrate pur. Pour cette cause, il est plus difficile de saisir le point de saturation en présence de ces impuretés.

L'alumine constitue probablement les « espèces chimiques indéterminées qui agissent à la manière des acides faibles et faussent les virages avec la phénolphtaléine » de M. Carles.

Pour obtenir avec cet indicateur des résultats concordants, il faut opérer après refroidissement partiel, c'est-à-dire vers 50° pour les tartres commerciaux, à cause de leurs impuretés ; cette condition n'est point essentielle pour titrer la liqueur, d'où les conditions de température n'ont pas besoin d'être les mêmes pour les analyses ; au contraire, elles peuvent être une cause d'erreur avec la phénolphtaléine.

Je résume dans le tableau de la page suivante les pertes correspondant à ces résultats.

Si l'on compare ces pertes à celles indiquées par M. Carles, on voit qu'elles sont environ 4 fois 6 plus fortes pour le phosphate d'alumine, 6 à 8 fois pour le phosphate de fer et 9 fois 6 pour l'alumine pure. Quant au phosphate de chaux, qui, d'après ce chimiste, ne produit rien à la dose de 5 p. 100, il fournit une perte de 2,35, due à la chaux évidemment.

D'ailleurs, ces résultats concordent assez bien avec ceux obtenus dans la pratique industrielle. Ainsi H. Rasch (1) cite le fait que « à l'analyse des eaux-mères riches en phosphates d'alumine

(1) H. RASCH. *Die Fabrikation der Weinsäure*, 1897.

Analyses méthode Goldemberg 1907.

	Tournesol		Phtaléine		Titre réel
	Titre	Perte	Titre	Perte	
1° Tartrate de chaux pur.	55,70	1,92	55,56	2,13	
2° — — — — —	55,54	2,15	55,60	2,09	
3° — — — — —	55,59	2,10	55,80	1,89	
Moyenne	55,61	2,08	55,65	2,04	
Pour 100 acide tartrique		3,60		3,53	
4° — ébull. 5 minutes/ Le	55,73	1,96	56	1,69	
5° — ébullition avec carbonate de chaux	55,73	1,96	55,90	1,79	57,69
— ébull. 40 minutes	55,94	1,75	56,10	1,59	
— ébullition avec carbonate de chaux	55,93	1,76	56	1,69	
150 cc. eau	55,64	2,05	55,90	1,79	
— ébull. 20 minutes					
Tartrate de chaux pur. 10 { 1°	75,66	1,91	76,6	0,97	
Bitartrate de potasse. 90 { 2°	75,76	1,81	76,45	1,12	
Moyenne	75,71	1,85	76,52	1,04	77,57
Pour 100 acide tartrique		2,39		1,34	
Tartrate de chaux pur. 5 { 1°	76,87	1,82	77,70	0,99	
Bitartrate de potasse. 95 { 2°	76,97	1,72	77,70	0,99	
Moyenne	76,92	1,77	77,70	0,99	75,80
Pour 100 acide tartrique		2,24		1,25	
Alumine pure 5	56,45	19,35	67	8,80	75,80
Bitartrate de potasse 95					
Alumine pure 5	39,38	15,47	46,20	8,60	54,80
Tartrate de chaux 95					
Phosphate d'alumine 5	71,15	4,65	73,60	2,20	75,80
Bitartrate de potasse 95			(1)		
Phosphate d'alumine. 5 { 1°	69,24	4,35	72,20	1,39	
Tartrate de chaux 10					73,59
Bitartrate de potasse. 85 { 2°	68,74	4,85	72,20	1,39	
			(2)		
Phosphate d'alumine 10	62,83	8,98	67	4,81	71,81
Bitartrate de potasse 90					
Phosphate d'alumine 20	49,38	14,45	55	8,83	63,83
Bitartrate de potasse. 80					
Phosphate ferreux 5	67,85	7,95	71,82	3,98	75,80
Bitartrate de potasse 95					
Phosphate ferreux 5	68,04	5,55	70,40	3,19	73,59
Tartrate de chaux 10					
Bitartrate de potasse 85					
Phosphate ferreux 20	35,67	10,48	38	8,15	46,15
Tartrate de chaux 80					

(1) En chauffant à l'ébullition et titrant, le titre est plus élevé, et, en faisant bouillir quatre fois, on trouve 76,60. Avec le tournesol, il n'y a pas de variation.

(2) En faisant bouillir à nouveau, on trouve 73,60.

		Tourneol		Phtaléine		Titre réel
		Titre	Perte	Titre	Perte	
13	Phosphate ferrique. 5 Bitartrate de potasse 95	69,65	6,15	72,12	3,68	75,80
14	Phosphate ferrique. 20 Bitartrate de potasse 80	47,18	16,65	55	8,83	63,83
15	Phosphate tribas. de chaux. 5,1 Bitartrate de potasse 95,2	72,65 73,45	3,15 2,35	73,80 74,20	2 1,60	75,80
16	Phosphate tribas. de chaux 20 Bitartrate de potasse 80	62,18	1,65	66,20	Gain 2,37	63,83
17	Phosphate de soude 20 Bitartrate de potasse 80	63,38	0,45	70	Gain 6,17	
18	Perchlorure de fer sec 10 (2) Bitartrate de potasse 90	58,43	13,38	64,60	7,21	71,81
19	Argile blanche 20 Bitartrate de potasse 80	62,26	1,57	62,30	1,53	63,83
20	Malate neutre de chaux 20 Tartrate de chaux 80	45,87	0,28	47,20	Gain 1,05	46,15

(1) Après ébullition, le titre est le même.
 (2) Après 3 ébullitions successives, le tourneol indique 62 et la phénolphtaléine 67,40.

et de fer (21 à 23 p. 100 du poids de l'acide tartrique), pendant une assez longue période de la fabrication, la contenance en acide tartrique a été trouvée de 19,1 p. 100 moins élevée à la phénolphtaléine et de 42 p. 100 moins élevée au tourneol de ce qu'elle est en réalité en opérant les dosages sur l'eau-mère et sur le tartrate de chaux qu'elle fournit industriellement en gros cristaux séparés, par lavage, des impuretés tenues. »

Pertes dues au procédé Goldemberg 1907.

Impuretés avec bitartrate	Acide tartrique total	p. 100 avec bitartrate	Perte en acide		Perte en acide par gr. d'impureté	
			tourneol	phtaléine	tourneol	phtaléine
Phosphate de chaux tribas.	75,80	5	2,35	1,60	0,47	0,32
Phosphate ferrique.	75,80	5	6,15	3,68	1,23	0,73
Phosphate ferreux.	75,80	5	7,95	3,98	1,59	0,79
Phosphate d'alumine	75,80	5	1,65	2,20	0,93	0,44
Alumine pure anhydre	75,80	5	19,35	8,80	3,87	1,76
Perchlorure de fer sec, représentant 4 gr.92 de Fe ² O ³	71,81	10	13,38	7,21	2,71	1,46
Tartrate de chaux	78,69	5	1,77	0,99	»	»
Tartrate de chaux	77,57	10	1,85	1,04	»	»
Tartrate de chaux pur	57,69	»	2,08	2,00	»	»

Aussi, d'après le même auteur, des fabricants d'acide tartrique se servent de la phénolphtaléine dans les analyses techniques parce qu'ils constatent que les dosages qui correspondent le mieux à la fabrication sont ceux faits avec cet indicateur, mais ils emploient le tournesol pour les achats, sous prétexte que cet indicateur ne dose pas le tartre combiné à l'alumine et au fer, qui est perdu industriellement.

Il faudrait pourtant s'entendre sur ces explications, et, si les dosages qui correspondent le mieux à la fabrication sont faits avec la phénolphtaléine, cela veut dire, en termes plus simples, que la quantité d'acide tartrique qu'on retire des cuves correspond plutôt à celle indiquée par la phénolphtaléine (tout en étant supérieure), et il est permis de conclure de façon toute différente et de dire que l'emploi du tournesol n'est nullement justifié.

D'ailleurs, la perte du raffineur provient de diverses causes, et il est bien difficile d'établir que le tartre combiné aux impuretés est entièrement perdu industriellement.

Aussi nous croyons que la phénolphtaléine pourrait parfaitement être employée à la place du tournesol, mais à la condition d'opérer vers 50°, après ébullition de la liqueur et refroidissement.

Avec le tournesol, le tartrate de chaux à 50° acide qui fournit généralement à la phénolphtaléine 1° de plus et, qui, par suite, d'après les conclusions établies antérieurement, titre 54° réel, subit une perte de 8 p. 100 acide, ce qui vraiment est par trop exagéré.

Essai du salicylate de bismuth,

Par MM. H. CARON et D. RAQUET,

Maîtres de conférences aux Facultés libres de Lille.

Le salicylate de bismuth, en raison de son mode de préparation, renferme presque toujours une plus ou moins grande proportion de sous-nitrate de bismuth. Le Codex indique de rechercher cette impureté au moyen du sulfate de diphénylamine, qui donne, avec des traces de nitrate, une coloration bleue; cette réaction, qui n'est d'ailleurs pas spécifique de l'acide nitrique, puisqu'elle appartient aussi à beaucoup de substances oxydantes, a le défaut de ne point donner d'indications quantitatives. Les méthodes colorimétriques de dosage des nitrates basées sur l'emploi de la diphénylamine ne peuvent s'appliquer dans le cas présent; nous avons constaté, en effet, que l'acide salicylique atténue ou même masque complètement la coloration bleue produite par le réactif. C'est ainsi qu'en présence de 10 milligr. de salicylate de soude,

il nous a fallu environ 75 fois plus de nitrate pour obtenir une coloration identique à celle fournie par une solution diluée de nitrate pur.

Le salicylate de bismuth se comporte de même et gêne la recherche du sous-nitrate. Pour augmenter la sensibilité de la réaction, en utilisant le réactif du Codex, nous conseillons de procéder de la façon suivante : dissoudre à chaud un peu du salicylate à essayer dans quelques cc. d'acide chlorhydrique ou sulfurique au dixième ; laisser refroidir et filtrer l'acide salicylique, qui cristallise en grande partie ; ajouter 1 cc. environ du liquide filtré à 2 cc. d'une solution de sulfate de diphenylamine dans l'acide sulfurique au dixième et verser 3 volumes d'acide sulfurique pur ; il se développe un anneau bleu très net, et, par agitation, la liqueur prend une coloration bleue, même lorsque le produit ne contient que des traces de sous-nitrate.

L'action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique ou les salicylates permet d'effectuer cet essai du salicylate plus facilement et surtout de donner avec assez de précision le taux de l'impureté. Il suffit, en effet, d'ajouter, à une pincée du sel à examiner, 1 cc. d'acide sulfurique pur, puis, après mélange, de l'eau et un excès d'ammoniaque ; l'acide nitrique mis en liberté agit sur l'acide salicylique pour donner des dérivés nitrés que l'alcali colore en jaune. La présence du sous-nitrate s'accuse donc par une teinte plus ou moins foncée.

On ne pourrait pas cependant déduire directement de cette coloration la richesse en acide nitrique, car le précipité d'hydrate de bismuth fourni par addition d'ammoniaque retient une certaine quantité de matière colorante, et, d'autre part, le sous-nitrate paraît être difficilement décomposé en totalité par l'acide sulfurique. Pour rendre cet essai quantitatif, il y aurait lieu de procéder de la manière suivante :

Traiter 0 gr.5 de salicylate de bismuth par 50 cc. environ d'une solution étendue de soude (N/10 par exemple) ; faire bouillir pendant 5 à 10 minutes ; amener le volume à 100 cc. et filtrer ; évaporer ensuite au bain-marie un volume connu du filtratum (5, 10, 50 cc. suivant la teneur présumée en acide nitrique) ; le résidu de l'évaporation, qui contient, à côté du nitrate, une certaine quantité de salicylate de soude, est mélangé intimement avec 1 cc. d'acide sulfurique pur, puis additionné de 10 cc. d'eau et de 10 cc. d'ammoniaque.

Il ne reste plus qu'à comparer au colorimètre la teinte obtenue avec celle donnée dans les mêmes conditions par le résidu de

l'évaporation d'un volume déterminé de liqueur type de nitrate additionné de 1 cc. d'une solution de salicylate de soude à 1 p.100.

Sur le mécanisme de la disparition partielle du phosphore dans la calcination des matières organiques et sur une méthode de détermination des cendres de ces matières,

Par MM. E. FLEURENT, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers,
et L. LEVI, préparateur au Laboratoire des Arts et Métiers.

(suite et fin) (1).

Procédé permettant d'éviter les pertes en phosphore et de déterminer exactement les cendres. — Les matières grasses contribuant dans une large mesure à la perte en phosphore qui se produit pendant la calcination des matières organiques, il est indispensable de les éliminer à l'aide d'un dissolvant approprié.

Les matières grasses étant enlevées, il reste à annihiler l'action du charbon et de la silice sur les phosphates acides renfermés dans les cendres. Cette action ne s'exerçant pas lorsqu'on opère sur les phosphates basiques, on est conduit à transformer les phosphates acides en sels neutres ou basiques par l'addition d'un alcali. Divers procédés ont déjà été conseillés à ce sujet : l'un de ces procédés consiste à ajouter à la matière initiale pulvérisée une proportion variable de chaux caustique en poudre et à calciner ensuite le mélange; mais ce procédé est souvent inefficace, probablement parce que, dans ces conditions, l'alcali n'arrive pas, par défaut de contact, à saturer l'acidité des produits acides.

Un autre moyen consiste à arrêter la calcination lorsqu'une partie du charbon a déjà été brûlée, à arroser la masse spongieuse avec une solution de nitrate de chaux, à sécher à l'étuve et à terminer la calcination à la manière ordinaire. De cette façon, le nitrate de chaux, en se décomposant, fournit à la fois la chaux nécessaire à la saturation des sels acides et l'oxygène destiné à une combustion plus complète du charbon. Pas plus que le précédent, ce moyen ne peut réduire à 0 les pertes en phosphore et nous en donnons plus loin un exemple. De plus, l'addition de nitrate de chaux ne peut se faire qu'en faible proportion, sans quoi la calcination devient impossible par suite des déflagrations que provoque la décomposition du sel nitrique.

On remédie à ces divers inconvénients en opérant de la manière

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 125.

suivante : ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, durant la période du charbonnage, en creuset fermé et à basse température, des matières organiques dégraissées, la perte en phosphore est nulle. Nous procédons donc d'abord à cette première opération. Cela fait, nous pulvérisons la masse obtenue, et nous la réintroduisons dans le creuset ; nous l'arrosons avec une solution contenant une quantité déterminée de chaux caustique ou d'hydrate de baryte, et nous évaporons à siccité. La proportion de chaux à employer, soit à l'état de solution, soit à l'état de suspension, varie de 0 gr.040 à 0 gr.150 pour 10 gr. de matière initiale, suivant la richesse en phosphore. Cette opération terminée, on place la matière dans une ou plusieurs nacelles de platine, qu'on glisse dans un tube de verre disposé sur la grille à combustion, et l'on termine la calcination par le procédé indiqué par M. Schlœsing.

Les avantages de cette méthode sont dus, d'une part, à la saturation facile des phosphates acides par l'alcali employé, non plus à l'état de siccité, mais en solution, d'autre part, à la modération de la température de calcination. Cette modération est nécessaire, car, comme nous le verrons plus loin, la calcination ordinaire à l'air libre ou au moufle, tout en diminuant les pertes en phosphore, ne les supprime pas complètement.

Le moyen que nous préconisons donne facilement des cendres blanches, contenant tout le phosphore et tous les chlorures de la substance employée.

Quelques exemples confirmeront cette assertion :

1^o Nous avons dit précédemment que la calcination d'un phosphate acide, comme le phosphate monocalcique, en présence du charbon, entraîne une perte en phosphore égale à 21,2 p.100 de l'acide phosphorique total. En opérant comme nous venons de l'indiquer, on réduit cette perte à 0,6 p.100, c'est-à-dire à un chiffre qui est à peu près dans l'ordre des erreurs analytiques, si l'on veut bien considérer que le phosphate monocalcique employé titrait 56,40 p.100 de P^2O^5 ;

2^o L'application du procédé à diverses matières végétales, en opérant sur 20 gr. de substance, a donné les résultats suivants :

Blé :	
Méthode Fleurent	0,780 de P^2O^5 p.100
Méthode Schlœsing avec 0 gr.500	
d'azotate de chaux	0,740 —
Méthode Fleurent et Lévi avec 0 gr.040	
de CaO	0,780 —

Calcination avec 0 gr.500 d'azotate de chaux	0,750	de P ² O ⁵ p. 100
Haricots blancs :		
Méthode Fleurent	0,875	—
Méthode Fleurent et Lévi avec 0 gr.040 de CaO	0,875	—
Pois secs :		
Méthode Fleurent	0,926	—
Méthode Fleurent et Lévi avec 0 gr.150 de Ba(OH) ²	0,920	—
Calcination avec 0 gr.150 de Ba(OH) ² .	0,837	—

Ces essais confirment ce que nous avons dit plus haut, à savoir que l'addition d'un alcali en solution, combinée avec la méthode de calcination Schlœsing, empêche complètement la disparition du phosphore, tandis que cette perte reste toujours sensible avec l'emploi de la calcination directe.

L'application du procédé aux matières animales préalablement dégraissées a donné des résultats analogues.

Jaune d'œuf dégraissé :

Méthode Fleurent	3,39	de P ² O ⁵ p.100
Méthode Fleurent et Lévi avec 0 gr.150 de CaO	3,41	—
Viande de cheval dégraissée :		
Méthode Fleurent	1,96	—
Méthode Fleurent et Lévi avec 0 gr.100 de CaO	1,95	—

L'application comparative de notre méthode et des méthodes connues au dosage du phosphore dans le lait nous a conduits aux résultats suivants :

Lait non dégraissé :

Méthode Fleurent	4,99	de P ² O ⁵ par litre
Méthode Fleurent et Lévi	1,94	—
Méthode par calcination ordinaire	1,94	—

Ces chiffres montrent que, quelle que soit la méthode de calcination employée, dans le cas du lait, la perte en phosphore est insignifiante. Cette remarque vient à l'appui de la thèse de M. Duclaux, suivant laquelle le phosphore existe dans le lait, pour la presque totalité, à l'état de phosphate tricalcique.

Applications. — La méthode que nous venons d'indiquer permet, non seulement de préparer des cendres intégrales en quantité suffisante pour toutes les déterminations auxquelles on peut

avoir recours, mais aussi de les doser exactement. C'est par ce dernier dosage qu'il faut, bien entendu, commencer lorsqu'on veut l'appliquer à l'analyse d'une substance déterminée

Dans ce cas, nous conseillons, d'une part, d'employer la chaux comme matière alcaline destinée à la saturation des sels acides, d'autre part, d'élever pendant quelques instants la température lorsque la calcination est terminée, de façon à décomposer les dernières traces de carbonate de chaux qui pourrait s'être formé; on laisse refroidir dans le courant d'oxygène et l'on pèse; du poids trouvé on retranche le poids de la quantité de chaux ajoutée; on a ainsi un chiffre qui permet de calculer le pourcentage exact des cendres.

Il est bien entendu qu'on doit tenir compte également de la chaux ajoutée, si l'on est amené à doser le calcium dans les matières minérales obtenues.

L'analyse des cendres par la méthode ordinaire de calcination conduit naturellement à des chiffres différents de ceux donnés par le procédé que nous venons de décrire. Ces différences indiquent la mesure des erreurs que ce dernier procédé est appelé à faire disparaître. On s'en rendra compte par la comparaison des résultats obtenus en appliquant les deux procédés à l'analyse des cendres d'un blé russe.

Cendres par calcination directe : 17,683 de P_2O_5 par kilo de blé ;

Cendres par le procédé Fleurent et Lévi : 19,193 de P_2O_5 par kilo de blé ;

Soit une différence de 7,86 p. 100 par rapport au poids des cendres.

Composition des cendres :

	Par calcination directe	Procédé Fleurent-Lévi
SiO_2	1,278	1,178
P_2O_5	52,400	56,131
CuO	0,062	0,057
MgO	13,600	12,539
K_2O	27,484	25,238
$Al_2O_3-Fe_2O_3$. . .	1,295	1,200
Mn_2O_4	0,073	0,067
CaO	1,119	1,042
SO_4H^2	»	»
Na_2O	2,686	2,476

Remarque à propos du dosage du phosphore total. — Au cours des nombreuses analyses que nous avons effectuées, nous avons constaté que la méthode de dosage de l'acide phosphorique total

préconisé par l'un de nous et qui consiste à détruire la matière organique par l'action successive d' AzO^3H et de SO^2H^2 comporte, dans certains cas, une cause d'erreur. Lorsque la substance à analyser contient une proportion relativement importante de silice, comme celle-ci reste finalement insolubilisée dans SO^2H^2 , son poids vient s'ajouter à celui du pyrophosphate obtenu par la calcination du phosphate ammoniac-magnésien précipité et augmenter proportionnellement le pourcentage de l'acide phosphorique.

Pour éviter cette erreur, il suffit, lorsqu'on ajoute l'ammoniaque destinée à saturer l'excès de SO^2H^2 , de s'arrêter un peu avant la fin de la saturation, puis de filtrer ; la silice reste sur le filtre, et l'on procède ensuite, comme d'habitude, à la précipitation par le mélange magnésien.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation de l'alumine et de l'oxyde ferrique. — M. PH. BARBIER (*Bull. de la Soc. chimique de France* du 5 décembre 1910). — Le procédé préconisé par M. Barbier est basé sur l'emploi de l'hydrosulfite de sodium, qu'on trouve actuellement dans le commerce à l'état de pureté.

La solution dans laquelle on veut doser l'alumine et le sesquioxide de fer est additionnée d'un léger excès de solution d'acétate sodique ; on ajoute peu à peu une solution d'hydrosulfite de sodium à 10 p. 100 jusqu'à ce que la coloration rougeâtre produite par l'acétate de soude ait disparu ; on porte le liquide à l'ébullition ; l'alumine se précipite seule, et le fer, ramené au minimum, reste en solution. La séparation est intégrale, et l'alumine se dépose sous forme d'une poudre dense, qu'on peut laver et filtrer facilement ; on incinère le filtre après l'avoir imprégné d' AzO^3H ; on pèse l'alumine, et l'on précipite ensuite le fer dans la liqueur.

Si, comme dans le cas de l'analyse d'un béryl, la solution renferme de la glucine, cette base est précipitée en même temps que l'alumine ; le mélange des deux bases est recueilli sur un filtre, lavé et mis en contact avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ; après 36 heures de digestion, on sépare l'alumine par filtration ; on lave, on sèche ; on calcine et l'on pèse. La liqueur filtrée abandonne la glucine par une ébullition prolongée ; elle est recueillie, lavée, séchée et calcinée. Les deux bases sont totalement exemptes de fer si les lavages ont été complets.

Nouveau procédé de dosage de l'acide sulfurique et des sulfates. — MM. AUGER et GABILLON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 février 1911). — Le nouveau procédé de dosage de SO_4H^2 que proposent MM. Auger et Gabillon consiste à réduire cet acide par l'acide iodhydrique et à doser volumétriquement, à l'aide d'une liqueur titré d'iode, l'hydrogène sulfuré formé.

L'acide iodhydrique est préparé dans le ballon même où s'effectue la réduction du sulfate, à l'aide d'un mélange d'acide phosphorique et d'acide pyrophosphorique et d'iodure de potassium ; l'iode mis en liberté au cours de la réaction est ramené à l'état d'acide iodhydrique par addition d'acide phosphoreux ; comme il y a toujours de l'iode et du gaz iodhydrique entraînés en même temps que l'hydrogène sulfuré, on se débarrasse de l'iode en faisant passer le gaz sur une colonne d'iodure de calcium, et de l'acide iodhydrique en le faisant barboter dans une solution aqueuse du même acide de concentration supérieure à $\text{Hl} + 7\text{Aq}$ et rendue incolore par addition d'acide phosphoreux.

L'hydrogène sulfuré est absorbé dans une solution d'acétate de zinc, et le sulfure est dosé à l'aide de l'iode.

Tous les sulfates, sauf celui de baryum, sont intégralement décomposés entre 80° et 110° ; l'opération dure de 20 à 25 minutes.

Le mélange d'acides phosphorique et pyrophosphorique dont on se sert doit être exempt d'acide métaphosphorique ; sinon, il y aurait réduction trop énergique de l'acide phosphoreux et formation de phosphore rouge ou d'oxyde de phosphore et d'hydrogène phosphoré ; comme ce dernier peut toujours se former, on a soin de l'éliminer en le faisant passer sur de l'iode précédant l'iodure de calcium.

L'atmosphère intérieure du ballon à réduction doit être exempte de toute humidité pour éviter l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'iode, laquelle n'a pas lieu en milieu sec.

L'appareil se composera donc d'un ballon de 50 cc. environ, à long col, portant un tube latéral pour le dégagement des gaz et dans lequel pénètre un tube amenant du gaz carbonique sec pendant toute la durée de l'opération ; le tube latéral est réuni à un tube de verre de 1 centim. de diamètre, long de 25 centim. environ, rempli d'iode sur une longueur de 3 centim., puis d'iodure de calcium ; à ce tube fait suite un petit laveur contenant 5 cc. environ de solution iodhydrique ; enfin, l'appareil se termine par deux laveurs contenant au total environ 100 cc. de solution d'acétate de zinc (25 gr. pour un litre) ; on introduit dans le ballon 20 gr. environ d'acide phosphorique (obtenu en réduisant aux $5,6$ l'acide à 60° Baumé), 2 gr. d'acide phosphoreux, 3 gr. d'iodure de potassium en poudre et 0 gr.20 environ du sulfate à doser, finement pulvérisé. Lorsque l'appareil est rempli de gaz

carbonique, on chauffe le ballon, placé dans un bain d'huile ou de SO^2H^2 .

Ce procédé permet de doser SO^2H^2 des sulfates avec une approximation de 1/200 environ.

Cause d'erreur dans la recherche toxicologique du mercure. — M. GARNIER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} janvier 1914). — Ayant à rechercher le mercure dans une potion à base de somatose qui, dans un but criminel, avait été additionnée d'une parcelle de sublimé corrosif, M. Garnier commença par soumettre à la dialyse ce qui restait de la potion ; au bout de 48 heures, le liquide extérieur fut évaporé jusqu'à réduction du volume à 2cc. ; à ce moment, le résidu donna les réactions des chlorures avec le nitrate d'argent ; avec l'iodure de potassium, on obtint des stries jaune-rougeâtre, disparaissant dans un excès de réactif ; l'acide sulfhydrique détermina la formation d'un précipité noir insoluble dans AzO^3H ; ces réactions étaient très faibles, ce qui prouvait que le sel mercuriel n'avait traversé le dialyseur qu'en minime proportion.

M. Garnier détruisit alors par le procédé au chlorate de potasse le liquide resté à l'intérieur du dialyseur ; la solution obtenue fut débarrassée de l'excès de chlore par un courant d'acide sulfureux, puis traitée par l'hydrogène sulfuré, lequel produisit un précipité noir qui résistait à l'action de l'acide nitrique et qu'on fit dissoudre dans l'eau régale ; le liquide ainsi obtenu devait contenir du bichlorure de mercure régénéré ; M. Garnier fit évaporer la liqueur, et, après réduction à faible volume, il essaya les réactions par l'hydrogène sulfuré et par l'iodure de potassium, qui donnèrent un résultat négatif.

M. Garnier prit alors une certaine quantité de sublimé, qu'il soumit aux mêmes opérations, et les réactions par l'hydrogène sulfuré et par l'iodure de potassium furent également négatives. Il n'y avait pas alors à hésiter ; le sel mercuriel avait été entraîné pendant l'évaporation.

Les chimistes doivent donc être avertis de cette cause d'erreur qui pourrait les porter à conclure à tort à l'absence du mercure ; au lieu d'évaporer la liqueur dans laquelle on a régénéré le bichlorure de mercure, on la soumet à l'électrolyse, et l'on pèse le métal déposé, qu'on caractérise ensuite à l'état d'iodure. On peut encore recourir au procédé de Rose, qui consiste à ajouter de l'acide chlorhydrique et un excès d'acide phosphoreux, à abandonner à 30°-40° pendant 12 heures, à laver, sécher et peser le précipité de calomel.

Etude des échappées du beurre de coco. Composition de l'essence de coco. — MM. HALLER et LASSIEUR

(*Comptes rendus de l'Académie des sciences*). — Comme le beurre de coco renferme les mêmes glycérides que le beurre ordinaire, sauf la butyrine, on a cherché depuis une trentaine d'années à l'introduire dans l'alimentation sous les différents noms de végétaline, de cocosine, de lauréol, etc.

Mais tandis que la matière grasse extraite, sur les lieux d'origine, des noix de coco fraîches, possède l'arôme assez agréable de l'amande et est consommée sur place, il n'en est pas de même du beurre employé en Europe, lequel provient, ou bien des huileries installées aux Indes et à Ceylan, ou bien de l'expression, faite sur notre continent, des amandes de coco séchées au soleil ou dans des fours appropriés et qui nous arrivent sous le nom de *coprah*. La majeure partie de l'huile de coco traitée en Europe a cette dernière origine. Des recherches entreprises jadis sur le beurre de coco que nous avons soumis à l'alcoolyse nous ont conduits à faire l'étude des produits fortement odorants qu'il contient ordinairement et qu'on élimine par différents procédés, de façon à rendre cette matière grasse propre à l'alimentation.

Parmi les substances qui communiquent à l'huile de coco brute son odeur désagréable, il faut citer les acides gras (caproïque, caprylique, caprique, laurique, etc.), provenant de l'hydrolyse partielle des glycérides, et des matières fortement odorantes qui tiennent sans doute à l'origine de l'huile.

Les acides libres sont séparés par un traitement aux alcalis ou aux terres alcalines, tandis que les autres produits malodorants sont éliminés en soumettant la matière à un courant de vapeur d'eau surchauffée. Condensée, cette vapeur d'échappement fournit un mélange de matière grasse entraînée mécaniquement, d'acides gras résultant d'une saponification partielle des glycérides et des produits neutres odorants.

C'est un pareil mélange, livré sous le nom d'*échappées du beurre de coco*, que les auteurs ont soumis à l'étude.

L'ensemble de leurs recherches leur permet de formuler les conclusions suivantes :

1^o Le beurre de coco brut doit son odeur particulière à une essence dont les deux constituants principaux sont la *méthylheptylcétone*, $C^7H^{15}.CO.CH^3$ et la *méthylnonylcétone*, $C^9H^{19}.CO.CH^3$. Malgré l'épuration la plus soignée, le beurre de coco alimentaire renferme encore des traces de ces cétones, dont l'odeur particulière se perçoit en chauffant la matière grasse.

2^o Cette essence contient en outre de petites quantités d'une aldéhyde non isolée et dévie la lumière polarisée.

3^o Ces caractères sont ceux de l'essence de rue (*Ruta graveolens*), qui renferme les mêmes cétones et dont la déviation est due à la présence des méthylheptylcarbinol et méthylnonylcarbinol actifs, alcools correspondant aux deux cétones précitées.

4^o Quand on hydrogène la méthylnonylcétone en présence du

nickel réduit à une température de 250° à 300°, on la transforme partiellement en un carbure C²H²⁰, moins riche en carbone que la cétone primitive, et en une pinacolone C²²H⁴⁰O. A notre connaissance, on n'avait encore jamais observé, dans des conditions semblables, la formation d'une pinacolone à poids moléculaire aussi élevé.

Recherche toxicologique de la morphine. — M. G. JØRGENSEN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 novembre 1910). — Les dissolvants utilisés par les toxicologistes pour enlever la morphine à des liqueurs rendues alcalines par l'ammoniaque ou le carbonate de sodium sont : l'alcool amylique, l'éther acétique et le chloroforme alcoolisé.

L'auteur propose d'utiliser, comme liqueur extractive, l'éther contenant de 1 à 1,5 p. 100 d'alcool éthylique ; on fait une dizaine d'épuisements successifs. Préalablement, les liqueurs acides, non encore alcalinisées, doivent être purifiées par agitation avec de l'éther complètement exempt d'alcool.

En cas de liqueurs très impures, on extrait la morphine d'abord par l'alcool amylique chaud ; on enlève la morphine aux solutions amyliques en les agitant avec de l'eau acidulée ; cette dernière solution, alcalinisée, cède ensuite sa morphine à l'éther alcoolisé à 1 ou 1,50 p. 100 ci-dessus indiqué.

Si l'on recherche plusieurs alcaloïdes, on commence les épuisements de la liqueur alcaline en utilisant l'éther pur, qui enlève les alcaloïdes autres que la morphine, puis on continue avec l'éther alcoolisé, qui dissout cette dernière.

Tous les dissolvants utilisables étant susceptibles de dissoudre l'urée, et la présence de ce composé pouvant donner lieu à des interprétations indécelées par suite du trouble apporté à certaines réactions, l'auteur fait remarquer que la recherche de la morphine se trouve, de ce fait, beaucoup plus facile dans l'urine ancienne que dans celle fraîchement émise.

Défectuosité de la réaction du glycogène pour déceler la présence de la viande de cheval dans les produits de charcuterie. — M. BLANC (*Annales des falsifications* de janvier 1911).

— On utilise depuis longtemps, pour distinguer la viande de cheval de la viande de bœuf, la réaction du glycogène, qui consiste en ce qu'une macération de viande de cheval donne, avec une solution iodo-iodurée étendue, une coloration brune incomparablement plus intense que celle obtenue avec une macération de viande de bœuf. Cette différence résulte de ce que, chez le cheval, qui est créé pour l'effort musculaire, le muscle est plus riche en glycogène que chez le bœuf.

Mais lorsqu'il s'agit de produits de la charcuterie, les choses ne se passent pas ainsi ; les charcutiers emploient la viande de

cheval pour confectionner les saucissons dits *Arles*, *Ménage*, *Lorraine* et les saucisses genre *Francfort* et *Strasbourg*, qui ne devraient être fabriquées qu'avec de la viande de bœuf et de porc ; or la viande qu'ils recherchent est celle de chevaux archimaigres, dont la viande, même à l'état frais, ne contient guère plus de glycogène que la viande de bœuf.

Ce n'est pas tout ; si l'on examine le travail du charcutier, on voit que la viande destinée à faire les articles ci-dessus mentionnés est découpée, hachée de manière à former une pâte homogène ; après addition de gras de porc, d'épices et de condiments, la masse est introduite dans un boyau et portée au séchoir où elle perd son eau. Cette dessiccation a pour objet de favoriser l'action du ferment glycolytique sur la quantité de glycogène qui pouvait exister encore dans la viande de cheval et de déterminer la formation de glucose, de sorte que, dans un saucisson de cheval fini et prêt à être vendu, il ne peut plus y avoir de glycogène décelable par la réaction ordinaire. Enfin, M. Blanc n'a jamais réussi à obtenir cette réaction avec les saucissons secs qu'il a examinés.

Ce qui est vrai pour les saucissons secs ne l'est pas complètement pour les saucissons cuits, attendu que, la température de la cuisson détruisant le ferment glycolytique, la destruction du glycogène et sa transformation en glucose ne peut se produire ; mais les fraudeurs sont très bien renseignés, et ils ont l'habitude d'ajouter à leurs produits 0,50 à 1 p. 100 d'amidon ; le glycogène devient alors introuvable, ou sa présence nécessite, pour être mise en évidence, l'intervention de méthodes compliquées et n'offrant pas de garanties suffisamment sérieuses pour permettre à l'expert de formuler une conclusion très nette.

Quelques explications sur les antigènes, les anticorps, la réaction de fixation ou déviation du complément ; réaction de Wassermann. — M. le Dr HELME (*Revue moderne de pharmacie* de février 1911). — Nos lecteurs seront heureux d'avoir quelques explications claires et précises concernant les nouvelles théories sur lesquelles est basée la réaction de Wassermann.

Antigène, anticorps, alexine, sensibilisatrice. — Lorsqu'une substance étrangère (globule sanguin, virus, microbe, etc.) pénètre dans l'organisme, elle provoque la formation, dans les humeurs, après son inoculation, de moyens de défense spéciaux, qu'on appelle *anticorps* ; elle joue le rôle d'*antigène*.

L'anticorps se compose de deux substances, dont on a constaté la coexistence par leur résistance différente à la chaleur : l'une, *non spécifique, commune à tous les sérums*, meurt à 55° ; c'est l'*alexine* ou *complément* ; l'autre est plus robuste et résiste à 55° ; elle est *étroitement spécifique, c'est-à-dire propre à chaque antigène* ; elle

n'agit que contre une cellule, un microbe donné, un globule sanguin d'une espèce quelconque, à l'exclusion de toutes les autres espèces. Cette substance a reçu le nom de *sensibilisatrice* ; on l'appelle également *ambocepteur*, *agglutinine*, *précipitine*. Le mot *ambocepteur* est dû à Ehrlich. Le *complément* a été ainsi nommé parce qu'il complète l'action de la *sensibilisatrice*.

Voici l'utilité de ces explications : supposons un malade atteint de syphilis, chez lequel on ne trouve ni dans les commémoratifs ni dans aucun signe un indice autorisant à affirmer la spécificité et par suite à instituer le traitement rationnel. Grâce aux réactions de la *sensibilisatrice* et de l'*alexine* ou *complément*, on peut prouver en quelque sorte mathématiquement la syphilis. Cette épreuve s'appelle la *réaction de fixation* ou *déviaton du complément*, ou encore *réaction de Wassermann*, du nom de son auteur.

Réaction de fixation ou déviaton du complément. — Tout d'abord, en utilisant les données ci-dessus, faisons une expérience préliminaire et capitale. A plusieurs reprises, on inocule à un cobaye des globules rouges de sang de lapin (espèce étrangère au cobaye) bien défibrinés. En face de cet envahisseur, le sang de cobaye fabrique un élément de défense, un *anticorps*, et les globules du lapin auront joué ainsi le rôle d'*antigène*.

On a vu plus haut que l'*anticorps* est composé de deux substances, l'*alexine* (ou *complément*), *commune à tous les sérums*, et la *sensibilisatrice*, qui est *spécifique*. Chaque fois que le sang de cobaye sensibilisé, on dirait mieux immunisé, contre le sang de lapin se trouvera en contact, même *in vitro*, avec ce dernier, il y aura hémolyse, c'est-à-dire dissolution des globules de lapin. Le phénomène se produit grâce au mécanisme suivant : la *sensibilisatrice* sert de mordant ; elle imprègne les globules de lapin, et ces derniers, ainsi mordancés, sont tout prêts à subir l'action complémentaire de l'*alexine* ou *complément*. Si la sensibilisatrice a été nommée *ambocepteur* par Ehrlich, c'est parce qu'elle sert de pont, de trait d'union entre le globule d'une part et l'*alexine* de l'autre.

Ce qui est à retenir, c'est que, pour agir contre un envahisseur quelconque (microbe, virus, globules, désignés sous le nom générique d'*antigène*), l'*anticorps* a besoin de ses deux composés : la *sensibilisatrice*, comparable à un mordant, et l'*alexine*, qui parachève l'œuvre de la première. *Mais l'un n'agit pas sans l'autre.*

Cela étant compris, pour réussir la réaction de Wassermann, c'est-à-dire pour savoir, par la simple inspection de son sang, si un malade est syphilitique ou non, voici comment on procède :

1° Comme le tréponème, agent causal de la syphilis, n'a pu être encore obtenu en culture pure, on prend une parcelle de foie de nouveau-né syphilitique (dont tous les laboratoires sont munis) ; après avoir broyé ce fragment, on le mélange dans un

tube A, avec un peu d'eau stérilisée; on a ainsi un milieu abondant en tréponèmes;

2° Dans un autre tube B, on met un peu de sérum du malade supposé syphilitique. Si ce malade est réellement syphilitique, son sérum contiendra à la fois une *sensibilisatrice spécifique pour le tréponème* et une *alexine* banale; s'il ne l'est pas, il n'y aura que de l'*alexine*;

3° Dans un troisième tube C, on met du sérum de cobaye, immunisé comme il a été dit plus haut contre le sang de lapin; on le chauffe à 55° pour détruire l'*alexine*; ce sérum de cobaye ne contient donc plus que la *sensibilisatrice*;

4° Enfin, dans un quatrième tube D, on met des globules défibrinés, soigneusement lavés, de sang de lapin.

Cela fait, on mélange d'abord le contenu des tubes A et B, puis on y ajoute celui des deux autres tubes C et D; on porte le tout à l'étuve pendant deux heures, et, s'il y a syphilis, les globules de lapin restent intacts; la réaction est donc négative au point de vue de l'expérience, puisque rien ne s'est produit en apparence dans le liquide, mais elle est positive au point de vue diagnostic, car elle prouve que le malade est sûrement syphilitique.

Que s'est-il passé? Comme le sang du malade était sensibilisé à l'égard du tréponème, l'*anticorps* s'est jeté sur lui; la *sensibilisatrice* a opéré son action de mordantage, l'*alexine* a complété l'œuvre et il y a eu tréponémolyse, c'est-à-dire dissolution des tréponèmes. Les globules du tube D n'ont pu être attaqués par le sérum du tube C, puisque ce dernier ne contenait que de la *sensibilisatrice* sans *alexine*.

Supposons maintenant le malade non syphilitique. On reprend les quatre tubes. On mélange, comme tout à l'heure, le contenu du tube A (contenant le foie à tréponèmes) avec celui du tube B (renfermant le sérum du malade); on y ajoute, toujours comme ci-dessus, le contenu du tube D (contenant les globules de lapin lavés) et le contenu du tube C (renfermant le sérum de cobaye privé de son alexine par le chauffage); on porte le tout à l'étuve pendant deux heures, et l'on voit que, contrairement à la première épreuve, le liquide est devenu rouge et trouble. Que s'est-il passé?

Le malade n'étant pas syphilitique, son sang n'a pu agir sur le tréponème; mais si ce sang ne contenait pas d'*anticorps* proprement dit, il renfermait du moins l'*alexine*, qui est commune à tous les sérums; celle-ci restant disponible, puisqu'elle n'était pas utilisée contre le tréponème, est venue compléter l'action de la *sensibilisatrice* contenue dans le tube C. Les deux substances réunies ont joué vis-à-vis des globules de lapin le rôle d'*anticorps* complet. Il y a eu cette fois hémolyse, au lieu de la tréponémolyse de tout à l'heure. Autrement dit, la *sensibilisatrice* a fait dévier le complément-

alexine disponible dans le sang du malade ; elle a fixé ce complément-*alexine* sur les globules de lapin, d'où la justification des expressions synonymes *réaction de fixation*, *déviatiion du complément*, qui servent à désigner la *réaction de Wassermann*.

Si, au lieu du tréponème, on emploie un microbe pathogène quelconque, par exemple le bacille d'Eberth, la réaction se produit de la même manière.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

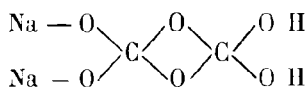
Séparation du scandium et du thorium.— MM. R.-J. MEYER, H. WINTER et M. SPETER (*Zeits. f. anorg. Chem.*, 1910, p. 398, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1008). — La solution des chlorures est évaporée à siccité au bain-marie ; le résidu est dissous dans un peu d'eau, et la solution concentrée est versée dans une solution de carbonate de soude pur (à 20 p.100 de sel anhydre). 1 litre est employé pour chaque 10 gr. d'oxyde de scandium. Le mélange est agité et chauffé doucement jusqu'à éclaircissement de la liqueur. On fait bouillir pendant une demi-heure, en maintenant le volume constant, et le liquide surnageant est séparé du carbonate double, qu'on fait bouillir trois fois pendant 15 minutes avec la solution de carbonate de soude à 20 p.100. Le thorium est ainsi dissous complètement ou presque complètement, et le carbonate double de scandium peut être dissous dans l'eau et reprécipité sous forme d'hydrate pour être converti finalement en oxalate et en oxyde.

P. T.

Recherche du manganèse dans le sulfate de zinc.
— M. BERNARD COLLITT (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 5). — L'emploi du zinc rouge et de la franklinite pour l'extraction du zinc est cause de la présence dans ce métal de quantités notables de manganèse. Il importe donc de rechercher cette impureté dans les sulfates de zinc du commerce. Pour cela, on dissout le sulfate dans l'eau ; on ajoute un excès d'ammoniaque, et on laisse exposé à l'air ; les oxydes de fer et de manganèse se déposent ; après filtration, on dissout le précipité dans AzO^3H ; on étend d'eau et l'on porte à l'ébullition ; après addition de 1 cc. de nitrate d'argent N/10, on ajoute 10cc. de persulfate d'ammonium à 10 p.100. Une coloration rouge ou rose, due au permanganate formé, indique la présence du manganèse, qui peut même être dosé au moyen de l'arsénite de sodium.

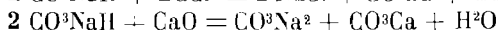
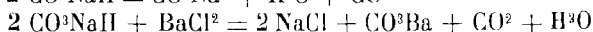
A. D.

Constitution du bicarbonate de soude. — M. BICHER (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 363). — La formule CO^3NaH paraît devoir être remplacée par $(\text{CO}^3\text{NaH})^2$.



Dans les réactions, la plus petite quantité entrant en jeu est toujours $2 \text{CO}^3 \text{NaH}$.

Exemples :



Le bicarbonate de calcium est alors $(\text{HCO}^3)^2\text{Ca}$, un atome de calcium remplaçant deux atomes de sodium.

A. D.

Préparation synthétique de l'ammoniaque à l'aide de l'azote et de l'hydrogène. — MM. F. HABER et R. LE ROSSIGNOL (*Pharmaceutische Praxis*, 1910, p. 183). — La préparation de l'ammoniaque, en partant des éléments dont elle se compose, a toujours été considérée comme impossible à cause de l'indifférence de l'azote à la température ordinaire et du peu d'affinité de ce gaz pour l'hydrogène.

On doit à MM. F. Haber et R. Le Rossignol un procédé de préparation assez facilement réalisable. Les auteurs soumettent les gaz à une pression de 200 atmosphères et à une température de 550°. Dans ces conditions, la combinaison se fait graduellement, et l'ammoniaque formée doit toujours être éliminée au fur et à mesure de sa production.

Pour faciliter la combinaison des deux constituants, on doit recourir à un corps agissant comme catalyseur ; à cet effet, on peut employer l'osmium ou l'urane.

A. B.

Nouveau réactif de l'acide nitrique et des nitrates. — MM. F. SCHMIDT et H. LUMPP (*Berichte chem. Gesells.*, 1910, p. 794). — Le nouveau réactif qu'emploient les auteurs est la dimonoxylphénylantrylamine $[(\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O})^2\text{AzII}]$, obtenue en faisant agir l'ammoniaque sur le 9-10-dioxyphénanthrène ; on prend 1 centigr. de ce corps, qu'on fait dissoudre dans 100 cc. de SO^4H^2 pur ; on obtient un liquide bleu, dont on prend 3 cc. ; on y ajoute une parcelle très petite du produit à essayer ; si ce produit contient AzO^3H ou un nitrate, la couleur du mélange passe du bleu au rouge-vineux. Il est important de ne pas ajouter d'eau.

Ce réactif permet de caractériser les nitrates en présence des autres oxydants, tels que les chromates, les chlorates, etc. Ceux-

ci donnent des colorations différentes, qui ne masquent pas celle des nitrates. Les nitrites seuls sont susceptibles de troubler la réaction; s'ils sont en faible proportion, la teinte du réactif n'est pas modifiée, mais s'ils se trouvent en proportion assez considérable, on obtient une coloration rouge résultant peut-être de la transformation de AzO^2H en AzO^3H .

Recherche du mercure et de ses combinaisons dans les analyses toxicologiques. — M. T. LECCO (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 283). — L'auteur a remarqué que le mercure distille en quantité assez notable avec la vapeur d'eau. Le mercure ainsi distillé se présente soit comme une pellicule grisâtre à la surface de l'eau distillée, soit très finement divisé et à peine visible dans le liquide, soit enfin précipité au fond du vase.

Si l'on mélange une combinaison de mercure, le sublimé, par exemple, avec des matières végétales ou animales, et si l'on distille le tout avec de l'eau, on obtient dans le distillat d'assez notables quantités de mercure. Par l'ébullition avec les dites substances, le sublimé et aussi le calomel sont réduits en mercure métallique, qui, étant volatil, est entraîné par la vapeur d'eau, et on le retrouve dans le distillat finement divisé.

Il est donc tout indiqué, dans les analyses toxicologiques, de rechercher le mercure dans le groupe des poisons volatils.

A. B.

Sous-nitrate de bismuth. — M. J. B. P. HARRISON (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 481). — L'analyse d'un grand nombre d'échantillons de sous-nitrate de bismuth a donné les chiffres suivants :

Bi^2O^3 de 78,8 à 80,5.

Az^2O^5 de 15,43 à 15,81.

H^2O de 4,03 à 5,77.

La densité a varié de 1,502 à 2,276.

Le procédé de dosage de l'acide nitrique le plus pratique est celui de Brown, basé sur la transformation du sous-nitrate en oxychlorure par l'action du chlorure de sodium.

Le sous-nitrate de bismuth commercial répond à la formule :

$6Bi^2O^3$, $5Az^2O^5$, $8\frac{1}{2} H^2O$, correspond à
Bi^2O^3 80,1
Az^2O^5 15,5
Eau 4,4

A. D.

Titrage du perborate de sodium. — MM. BOSSHARD et ZWICKY (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 65). — En pré-

sence de SO_2H^2 et du bioxyde de manganèse, les perborates perdent la moitié de leur oxygène.

Pour faire le titrage, on introduit, dans une fiole de 100 cc. environ, une prise d'essai du sel avec trois ou quatre fois son poids de bioxyde de manganèse pur ; dans un petit tube à essai on introduit SO_2H^2 au dixième ; le tube est placé dans la fiole de façon que le mélange ne puisse être effectué qu'après avoir bouché la fiole en la mettant en communication avec une cloche à gaz graduée ; en inclinant l'appareil pour mettre l'acide en contact avec le sel, la réaction se produit, et le volume d'oxygène dégagé est mesuré avec les précautions nécessaires. Dans le cas de présence de carbonates, le gaz dégagé doit être lavé dans une solution alcaline.

A. D.

Nouvel indicateur pour alcalimétrie et acidimétrie. — M. MELLET (*Pharmaceutische Zeitung*, 1910, p. 1010).

— Cet indicateur est le β -sulfo- β -naphtol-azo-m-oxybenzoate de soude, qui se présente sous la forme d'une poudre de couleur noir-violet, donnant avec l'eau une solution violette ; avec un acide, cet indicateur devient rouge, sans qu'il se forme de précipité. L'acide de cet indicateur, mis en liberté, est lui aussi très soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge intense ; cette coloration est ramenée au violet par les alcalis, lorsque la neutralisation est atteinte. Il n'est pas possible d'employer cet indicateur sous la forme de papier réactif comme le papier de tournesol, parce que, si l'on touche le papier rouge avec un alcali concentré, il passe directement du rouge vif au rouge-cerise. Ce papier-réactif ne peut être employé que pour les acides ou pour les alcalis très dilués.

A. B.

Matière colorante du radis rose, nouvel indicateur. — M. J. F. SACHIER (*Pharmaceutische Zeitung*, 1910, p. 1010).

— La matière colorante rouge des radis roses serait un indicateur très sensible. Si l'on traite l'écorce de ces radis par l'alcool à 95°, on obtient une solution rouge pelure d'oignon absolument neutre, très sensible, aussi bien pour les acides que pour les alcalis. Quelquefois cette solution a dès le commencement une réaction acide, due aux acides de la plante ; dans ce cas, on neutralise avec quelques gouttes d'alcali. Avec les acides, le réactif se colore en rouge (plus intense que le méthylorange) ; avec les alcalis, il se colore en vert ; sa sensibilité pour les alcalis est plus forte que celle du méthylorange ou de la phénolphthaléine. Comme le tournesol et la phénolphthaléine, cet indicateur est sensible vis-à-vis de l'acide carbonique.

A. B.

Action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurieux. — MM. H. SAHA et K. CHOUDHURI (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1910, p. 317). — D'après Barfoed, la poudre noire qu'on obtient en traitant le chlorure mercurieux par l'ammoniaque et à laquelle on attribuait la formule AzH^2HgCl ne serait qu'un mélange de mercure métallique et de précipité blanc infusible, ayant pour formule $Hg + AzH^2HgCl$. C'est ce que confirment les recherches de MM. Saha et Choudhuri. Le précipité blanc infusible est soluble dans l'ammoniaque, et, si l'on fait évaporer dans le vide sur SO^2H^2 la solution obtenue, le précipité blanc cristallise.

A. B.

Moyen de reconnaître l'eau de laurier-cerise artificielle. — M. DE MYTTENAERE (*Bulletin de la Société royale de pharmacie de Bruxelles* de juillet 1910). — On prépare quelquefois l'eau de laurier-cerise de toutes pièces en ajoutant à l'eau distillée de l'aldéhyde benzoïque naturel ou synthétique et de l'acide cyanhydrique. M. de Myttenaere a fait des essais desquels il résulte qu'il n'est pas impossible de déceler cette fraude. Si l'on ajoute 1 goutte de solution hydro-alcoolique de rouge Congo à 5 cc. d'eau de laurier cerise naturelle, la coloration obtenue est rouge clair, sans teinte bleue. Les eaux préparées avec l'aldéhyde benzoïque donnent une coloration bleue ou violacée; cette différence de coloration se manifeste même pour l'eau qui est redistillée après l'addition d'aldéhyde benzoïque.

Cette réaction est due à ce que l'aldéhyde benzoïque renferme des traces d'acide benzoïque que bleuit le rouge Congo comme les acides minéraux.

Camphre naturel et camphre synthétique. — (*Bulletin commercial de la maison Gehe* pour 1910). — Le moyen le plus sûr pour distinguer le camphre naturel du camphre synthétique consiste à recourir à l'examen polarimétrique; le camphre naturel est dextrogyre, tandis que le camphre artificiel est inactif comme toutes les combinaisons racémiques.

Il serait désirable d'avoir à sa disposition une méthode plus rapide pour distinguer les deux camphres. On a proposé la vanilline acide chlorhydrique, qui donne avec le camphre naturel une coloration rouge que ne donne pas le camphre artificiel, mais on peut toujours redouter une addition d'un dérivé de phloroglucine ou de camphre naturel qui permettrait une confusion.

Dans quelques cas, on pourrait rechercher les impuretés contenues dans le camphre artificiel et provenant du pinène.

On pourrait encore rechercher la présence du camphène ou bornéol obtenu par sublimation fractionnée; la détermination

de son point de fusion serait une bonne indication. On pourrait aussi recourir à l'acétylisation pour déterminer la teneur en bornéol ou isobornéol. Pour cela, on traiterait le camphre par l'anhydride acétique et l'on saponifierait l'acétate de bornéol.

Le camphre synthétique doit être exempt de chlorhydrate de pinène, qu'on peut déceler en le décomposant par la chaux ou à l'aide de l'essai à l'oxyde de cuivre indiqué par Beilstein. On ne peut pas tolérer la présence du chlorhydrate de pinène, à cause de la faible quantité d'acide chlorhydrique qui lui est associé, lequel contribuerait à détruire la cellulose dans la poudre sans fumée pour la fabrication de laquelle on utilise de grandes quantités de camphre artificiel.

A. B.

Emploi du butyro-réfractomètre pour l'analyse des beurres. — M. HOTOX (*Bull. de la Soc. chimique de Belgique* de février 1911). — M. Hoton montre que le butyro-réfractomètre d'Abbe-Zeiss, employé seul, n'a aucune utilité pour l'analyse du beurre à cause de la grande variabilité de la composition de ce produit. Si l'on associe les données fournies par cet instrument à celles des acides volatils solubles, il est permis de déduire des résultats précis relativement à la pureté des produits. Les chimistes hollandais ont établi une table de concordance de ces deux indices (table qui comprend, à ce jour, 125.000 résultats) qui permet de déceler à coup sûr la falsification du beurre hollandais par une proportion de graisse de coco ne dépassant pas 10 à 15 p. 100; elle donne aussi d'excellents renseignements sur les beurres mélangés de margarine sans coco, car, dit M. Hoton, des beurres purs ayant des indices d'acides volatils égaux ont, en général, des indices de réfraction supérieurs à ceux des beurres margarinés.

Titrage de la gaze iodoformée. — M. V. PAOLINI (*Arch. farm. sper.*, 1910, p. 260). — Dans une fiole de 500 cc., introduire 10 gr. de gaze, qu'on recouvre avec 40 gr. de poudre de zinc; ajouter 60 cc. de SO^2H^2 à 25 p. 100 et chauffer pendant 3 heures au bain-marie, après avoir bouché la fiole avec un bouchon muni d'un long tube de verre; ajouter encore 45 à 50 cc. de SO^2H^2 et chauffer pendant quelques heures.

La fin de la réaction est indiquée par la décoloration de la gaze. On la lave alors par décantation avec de l'eau, et l'on porte le volume total à un litre; on prélève 100 cc.; on ajoute 100 cc. de sulfure de carbone et quelques cc. de solution de nitrite de potasse.

L'iode libre est titré à l'hyposulfite de soude N/10; 380,76 d'iode = 393,76 d'iodoforme.

A. D.

Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive. — M. le Dr A. BOHRISCH (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, p. 471). — Pour rechercher l'huile d'arachide, ainsi que l'huile de sésame et l'huile de coton, dans l'huile d'olive, l'auteur procède de la façon suivante : on saponifie 10 cc. d'huile avec 125 cc. d'une solution alcoolique de potasse N/2, et on laisse le tout en repos à la température ambiante pendant 4 ou 5 heures ; si, après ce repos, le liquide est resté limpide, on peut être certain de l'absence de quantités notables (au-dessus de 10 p. 100) d'huile d'arachide ou d'huile de sésame ou d'huile de coton (au-dessus de 20 p. 100). Si le liquide est trouble ou s'il s'est formé un précipité, on peut conclure à la présence de l'huile d'arachide ou aussi de l'huile de sésame et de l'huile de coton.

S'il s'est formé un précipité, on chauffe au bain-marie le liquide saponifié, jusqu'à complète dissolution. Si l'on n'obtient pas cette dissolution complète, on neutralise de suite très exactement par l'acide chlorhydrique ; on plonge le tout pendant 10 minutes dans l'eau à une température de 15°, et l'on filtre. S'il ne reste sur le filtre qu'un faible résidu blanc, la présence de quantités importantes d'huile d'arachide (15 à 20 p. 100 et d'huile de coton (40 à 50 p. 100) est exclue. Si le filtre est rempli jusqu'au 1/3 d'un magma cristallin, alors on se trouve en présence d'une de ces deux huiles. On prélève 10 à 20 cc. du filtratum, qu'on verse dans un verre à réactif et qu'on plonge dans l'eau à une température de 9° à 10°. Si, au bout d'une demi-heure, il ne se forme ni trouble ni précipité, c'est que l'huile est dépourvue d'huile d'arachide, ainsi que de quantités un peu fortes d'huile de sésame ou de coton (10 p. 100 et au-dessus). S'il s'est formé un trouble ou un précipité, on abandonne le restant du filtratum pendant toute la nuit dans une glacière, et l'on dissout le précipité dans 10 cc. d'alcool à 90° ; on chauffe la solution alcoolique pendant quelques minutes au bain-marie, et on la laisse ensuite pendant une heure à la température ambiante. S'il ne s'est formé aucun précipité floconneux, c'est qu'il n'y a pas d'huile d'arachide. Par contre, s'il s'est formé un précipité floconneux et si le réactif de Baudouin a indiqué l'absence de l'huile de sésame, on peut conclure avec certitude à la présence de l'huile d'arachide (décelable à 5 p. 100).

A. B.

Farines blanchies. — MM. BUCHWALD et TREML (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1910, p. 284). — On blanchit quelquefois les farines à l'aide de composés oxygénés de l'azote ou encore à l'aide de l'air électrisé (et dans ce cas c'est encore le bioxyde d'azote qui produit le blanchiment). Les auteurs proposent de rechercher la fraude en employant le réactif de Griess, modifié par Hosway, qui se compose de 0gr.50

d'acide sulfanilique, 0gr.10 de α -naphtylamine et 300 cc. d'acide acétique à 30 p. 100 et qui sert à caractériser l'acide nitreux. On dépose sur une feuille de papier un peu de farine, de manière à lui donner la forme d'un rectangle ; on fait tomber sur la farine 3 gouttes du réactif ; si la partie sur laquelle se trouvent les gouttes devient rose ou rouge dans l'espace d'une minute, on peut conclure au blanchiment artificiel. Les farines non blanchies peuvent donner une coloration rose, mais seulement au bout de 4 minutes (1).

Essence de copal pour falsifier l'essence de térébenthine. — M. VAUBEL (*Apotheker Zeit.*, 1910, p. 510). — Bien que l'essence de copal ne soit pas volatile comme l'essence de térébenthine, on s'en sert pour falsifier cette dernière ; la fraude est facilement reconnaissable, car, si l'on distille l'essence de térébenthine ainsi falsifiée, il reste comme résidu l'essence de copal sous forme d'une masse huileuse, de réaction acide et d'odeur caractéristique.

L'essence de térébenthine additionnée d'essence de copal ne convient pas pour la fabrication des vernis ; lorsqu'on l'emploie dans les ménages pour nettoyer certains objets, elle occasionne de l'inflammation des mains.

Réactions de l'extrait fluide de cascara. — M. KROBER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, p. 376). — D'après l'auteur, l'extrait fluide de cascara doit être de couleur brun-rouge foncé, de saveur amère et donner une solution trouble par addition de 10 parties d'eau.

Si l'on agite 1cc. d'extrait fluide avec 1 cc. d'eau et 10 cc. d'éther, on obtient une couche étherée légèrement colorée ; si l'on prend 5cc. de cette couche étherée, qu'on l'agite avec 5 cc. d'eau et quelques gouttes d'ammoniaque, il se forme une coloration rouge-cerise foncée.

Le liquide obtenu en filtrant un mélange de 1 partie d'extrait avec 9 parties d'eau doit se troubler fortement avec les solutions de tannin, de sublimé, de perchlorure de fer, de molybdate d'ammoniaque et d'acide acétique ; au bout de quelque temps, il se forme des précipités abondants avec ces divers réactifs.

Essai de la cocaïne. — M. E.-H. HANKIN (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 94). — L'action du permanganate de potassium sur la cocaïne permet l'essai microchimique de cet alcaloïde. Pour cela, on dépose sur une lame porte-objet du microscope une

(1) M. Rosevé H. Schaw a publié en 1906 (voir *Répertoire de pharmacie*, 1906, p. 372) un procédé analogue, consistant à employer dans le même but une solution sulfurique de diphénylamine (*Note de la rédaction*).

goutte de solution concentrée de permanganate de potassium; en abandonnant à l'évaporation, on obtient une pellicule sur laquelle on porte une goutte de cocaïne dissoute dans une solution saturée d'alun; au bout de quelques minutes, on observe des cristaux caractéristiques de permanganate de cocaïne.

La substitution de la tropacocaïne, de la scopolamine ou de l'alypine est reconnue à la forme des cristaux; les autres succédanés, stovaïne, eucaïne β , novocaïne, holocaïne et nirvanine ne donnent pas de cristaux. D'après Saporetti, l'eau bromée permet de distinguer ces divers produits.

Avec la cocaïne, la scopolamine, la stovaïne et la novocaïne, l'eau bromée donne un précipité jaune, soluble à chaud; avec l'eucaïne β , le précipité jaune devient blanc à l'ébullition; avec la nirvanine, on obtient aussi un précipité jaune, soluble à chaud, mais le liquide devient rougeâtre et dégage une odeur désagréable; l'holocaïne donne aussi un précipité jaune, soluble à l'ébullition, mais le liquide prend une opalescence d'un blanc rosé.

A. D.

Essai du strophantus. — M. J. HAYCOCK (*British and colonial Druggist*, 1911, p. 94) — 1° On commence par épuiser les semences à l'aide de l'éther de pétrole, qui enlève 24,57 à 26,36 p. 100 d'une matière grasse fusible à 31 degrés, dont l'indice de saponification est 46,53 et l'indice d'iode 65,055.

2° Pour doser la strophantine, on épuise le marc ci-dessus par l'alcool à 70°; la teinture est évaporée à basse température en consistance d'extrait mou, qu'on dissout dans 100 cc. d'eau; on ajoute 3 cc. 2 de SO^2H^2 à 25 p. 100, et la solution obtenue est lavée trois fois avec 20 cc. d'éther pour enlever le restant du corps gras. La solution est chauffée au bain-marie à 75° pendant une heure pour l'hydrolyser. Après refroidissement, on l'agite à trois reprises différentes avec 10 cc. de chloroforme chaque fois; les liqueurs chloroformiques sont évaporées à faible volume; on ajoute un peu d'alcool pour faciliter la cristallisation de la strophantidine; on dessèche à 65°. Le poids du résidu, multiplié par 0,365, donne la quantité de strophantine (3,12 à 4,57).

A. D.

Ergot de seigle. — M. J. R. RIPPELOE (*American Journal of pharmacy*, 1910, p. 419). — L'essai physiologique permet d'apprécier la valeur d'un extrait fluide d'ergot de seigle. On emploie l'extrait obtenu à l'aide du benzol, qu'on injecte dans le tissu musculaire d'un coq; à la dose de 1 cc. 5 par kilo de poids d'animal, l'extrait fluide produit de la dyspnée; les ailes sont pendantes; la crête pâlit, puis devient noir-bleuâtre. La dyspnée disparaît au bout de 3 à 5 heures, et la crête reprend son état normal au bout de 6 à 8 heures.

Au bout d'un an, l'extrait fluide a perdu une grande partie de son action.

A. D.

Cantharides. — M. W. C. COLLEDGE (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 674). — Le dosage de la cantharidine dans six espèces provenant du sud de l'Afrique a donné les chiffres ci-après :

<i>Mylabris aculata</i> ,	0,515	p. 100.
<i>M. holocericea</i> ,	1,3	—
<i>Decatoma lunata</i> ,	1,0	—
<i>Eletica wahlbergia</i> ,	0,32	—
<i>Cantharis vellata</i> ,	2,73	—
<i>Lytta celestina</i> ,	1,89	—

Le dosage a été effectué par la méthode de Self et Greenish.

A. D.

Noix vomique. — M. K. GORTER (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 565). — L'acide extrait par Pelletier et Caventou en 1819 des semences du *Strychnos nux vomica* et nommé par eux acide igasurique est identique à l'acide chlorogénique, qui fond à 207-208° ; son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -34^{\circ}$) est voisin de celui de l'acide chlorogénique (-31°). En isolant par l'ébullition avec un lait de magnésie l'acide igasurique, ils ont obtenu l'acide quinique, produit de la décomposition de l'acide chlorogénique.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie générale, par W. NERNST. Traduit sur la 6^e édition allemande, par A. CORVISY. — Première partie : *Propriétés générales des corps. Atome et molécule*. Un vol. de 510 pages. (A. Hermann et fils, éditeurs, à Paris). Prix : 12 fr. — La valeur de l'ouvrage de M. le prof. W. Nernst est bien connue. Ses éditions successives, tout en prouvant le succès et la vogue de ce livre, permettent un remaniement constant et une mise au point profitable, qui perfectionnent toujours le travail. Les grandes lignes sont restées les mêmes, mais l'ensemble a bénéficié de l'expérience et devient de plus en plus parfait, et il est heureux que la *Theoretische Chemie*, de W. Nernst, ait été traduite en français.

Voici les grandes divisions de l'ouvrage, avec les indications que donne l'auteur lui-même dans son introduction :

« L'ouvrage sera divisé en quatre livres. Dans le premier livre, nous nous occuperons des *propriétés générales de la matière*, et nous nous tiendrons presque exclusivement sur le terrain des faits vraiment établis par l'expérience ; la théorie de l'énergie nous sera d'un grand secours, non seulement en nous facilitant une vue d'ensemble des faits, mais souvent aussi en nous permettant d'étendre et d'approfondir les résultats immédiats de l'expérience. Le second livre est consacré spécialement au développement de l'hypothèse moléculaire et nous amène dans le domaine des questions chimiques beaucoup plus que le premier, qui est plutôt d'ordre physique ; nous y

traiterons spécialement des relations entre la composition chimique et les propriétés physiques. »

« Après avoir étudié jusqu'ici les systèmes plus spécialement au point de vue des propriétés énergétiques et de celles qui résultent de la composition, nous dirigerons notre attention sur les *variations* qu'ils éprouvent par l'action des forces chimiques et sur les *conditions d'équilibre* de ces forces. En conséquence, les deux derniers livres seront consacrés à l'*étude de l'affinité chimique*, et, en raison de la double nature des réactions chimiques qui modifient les propriétés matérielles, d'une part, et les propriétés énergétiques, d'autre part, nous nous occuperons des *transformations de la matière* dans le troisième livre et des *transformations de l'énergie* dans le quatrième. »

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par J. POST et B. NEUMANN. Deuxième édition française traduite de l'allemand, par MM. G. CHENU et M. PELLET. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Tome I, fascicule IV. 4 vol. de 479 pages, avec 210 figures dans le texte et 36 planches hors texte. Prix : 48 francs. — Ce fascicule, l'un des plus importants de l'ouvrage, comprend les chapitres suivants : Sels métalliques. Métallographie microscopique. Acides inorganiques. Soude. Sels potassiques. Potasse et salpêtre. Brome. Chlore et chlorure de chaux. Sulfure de sodium. Hyposulfite de soude. Alumine et sulfate d'aluminium. Analyse spectrale. Ces divers chapitres sont suivis d'un supplément aux trois premiers fascicules du tome I, parus en 1908 et 1909.

Le chapitre concernant les *sels métalliques* est dû au Dr B. Neumann, de Darmstadt; on y trouve tous les essais concernant le contrôle de la fabrication des différents sels de fer, d'alumine, de chrome, de cuivre, de plomb, d'argent, d'or, etc.

Le chapitre suivant est consacré à la *métallographie microscopique*, traduite du livre de M. P. Gørens et complétée par M. F. Robin, qui, en France, s'est spécialisé dans cette question. Le travail de M. Gørens est appelé à rendre d'inappréciables services aux chimistes et métallurgistes. C'est une excellente préparation à la lecture des grands ouvrages spéciaux de Guillet, etc. Trente-quatre planches hors texte, renfermant plus de cent photographures, illustrent le chapitre.

Les différents essais concernant la fabrication des *acides minéraux* ont été étudiés par le Dr H. Benedict, de la fabrique de matières colorantes Borger et Cie (Leverkusen). Dans le paragraphe concernant l'acide sulfurique, on trouve les méthodes d'essai des différentes matières premières, telles que le soufre, les produits d'épuration du gaz d'éclairage, la blende, la pyrite, le salpêtre et l'acide azotique; vient ensuite le contrôle de la fabrication proprement dite, qui s'étend aux gaz de grillage, aux gaz des chambres, aux gaz sortant du Gay-Lussac, aux acides du Glover, des chambres et du Gay-Lussac. Pour les acides azotique, chlorhydrique et fluorhydrique, les différents essais décrits permettent également aux industriels de suivre d'une façon complète et précise les différentes fabrications de ces produits.

Les chapitres sur la *soude*, le *chlore* et *chlorure de chaux*, le *sulfure de sodium*, l'*hyposulfite de soude*, l'*alumine* et le *sulfate d'alumine*, dus au Dr W. Kolb ; sur la *potasse* et le *salpêtre* dus au Dr Schaefer, sur les *sels potassiques* et le *brome*, dus au Dr Bokemuller, traitent également des différents essais que tout industriel doit exécuter sur les matières premières, produits fabriqués et produits rencontrés en cours de fabrication.

Notons que MM. H. Benedict et Bokemuller ont tenu à mettre eux-mêmes à jour leur travail en complétant les chapitres qu'ils avaient fait paraître dans l'édition allemande de ce Traité.

Ce fascicule comprend également un appendice inédit sur l'*analyse spectrale*, dû à M. A. de Gramont, dont la compétence en cette question est universellement connue.

Enfin, MM. Chenu et Pellet ont complété l'ouvrage par un supplément aux différents chapitres contenus dans les trois premiers fascicules du tome I de l'édition française.

Contribution à l'histoire de la chimie à propos du livre de M. Ladenburg sur l'histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier, par A. COLSON, professeur à l'École polytechnique. 4 vol. de 430 pages. (A. Hermann et fils, éditeurs, Paris). Prix : 3 fr. — On ne s'occupe pas assez en France de l'histoire de la science. Il en résulte deux inconvénients très graves : les jeunes générations ont beaucoup de mal à suivre dans une science quelconque la marche des idées et l'évolution des théories ; d'où des tâtonnements qui retardent le jeune savant dans la voie où il doit s'engager. Un inconvénient plus grave encore est que l'histoire de la science est surtout l'œuvre d'étrangers, qui ne montrent pas toujours une impartialité suffisante vis-à-vis de nos nationaux, d'où une diminution du patrimoine glorieux de la France. L'ouvrage de M. Ladenburg, traduit par M. Corvisy, échappe en grande partie à cette critique. Néanmoins il était utile de le compléter, surtout en ce qui concerne les travaux publiés en France dans les vingt dernières années. C'est l'œuvre qu'a entreprise M. Colson. Plus de 350 noms d'auteurs, tant français qu'étrangers, ont été cités, et la part qui revient à chacun a été établie avec une impartialité absolue.

Electrochimie et électrometallurgie, à l'usage des ingénieurs-électriciens, par H. VIGNERON. Un vol. de 288 pages. (L. Geisler, éditeur, 1, rue de Médicis, Paris). Prix : 5 fr. — Ce livre présente à la fois un exposé clair et précis des lois fondamentales de l'électrolyse et une étude très complète des applications réalisées. On y trouve aussi un examen approfondi des questions économiques ou techniques qui se posent dans chaque industrie.

Il comprend quatre parties, dont la première est consacrée à la théorie de l'électrolyse. L'auteur indique notamment les résultats remarquables obtenus par Nernst et peu connus en France. La deuxième partie traite des produits obtenus par électrolyse (chlore, alcalis, chlorates, hypochlorites, zinc, cuivre, or, argent, etc.) et de leurs applications (zincage, cuivrage, galvanoplastie, etc.). La troi-

sième partie est consacrée aux fours électriques et à leurs divers emplois. On y trouve décrits en détail tous les fours actuellement en usage et des études très complètes sur la fabrication de la fonte au four électrique, la préparation des mattes cuivreuses, des carbures, des siliciures, l'industrie de l'aluminium, etc. Un chapitre spécial, consacré à la fixation de l'azote atmosphérique, constitue l'étude la plus complète sur cette intéressante question. Enfin, l'ozone, avec ses applications de jour en jour plus importantes et plus variées, forme la matière d'une quatrième partie.

La chimie moderne, par William RAMSAY, traduit de l'anglais par H. DE MIFFONIS. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). 2 vol. : 1^{re} partie : *Chimie théorique*, 1 vol. de 162 pages. Prix : 2 fr. 75. — 2^e vol. : 2^e partie : *Chimie descriptive*, 1 vol. de 276 pages. Prix : 4 fr. 80. — Cet ouvrage présente sous une forme simple et précise les éléments de la chimie moderne. Il est facile à lire et sera accueilli avec plaisir par ceux qui veulent aisément s'assimiler et se familiariser avec les conceptions chimiques nouvelles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Étamage et rétamage (*Revue scientifique* du 17 septembre 1910). — La Chambre syndicale des rétamateurs de la Seine avait demandé que la tolérance de 0,5p.100 de plomb des étamages fût portée à 8 ou 10p.100. Le Conseil d'hygiène, sur le rapport de M. Armand Gautier, après avoir examiné les raisons invoquées, conclut au rejet de cette demande et modifie l'arrêté du 31 décembre 1890, en confirmant la tolérance de 0,5p.100 de plomb pour les étamages, limitant de plus à 5p.100 la teneur en plomb des soudures des ustensiles alimentaires, et à 0,04p.100 la teneur en arsenic dans les étains d'étamage (*Comptes rendus du Conseil d'hygiène*, p. 49, 4040).

L'enquête a établi que, sur 28 ustensiles culinaires étamés et neufs, aucun ne contenait de plomb. Au contraire, sur 56 casseroles en cuivre étamé, saisies dans les restaurants de Paris, 10 étaient dépourvues d'étamage ; dans les 46 autres, qui avaient été rétamées, la proportion de plomb a été de :

Traces indosables dans	12 cas
Moins de 0,5p.100	— 14 —
0,5 à 2	— — 3 —
2 à 5	— — 4 —
5 à 9,5	— — 6 —
10 à 16	— — 3 —
32	— — 2 —
36	— — 1 —
45,36	— — 1 —

Soit 26 cas d'un étamage conforme aux règlements de police. Les 7 cas qui terminent cette liste ont un caractère frauduleux ; les autres peuvent provenir de l'altération du bain d'étamage par le plomb des soudures des pièces soumises au rétamage.

Comme l'étain du commerce est pratiquement exempt de plomb, la tolérance avait pour but de tenir compte de la contamination des bains ayant servi.

En imposant une soudure à faible teneur en plomb, la tolérance de 0,5p.100 est suffisante pour qu'elle ne soit pas dépassée.

Distinctions honorifiques. — Nous avons le plaisir d'annoncer que M. Gallois (Edouard), membre du Syndicat des chimistes, secrétaire-archiviste de l'Association des chimistes de sucrerie, a été promu *Officier du Mérite agricole*, M. Lemeland, de Paris, et Périno, de Nice, également membres du Syndicat des chimistes, ont été nommés *Officiers d'Académie*. Nous leur adressons nos bien vives 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, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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^e.

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^e.

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

POSTE DE CHIMISTE en second disponible pour jeune homme au courant des analyses alimentaires et agricoles. — S'adresser à M. le docteur Hubert, 2, avenue Saint-Saëns, à Béziers (Hérault).

LABORATOIRE à céder à Paris très bien installé, très bien situé. — S'adresser à M. Petiot, 15, avenue de Wagram, Paris.

ON DEMANDE CHIMISTE au courant des analyses de matières tartriques pour un emploi de chef de laboratoire dans une usine. — S'adresser au bureau des *Annales*, 43, rue Turenne, sous les initiales L. G.

LABORATOIRE à CÉDER l'hiver à Nice, l'été dans une station thermale du Midi. Cession après décès. — S'adresser à M. Bousquet, 9 bis, rue Garnier, à Nice.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Étude critique de quelques méthodes de séparation de l'aluminium et du glucinium,

Par M. WUNDER, assistant à l'Université de Genève,
et M^{lle} NINA CHÉLADZÉ (1).

Nous avons entrepris l'étude de diverses méthodes de séparation de l'aluminium d'avec le glucinium, et, bien que nous n'ayons encore étudié que deux méthodes, nous jugeons les résultats assez intéressants pour les publier.

Afin de préparer des sels d'aluminium et de glucinium absolument purs, nous avons opéré de la façon suivante :

Préparation de Al_2O_3 . — On sait que le glucinium ne forme pas d'alun, ce qui le distingue de l'aluminium ; on a employé le sulfate double d'aluminium et d'ammonium (provenant de la maison Merk), qu'on a fait recristalliser plusieurs fois dans le but d'éliminer toute trace de glucinium. La solution de l'alun est légèrement acidulée par SO_3H^2 , chauffée à l'ébullition dans une grande capsule en platine et précipitée par un très léger excès d'ammoniaque ; on filtre ; on lave et l'on redissout le précipité dans un peu d' HCl ; d'un autre côté, on prépare dans une capsule d'argent une solution concentrée de potasse caustique ; on y verse, en agitant, la solution chlorhydrique, et l'on obtient ainsi une solution d'aluminate de potassium, tandis que le fer et autres impuretés sont précipités ; on filtre à travers un creuset de Gooch en platine (muni d'une couche d'amiante lavée avec l'eau régale et avec une solution de potasse caustique) ; on acidule par HCl ; on précipite par AzH_3 ; on filtre et on lave le précipité. Comme celui-ci retient encore un peu de chlorure de potassium, on répète la précipitation. $Al(OH)_3$ ainsi obtenu est séparé du filtre, séché et calciné dans une petite capsule de platine, puis pulvérisé dans un mortier d'agate et recalciné jusqu'à poids constant.

Préparation de GIO . — Nous nous sommes servis de chlorure de glucinium (produit Merck) en solution, que nous avons versé dans une capsule en platine contenant une solution concentrée de carbonate d'ammonium. Le glucinium passe en solution, tandis que Al , Fe , etc., sont précipités et restent sur le filtre ; le

(1) Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève sous la direction de M. le professeur Duparc.

filtratum est acidulé par HCl et l'on précipite $\text{Gl}(\text{OH})^2$ par l'ammoniaque; on redissout l'hydrate dans HCl, et l'on répète l'opération. Le précipité ainsi obtenu est lavé à fond, séché, calciné et pulvérisé.

Séparation de l'aluminium et du glucinium. — Afin d'avoir des quantités exactement connues des deux oxydes, nous avons procédé de la manière suivante : dans un creuset de platine, on pèse une certaine quantité de Al^2O^3 ; on calcine, et l'on pèse de nouveau; on connaît ainsi la quantité exacte d'aluminium; on ajoute une certaine quantité de GlO pesée sur un verre de montre; on la calcine et l'on pèse de nouveau le creuset; on a ainsi, par différence, le poids exact de glucinium. Comme les oxydes calcinés, surtout Al^2O^3 , sont presque insolubles dans les acides, nous les fondons avec du bisulfate de potassium; lorsque la désagrégation est terminée, on dissout la masse dans SO^3H^2 dilué, et l'on précipite à l'ébullition par l'ammoniaque. Les hydrates obtenus sont filtrés et lavés. Ces diverses opérations ont été exécutées dans des vases de platine.

A. — Une première méthode de séparation est basée sur la solubilité de $\text{Gl}(\text{OH})^2$ dans un excès d'une solution concentrée de carbonate d'ammonium. On transvase les hydrates dans une grande capsule en platine contenant la solution de carbonate d'ammonium.

Premier essai. — On a employé 30 gr. de $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2$ dans 200 cc. d'eau; après un contact de 12 heures à 20° et après de fréquentes agitations, on filtre et on lave d'abord avec 200 cc. d'eau contenant 10 gr. de $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2$, puis avec de l'eau bouillante; le filtratum est acidulé par HCl et précipité par l'ammoniaque.

Pesé : Al^2O^3 . . .	0,1101	GlO . . .	0,1140
Trouvé : Al^2O^3 . .	0,1202	GlO . . .	0,0352
Différence . . .	+ 0,0101	Différence . . .	— 0,0788

Deuxième essai. — Mêmes quantités de carbonate d'ammonium; contact pendant 14 heures :

Pesé : Al^2O^3 . . .	0,1115	GlO . . .	0,1104
Trouvé : Al^2O^3 . .	0,1921	GlO . . .	0,0293
Différence . . .	+ 0,0806	Différence . . .	— 0,0809

Troisième essai. — Mêmes quantités de carbonate d'ammonium; contact pendant 15 minutes :

Pesé : Al^2O^3 . . .	0,1125	GlO . . .	0,1124
Trouvé : Al^2O^3 . .	0,2198	GlO . . .	0,0049
Différence . . .	+ 0,1073	Différence . . .	— 0,1075

Comme on le voit, les chiffres obtenus montrent que cette méthode doit être complètement rejetée.

B. — La deuxième méthode n'est qu'une modification de la précédente. Au lieu de dissoudre le $\text{Gl}(\text{OH})^3$ dans le carbonate d'ammonium, nous avons pensé que la séparation serait plus complète en procédant de la façon suivante : les hydrates ont été redissous dans HCl et la solution des chlorures a été évaporée au bain-marie pour éliminer l'excès d' HCl ; les chlorures ont été repris par un peu d'eau, et la solution a été versée en agitant dans un excès d'une solution de carbonate d'ammonium. L'alumine doit se précipiter et la glucine passer en solution.

Premier essai. — Les chlorures sont versés dans 40 gr. de carbonate d'ammonium et 400 gr. d'eau à 22° ; on lave avec 300 cc. de solution à 5 p. 100 de carbonate d'ammonium ; on agite pendant 10 minutes.

Pesé : Al^2O^3 . . .	0,1372	GIO . . .	0,1360
Trouvé : Al^2O^3 . . .	0,2368	GIO . . .	0 0360
Différence . . .	+ 0,0996	Différence . . .	— 0,1000

Deuxième essai. — Les chlorures sont versés dans 200 gr. d'eau contenant 25 gr. de carbonate d'ammonium ; on laisse digérer pendant une heure à 40° ; on filtre ; on lave avec 200 cc. d'eau et 10 gr. de carbonate d'ammonium.

Pesé : Al^2O^3 . . .	0,1302	GIO . . .	0,1449
Trouvé : Al^2O^3 . . .	0,1449	GIO . . .	0,1322
Différence . . .	+ 0,0117	Différence . . .	— 0,0127

Troisième essai. — Les chlorures sont versés dans 200 gr. d'eau contenant 25 gr. de carbonate d'ammonium ; on fait digérer pendant 5 minutes à 40° ; on lave avec 200 gr. d'eau contenant 10 gr. de carbonate d'ammonium.

Pesé : Al^2O^3 . . .	0,1299	GIO . . .	0,1430
Trouvé : Al^2O^3 . . .	0,1368	GIO . . .	0,1349
Différence . . .	+ 0,0069	Différence . . .	— 0,0081

Quatrième essai. — On verse les chlorures dans 200 gr. d'eau contenant 25 gr. de carbonate d'ammonium ; on laisse en contact pendant 5 minutes à 20° ; on filtre à l'aide d'une trompe. Dès que le précipité passe sur le filtre (I), le filtratum se trouble. Pour voir si ce trouble provenait d'une décomposition du carbonate par la raréfaction de l'air, nous avons ajouté 10 gr. de carbonate d'ammonium, mais le trouble a persisté ; il était donc dû à $\text{Al}(\text{OH})^3$. Nous avons filtré de nouveau sans la trompe, redis-

sous ce précipité dans HCl, évaporé, repris par l'eau et versé dans une solution de carbonate d'ammonium. Nous avons ainsi obtenu un précipité, ce qui prouve que c'était de l'alumine qui avait traversé le filtre ; nous avons filtré (II). Les hydrates d'aluminium (I) et (II) ont été dissous dans HCl ; la solution a été évaporée, puis reprise par l'eau ; les chlorures ont été versés dans 200 gr. d'eau contenant 25 gr. de carbonate d'ammonium ; après un contact de 5 minutes à 20°, on a filtré ; le filtratum s'est de nouveau troublé ; donc à 20° Al(OH)³ se précipite à l'état colloïdal et passe en partie à travers le filtre. Les deux filtratums contenant la glucine ont été précipités séparément.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,1281	GIO	0,1370
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,1093	I filtratum . . .	0,1354
		II filtratum . . .	0,0203
Différence	— 0,0188	Différence . . .	+ 0,0187

Cinquième essai. — Double précipitation et filtration à la trompe après 12 heures de contact à 19°.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,1289	GIO	0,1350
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,1198	I filtratum . . .	0,1210
		II filtratum . . .	0,0229
Différence	— 0,0091	Différence . . .	+ 0,0089

Sixième essai. — 200 gr. d'eau contenant 25 gr. de carbonate d'ammonium ; contact pendant 5 minutes à 19° ; filtration sans la trompe ; lavage avec 200 cc. d'eau et 10 gr. de carbonate d'ammonium ; simple précipitation.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,1199	GIO	0,1328
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,1160	GIO	0,1349
Différence	— 0,0031	Différence . . .	— 0,0021

Septième essai. — Simple précipitation ; contact 12 heures à 25°.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,2449	GIO	0,0822
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,2740	GIO	0,0531
Différence	+ 0,0291	Différence . . .	— 0,0291

Comme on le voit, cette méthode est très inexacte.

C. — *Troisième méthode consistant à séparer par les hydrates alcalins.* — Les hydrates d'aluminium et de glucinium sont dissous dans HCl ; la solution est évaporée à siccité au bain-marie dans une capsule de platine ; on reprend par une quantité d'eau aussi faible que possible, et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant à l'aide d'une

spatule en platine, une solution saturée de potasse ou de soude ; les hydrates se précipitent d'abord en formant une masse gélatineuse qui, peu à peu, se dissout, jusqu'à ce qu'on obtienne finalement une solution limpide ; on ajoute un grand excès d'eau chaude (400 cc.), et l'on maintient pendant une heure à l'ébullition, en remplaçant l'eau évaporée ; on filtre et on lave à l'eau bouillante ; le précipité obtenu est calciné, et l'on a la glucine ; le filtratum est acidulé par HCl, puis précipité par l'ammoniaque, ce qui donne l'alumine.

Pour connaître la quantité de KOH employée, nous avons acidulé le filtratum avec une solution normale d'HCl en présence d'un indicateur (méthylorange).

Premier essai. — KOH employé : 2gr.05.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,1168	GIO . . .	0,1158
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,1112	GIO . . .	0,1211
Différence . . .	— 0,0056	Différence . . .	+ 0,0053

On trouve trop de glucine ; ce serait un indice que KOH n'était pas en quantité suffisante pour maintenir la totalité de l'alumine en solution.

Deuxième essai. — KOH employé : 1gr.93.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,1089	GIO . . .	0,1029
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,1083	GIO . . .	0,1031
Différence . . .	— 0,0006	Différence . . .	+ 0,0002

Troisième essai. — NaOH employé : 1gr.96.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,1066	GIO . . .	0,1121
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,1062	GIO . . .	0,1123
Différence . . .	— 0,0004	Différence . . .	+ 0,0002

Quatrième essai. — KOH employé : 1gr.92.

Pesé : Al ² O ³ . . .	0,0565	GIO . . .	0,1475
Trouvé : Al ² O ³ . . .	0,0560	GIO . . .	0,1478
Différence . . .	— 0,0005	Différence . . .	+ 0,0003

Cette méthode fournit des résultats très satisfaisants et peut aussi être employée pour la séparation des deux oxydes en présence du fer, ce dernier restant avec la glucine.

Dosage du camphre dans les poudres sans fumée,

PAR M. MARQUETROL.

Pour doser le camphre dans les poudres sans fumée, nous employons une méthode simple et suffisamment exacte, qui nous paraît pouvoir rendre service dans quelques autres cas.

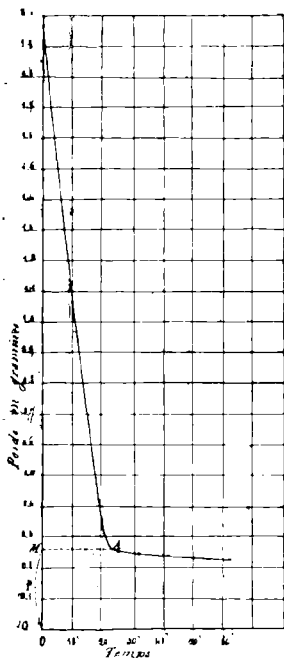
Cette méthode est basée sur l'expérience suivante : on fait évaporer sous un exsiccateur, en présence de SO²H² concentré,

une solution étherée contenant quelques décigrammes de camphre, placée dans un cristalliseur cylindrique en verre ; lorsque le volume du liquide est réduit à quelques centimètres cubes, on détermine rapidement le poids de la solution en appliquant, pendant la pesée, une plaque de verre rodée sur le cristalliseur ; on replace la solution sous l'exsiccateur et l'on prend son poids à intervalles déterminés et suffisamment courts, toutes les dix minutes par exemple. Si l'on construit une courbe en portant les temps en abscisses et les poids correspondants en ordonnées, on obtient une courbe ayant la forme indiquée par la figure ci-dessous. Le coude A est brusque et très net ; l'ordonnée OM est dès lors déterminée d'une manière assez précise. On constate que cette ordonnée OM indique le poids de camphre que renfermait la solution.

Voici quelques résultats obtenus avec les solutions synthétiques suivantes :

	I	II	III
Ether éthylique	120 cc.	120 cc.	120 cc.
Eau distillée	0gr.184	0gr.222	0gr.178
Camphre	0gr.327	0gr.254	0gr.332
Camphre trouvé	0gr.340	0gr.260	0gr.330

Dosage du camphre dans les poudres sans fumée. — Pour doser le



camphre dans une poudre sans fumée, on épuise au Soxhlet, avec de l'éther, pendant 10 heures environ, 10 gr. de poudre divisée en petits fragments ; la solution étherée est transvasée dans un cristalliseur en verre de 65 à 70 millim. de diamètre et de 35 à 40 millim. de hauteur ; on place le tout dans un exsiccateur à acide sulfurique, et l'on détermine, comme il vient d'être indiqué, l'ordonnée OM = p , qui correspond à la solution camphrée ; on porte ensuite le cristalliseur à une température de 30 à 40°, de manière à chasser entièrement le camphre, et l'on pèse à nouveau. Soit p' le poids du résidu ; $p - p'$ représente le poids de camphre contenu dans les 10 gr. de poudre.

Remarque. — Il est essentiel d'évaporer l'éther en présence de SO_4H^2 concentré, afin d'éviter des condensations d'eau sur le cristalliseur.

Sur la recherche des nitrates par la diphénylamine,

Par M. H. CARON,

Maître de conférences à la Faculté libre des sciences de Lille.

La recherche de petites quantités d'acide nitrique ou de nitrates alcalins s'effectue souvent par le sulfate de diphénylamine, qui donne avec ces corps une coloration bleue intense. Cette réaction se produit également, il est vrai, avec un certain nombre d'oxydants, tels que les acides nitreux, chlorique, sélénique, chromique, permanganique, l'eau oxygénée, les sels ferriques, etc., mais, en l'absence de ces composés, elle est avantageusement utilisée pour déceler et même doser colorimétriquement des traces infinitésimales de nitrates.

En raison de cette grande sensibilité, la diphénylamine a été proposée pour reconnaître le mouillage des vins ou des laits. En effet, l'eau employée à cet usage par les fraudeurs renfermant presque toujours des nitrates, la détermination de ces derniers dans les liquides en question indiquerait aisément la falsification. Cependant les chimistes ne sont pas tous d'accord sur l'efficacité du procédé : certains pensent que des produits normaux peuvent parfois donner la réaction ; d'autres incriminent la trop grande sensibilité du réactif et disent très judicieusement qu'il suffit d'avoir rincé des récipients avec une eau renfermant quelques décigrammes par litre de nitrates pour que les liquides placés ensuite dans ces récipients fournissent la coloration bleue avec la diphénylamine.

En recherchant le degré de sensibilité de cette réaction, nous avons été frappé des divergences existant entre les auteurs. Ainsi Settegast indique qu'en versant 1 cc. de solution dans 9 cc. de SO^2H^2 renfermant un millième de diphénylamine, on peut apprécier des proportions de AzO^3H comprises entre 1 et 40 millièmes ; Eggermaïnz, Warrington fixent à 1 dix-millionième la limite de sensibilité ; Muller (1), qui a étudié les procédés employés, dose colorimétriquement, par comparaison avec des solutions de nitrate pur, jusque 1 deux-millionième de Az^2O^5 , et cela en versant 1 cc. de solution dans 5 cc. de SO^2H^2 concentré renfermant 1 milligr. de diphénylamine ; Hovsay (2) trouve la réaction moins sensible et n'obtient que 1/95.000 en versant 3 ou 4 gouttes de solution dans 2 cc. de réactif ; Baumann cite

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. II, 1889, p. 670.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. II, 1889, p. 350.

1/80.000 ; enfin, Cazeneuve et Dufournel (1) donnent seulement 1/10.000.

Ces chiffres contradictoires s'expliquent aisément par la nature diverse des réactifs employés et par les conditions particulières dans lesquelles les réactions ont été effectuées. Par exemple, certains auteurs conseillent l'emploi de la diphénylamine cristallisée, dont ils placent quelques parcelles à la surface de l'acide sulfurique concentré, pour y superposer ensuite 1 ou 2 cc. de la liqueur à examiner ; d'autres utilisent une solution de diphénylamine dans SO^2H^2 au dixième, à laquelle ils ajoutent la liqueur nitrique, puis 2 ou 3 volumes d'acide pur ; d'autres encore recommandent d'ajouter SO^2H^2 de quelques centimètres cubes d'HCl étendu ; enfin, plus souvent les réactifs préconisés sont des solutions diversement concentrées de diphénylamine dans SO^2H^2 pur ou dilué de quantités variables d'eau. Nous devons ajouter qu'on peut opérer soit en mélangeant, soit en versant la liqueur nitrique au-dessus du réactif.

Nous avons cherché à déterminer la composition du réactif donnant les meilleures indications et à préciser les conditions de son emploi ; il résulte de nos essais qu'en dehors des substances étrangères dont nous examinerons l'influence, trois facteurs principaux interviennent dans la réaction : 1^o la proportion de diphénylamine contenue dans l'essai ; 2^o la concentration de l'acide sulfurique ; 3^o l'échauffement produit par le mélange.

1^o *Proportions de diphénylamine.* — Si l'on utilise pour l'essai un certain volume de réactif, 5 cc. par exemple, quantité se prêtant bien aux dosages colorimétriques par comparaison avec des solutions types, les concentrations les plus faibles en diphénylamine sont celles qui donnent les meilleurs résultats. Ainsi nous avons fait agir sur 1/2, 1 ou 2 cc. de liqueur nitrique très diluée, 5 cc. de réactif préparé en dissolvant dans SO^2H^2 concentré des proportions de diphénylamine variant de 1 à 200 milligr. pour 100 cc. Avec les réactifs d'une concentration supérieure à 20 milligr. pour 100 cc., nous n'avons pas eu de coloration, tandis que les réactifs d'une concentration moindre nous ont donné des teintes d'autant plus intenses et d'autant plus rapidement produites que la teneur en diphénylamine était plus faible (la plupart des auteurs cités sont d'ailleurs d'accord sur ce point). Ces essais ont été effectués en agitant les liqueurs, afin de comparer plus aisément les colorations, mais les résultats sont identiques lorsqu'on opère par superposition.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 336.

On donnera donc la préférence à des réactifs renfermant de 1 à 5 milligr. de diphénylamine pour 100 cc. d'acide sulfurique.

2^o *Concentration de l'acide sulfurique.* — Pour expérimenter l'influence exercée par la concentration de l'acide sulfurique, nous avons ajouté à 100 cc. d'une solution faible de diphénylamine dans SO^2H^2 concentré : 5, 10, 20 cc. d'eau distillée, et nous avons fait agir 5 cc. des réactifs ainsi obtenus sur une petite quantité de liqueur nitrique étendue, par exemple 1/2 cc., afin de ne pas trop diluer le réactif et d'éviter le mieux possible l'influence du troisième facteur, c'est-à-dire l'échauffement résultant du mélange. Les colorations bleues obtenues vont nettement en s'accroissant jusqu'à la dilution de 30 p. 100 ; au delà, elles diminuent et finissent même rapidement par ne plus se produire.

Par contre, l'acide concentré est préférable lorsqu'on veut opérer la réaction en superposant la liqueur nitrique au réactif.

Pour cette dernière raison, et afin de se trouver toujours dans les mêmes conditions de concentration de SO^2H^2 , nous conseillons de préparer la solution de diphénylamine avec l'acide concentré et d'assurer la dilution la plus favorable en versant le réactif dans un volume déterminé, toujours identique, de liqueur nitrique (5 cc. par exemple dans 2 cc.). On bénéficiera ainsi de l'échauffement qui se produit dans le mélange et qui est favorable à l'essai, comme on va le voir.

3^o *Influence de la chaleur.* — La chaleur favorise la réaction, surtout en la rendant plus rapide ; l'expérience suivante le démontre ; on ajoute 1 cc. 5 d'eau distillée à 1/2 cc. de solution d' AzO^3K à 10 milligr. par litre, puis on verse sur le mélange 5 cc. d'un réactif préparé avec de l'acide concentré ; par agitation, un échauffement considérable se produit, et l'on voit apparaître immédiatement une coloration bleu foncé ; d'autre part, on dilue 5 cc. du même réactif avec 1 cc. 5 d'eau, et, après refroidissement, la liqueur est ajoutée à 1/2 cc. de la solution de nitrate de potasse ; la chaleur dégagée dans ces conditions est insignifiante ; aussi n'obtient-on immédiatement aucune coloration très nette, bien que, dans ce deuxième essai, il y ait même quantité de AzO^3K et même concentration finale.

On constaterait encore l'influence favorable de la chaleur, en portant les liquides pendant quelque temps au bain-marie ; il serait imprudent cependant de chauffer directement, car, à une température élevée, SO^2H^2 agit lui-même comme oxydant et donne des colorations même en l'absence de produits nitreux.

Citons encore les essais suivants, qui montrent l'influence réunie des deux derniers facteurs : concentration et échauffement.

A 5 cc. de réactif concentré on ajoute, d'un côté 0cc.2 d'une solution à 200 milligr. par litre de AzO^3K , et d'un autre côté 2 cc. d'une solution à 2 milligr. seulement par litre. Le deuxième essai donne une teinte bleue beaucoup plus forte que le premier, bien qu'il renferme 40 fois moins de nitrate.

En résumé, on se placera dans les meilleures conditions en ajoutant à 1 volume de liqueur nitrique 2 volumes 1/2 d'un réactif préparé en faisant dissoudre 2 milligr. de diphénylamine dans 100 cc. de SO^4H^2 concentré et pur.

En opérant ainsi avec 2 cc. de solution nitrique et 5 cc. de réactif, par exemple, on pourra déceler très rapidement jusqu'à 1/2 milligr. de AzO^3K par litre, et la limite de sensibilité pourrait encore être reculée en examinant la réaction après quelques heures de contact.

Il ne nous a pas semblé que la réaction fût plus nette en superposant les liqueurs et en observant les anneaux formés.

Ajoutons qu'il est prudent d'effectuer ces recherches comparativement avec de l'eau pure pour le cas où l'acide employé contiendrait des traces de produits nitreux.

Influence des substances étrangères. — Muller a constaté que l'acide chlorhydrique, en petite quantité, n'altère pas la sensibilité de la réaction, mais qu'en présence des acides bromhydrique et iodhydrique, il est impossible d'effectuer des dosages colorimétriques; d'autre part, d'après Spiegel, les matières organiques n'auraient pas d'influence sur l'intensité de la coloration produite.

Nous avons cherché à vérifier ces assertions, et il résulte de nos essais tout d'abord que, si l'acide chlorhydrique et les chlorures en faibles proportions ne gênent guère lorsqu'on utilise, ainsi que le fait Muller, des réactifs obtenus avec SO^4H^2 concentré, il n'en est pas de même lorsqu'on se sert de réactifs dilués. Avec ceux-ci, la réaction est très nettement favorisée par HCl et d'autant mieux que SO^4H^2 est plus étendu. Ainsi, en faisant agir sur 1/2 cc. de liqueur nitrique 5 cc. d'un réactif à 2 milligr. de diphénylamine pour 100 cc. de SO^4H^2 et 10 cc. d'eau, on obtient par agitation les mêmes résultats lorsqu'on opère ou non en présence d' HCl ; si l'on emploie dans les mêmes conditions un réactif renfermant 40 cc. d'eau pour 100 cc. d'acide, on a une réaction 100 fois plus sensible en pratiquant l'essai en présence d'une goutte de HCl au dixième. On voit, d'après cela, qu'on ne pourrait doser colorimétriquement l'acide nitrique en présence des chlorures, avec des réactifs dilués, et par comparaison avec des solutions de nitrates purs. Dans ce cas, il fau-

drat ajouter à la liqueur type également de l'acide chlorhydrique pour se trouver dans les mêmes conditions ou utiliser le réactif suivant :

Dissoudre quelques milligrammes de diphénylamine dans un mélange composé de 100 cc. de SO^4H^2 concentré et de 40 cc. d'eau additionnée de 2 ou 3 cc. d'HCl au dixième.

La réaction s'effectuerait en versant 5 cc. de ce réactif dans 1/2 cc. de liqueur ; la coloration ne se manifeste dans toute son intensité qu'après un certain temps, mais on peut la produire plus rapidement en chauffant légèrement.

Ce dernier réactif peut être employé aussi avantageusement par superposition que par mélange ; la limite de sa sensibilité est à peu près la même que celle du réactif concentré utilisé comme il a été dit.

Quant aux *matières organiques*, nous avons remarqué qu'un certain nombre d'entre elles peuvent masquer plus ou moins l'action de l'acide nitrique sur la diphénylamine et particulièrement lorsque les réactifs ont été préparés avec SO^4H^2 concentré. Par suite de carbonisation ou de la production de dérivés nitrés inactifs, on n'a parfois que des colorations jaunes ou brunes.

Parmi les substances gênant la réaction, nous citerons les alcools méthylique et éthylique, la glycérine, l'éther, l'acétone, les matières hydrocarbonées. Nous avons déjà indiqué l'influence de l'acide salicylique et de ses sels à propos de la recherche des nitrates dans le salicylate de bismuth (1) ; nous ajouterons que l'acide phénique possède les mêmes propriétés ; ainsi, dans une solution au millième de ce corps, avec un réactif concentré, on décèle difficilement le nitrate de potasse dans une solution en contenant 100 milligr. par litre, qu'on opère par mélange ou par superposition. Cette influence est généralement beaucoup moindre avec les réactifs dilués ; aussi, pour la recherche des nitrates en présence de matières organiques, conseillons-nous l'emploi du réactif dilué et additionné d'acide chlorhydrique dont nous avons parlé précédemment.

A propos de la détermination du pouvoir rotatoire de quelques substances organiques en présence des réactifs plombiques ; Inconvénients de l'eau distillée carbonatée,

Par M. H. PELLET.

On a récemment appelé à nouveau l'attention des chimistes de sucrerie sur la présence de diverses substances agissant sur la

(1) CARON et RAQUET, *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 177.

lumière polarisée et pouvant modifier plus ou moins les résultats obtenus par l'examen polarimétrique des divers produits de la sucrerie de betteraves.

En effet, la betterave renferme plusieurs substances qui, à côté du sucre cristallisable, réagissent sur la lumière polarisée. Les unes ont une action dextrogyre comme la glutamine, l'acide glutamique, l'acide aspartique, le raffinose ; d'autres ont une action lévogyre, tels que l'asparagine et le sucre réducteur se rapprochant plus ou moins du sucre inverti.

Ces produits ont des pouvoirs rotatoires très différents suivant les conditions dans lesquelles ils se trouvent.

Pour déféquer les jus bruts de betteraves ou les jus plus ou moins épurés, on utilise généralement le sous-acétate de plomb. En outre, pour vérifier la teneur des produits, on fait usage de la méthode Clerget, dans laquelle on emploie de l'acide chlorhydrique pour invertir le sucre cristallisable.

Or, lorsqu'on défèque au sous-acétate de plomb, il y a généralement un excès de réactif ; de même, lorsqu'on invertit avec HCl, on a un excès d'acide qui peut être considérable.

On a donc dû déterminer le pouvoir rotatoire des matières ci-dessus en présence du sous-acétate de plomb et de l'acide chlorhydrique ; les résultats obtenus ont été très intéressants.

La glutamine, par exemple, polarise légèrement à droite en solution aqueuse ; lorsqu'elle est en solution avec un excès de sous-acétate de plomb, le pouvoir rotatoire est modifié et passe à gauche ; en solution chlorhydrique, la solution est reportée vers la droite, et bien au delà de la rotation obtenue avec la solution aqueuse.

L'asparagine polarise légèrement à gauche en solution aqueuse, très fortement à droite avec un excès de sous-acétate de plomb, et toujours à droite, mais moins fortement, en solution chlorhydrique.

Toutes ces rotations varient avec l'excès de réactif plombique et la teneur de la liqueur en HCl.

On voit de suite l'importance de ces constatations pour l'application de la méthode Clerget.

Grâce aux recherches de M. Andlik et aux nôtres, on a pu établir des procédés permettant d'éviter toutes les modifications du pouvoir rotatoire et de procéder à un dosage exact du sucre cristallisable en présence de ces substances actives.

Nous avons donné succinctement la marche à suivre. Aujourd'hui nous voulons signaler la difficulté qu'on éprouve le plus généralement à avoir des liquides limpides pour la polarisatio

quand on utilise notamment le sous-acétate de plomb. C'est ainsi, par exemple, que M. E. Sellier, qui a beaucoup étudié les propriétés de la glutamine, a publié dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies* (septembre 1909, n° 3, p. 190) les lignes ci-après :

« La même solution (de glutamine), additionnée de 1/10 de son volume de liqueur de sous-acétate de plomb, se trouble au bout de quelques minutes par l'apparition d'un précipité blanc très fin. Cette précipitation se continue très lentement. Il faut attendre au moins 8 à 10 heures pour obtenir un filtratum restant assez clair pour être examiné au polarimètre. »

Or, ayant eu à notre disposition de la glutamine de betterave assez pure, nous avons constaté que son pouvoir rotatoire était bien celui indiqué par M. E. Sellier, mais que notre solution aqueuse de glutamine, additionnée de 10 p. 100 de sous-acétate de plomb du Codex, *ne se troublait* ni après quelques instants ni après quelques minutes d'attente. Nous avons pu polariser très facilement les solutions. Par conséquent, le précipité observé par notre collègue ne pouvait provenir que d'une substance étrangère à la glutamine, et ce précipité ne modifiait en rien le pouvoir rotatoire de la substance.

Dans d'autres cas cependant, nous avons éprouvé les mêmes difficultés que M. Sellier, et nous en avons cherché la cause.

Evidemment, si l'on utilise de l'eau ordinaire pour la dissolution, les impuretés qu'elle renferme précipitent plus ou moins le réactif plombique et donnent parfois un louche abondant ; or, dans ces sortes d'essais, on fait usage de l'eau distillée.

Le précipité qui se produit est très fin et n'est pas retenu par les filtres les plus parfaits.

Nous attribuons la cause de ce phénomène à la présence de l'acide carbonique dans l'eau distillée ; en effet, certaines eaux distillées donnent un précipité avec le sous-acétate de plomb, tandis que d'autres n'en donnent pas.

Par le titre hydrotimétrique, on ne constatait pas la présence de sels divers.

Pour démontrer que c'est uniquement l'acide carbonique en dissolution dans l'eau distillée qui trouble les solutions aqueuses des matières à examiner, nous avons fait bouillir l'eau distillée pendant quelques minutes, en ayant soin d'agiter assez vivement, de manière à faciliter le départ de l'acide carbonique ; cette eau distillée bouillie, qui ne contenait plus d'acide carbonique, ne troublait plus par l'addition de sous-acétate de plomb.

Par conséquent, lorsqu'on veut procéder à des essais de ce

genre, on doit avant tout examiner l'eau distillée. Il suffit d'ajouter à 100 cc. d'eau la valeur de 5 à 10 cc. de sous-acétate de plomb du Codex, d'agiter et d'observer. Si le liquide reste limpide après 10 minutes d'attente, l'eau ne contient pas d'acide carbonique et peut servir aux essais. S'il se produit un trouble plus ou moins rapidement et plus ou moins abondamment, c'est que l'eau renferme plus ou moins d'acide carbonique ; dans ce cas, on vérifiera le titre hydrotimétrique, qui doit être zéro, ainsi que l'absence de chlorures ; on fera bouillir un certain volume d'eau pendant quelques minutes, en ayant soin d'agiter ; on versera l'eau bouillie dans des bouteilles bien nettoyées et rincées avec de l'eau bouillie, et l'on bouchera avec soin les bouteilles.

Il est absolument nécessaire de vérifier la qualité de l'eau distillée à l'aide du sous-acétate de plomb, car, lorsqu'on a une eau qui trouble même très légèrement, il est à peu près impossible d'avoir des liquides suffisamment limpides pour l'observation polarimétrique, à moins d'attendre très longtemps qu'ils s'éclaircissent par le repos ; par la filtration, on n'obtient rien de convenable.

On arrive parfois à obtenir un liquide limpide en l'agitant avec quelques grammes de pierre ponce sèche finement pulvérisée, ou de la silice naturelle dite kieselghür, mais le résultat n'est pas toujours complet.

Nous avons pu constater que la glutamine, l'acide glutamique, l'asparagine, l'acide aspartique, le raffinose, le sucre inverti par, le dextrose, le lévulose, ne donnent aucun précipité avec le sous-acétate de plomb, même après plusieurs minutes d'attente, et qu'il est facile de polariser ces solutions même sous une longueur de 400 millimètres ; de plus, les solutions de ces substances peuvent être chauffées sans se troubler, en ayant soin de les recouvrir d'un simple capuchon en papier afin d'éviter l'action possible de l'acide carbonique de l'air ambiant.

Dosage de la gomme dans les sirops,

Par MM. X. ROCQUES et G. SELLIER.

Dans le numéro de mai 1911 du *Moniteur scientifique*, M. Chauvin a publié une note sur l'emploi de la solution alcoolique d'acétate neutre de plomb pour le dosage de la gomme dans les sirops. Il a constaté qu'en solution alcoolique la gomme est complètement précipitée par l'acétate de plomb.

Nous croyons intéressant de confirmer que ce mode de précipitation de la gomme donne, en effet, d'excellents résultats. Il y a

quelques années, l'un de nous a eu l'occasion de l'employer au cours d'une expertise de sirops et, depuis, nous l'avons fréquemment appliqué.

Nos essais ont été faits sur de la gomme arabique contenant :

Humidité	44,20
Matières minérales	3,00
Gomme	85,80
	<hr/>
	100,00

Nous avons fait une solution de cette gomme à 50 gr. par litre.

10 cc. de cette solution, additionnés de 90 cc. d'alcool à 95°, donnent un liquide louche, mais il n'est pas possible de recueillir sur un filtre la substance partiellement précipitée. En ajoutant à cette solution 2 cc. d'une solution saturée d'acétate neutre de plomb dans l'alcool à 95°, on obtient un précipité blanc, très dense, se rassemblant rapidement (1).

Ce précipité est recueilli sur un filtre taré; on le lave avec de l'alcool à 90°, puis on sèche et l'on pèse. On calcine ensuite en présence d'un peu d'acide nitrique fumant. Le poids d'oxyde de plomb est défalqué du poids total.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants :

Volume de solution de gomme employé	10 cc.	25 cc.
Poids de gomme	0gr.500	1gr.250
Poids du précipité	0gr.444	1gr.128
Poids des cendres	0gr.025	0gr.052
Différence = gomme	0gr.419	1gr.076
Soit gomme p. 100.	<hr/> 84,0 <hr/>	<hr/> 86,0 <hr/>

On obtient donc 84 et 86 p. 100 de gomme, au lieu de 85,80, ce qui est un résultat satisfaisant.

Pour appliquer ce dosage aux sirops, on peut employer l'un des deux modes opératoires suivants :

25 gr. de sirop, placés dans un verre à pied, sont additionnés de 80 cc. d'alcool à 90°. On doit, au début, ajouter l'alcool goutte à goutte et en agitant vivement; lorsqu'on a ainsi ajouté une certaine quantité d'alcool, on peut verser plus rapidement ce liquide. On ajoute ensuite 2 cc. de solution alcoolique saturée d'acétate neutre de plomb; on agite; le précipité se rassemble; on le laisse déposer pendant environ 20 minutes (2), puis on filtre sur un filtre taré; on lave soigneusement avec de l'alcool

(1) Ce précipité est soluble dans l'eau et l'on ne peut pas au moyen de l'hydrogène sulfuré éliminer le plomb de la solution aqueuse.

(2) Si on laisse le précipité se déposer pendant 24 heures, il se forme des cristaux de saccharose qu'on ne peut pas éliminer.

à 75° ; on fait sécher le filtre ; on pèse ; on calcine en présence d'AzO³H fumant et l'on défalque du poids obtenu précédemment le poids des cendres. La différence donne la proportion de gomme pure contenue dans 25 gr. de sirop. Ce poids, multiplié par $\frac{100}{85} = 1,18$ donne la quantité de gomme contenue dans 25 gr. de sirop.

On peut encore opérer de la manière suivante :

Dans une petite éprouvette graduée, on mesure 20 cc. de sirop. On verse le contenu de l'éprouvette dans un vase à précipité, en laissant égoutter le sirop ; on ajoute dans l'éprouvette 10 cc. d'eau ; on agite pour dissoudre le sirop attaché aux parois ; on vide le liquide dans le vase à précipité ; on ajoute dans celui-ci 2 cc. de solution saturée d'acétate neutre de plomb dans l'alcool à 95° ; on agite, puis on ajoute 90 cc. d'alcool à 95° ; on agite ; on laisse le précipité se rassembler ; au bout de 20 minutes, on le recueille sur un filtre taré ; on le sèche ; on le pèse ; puis on le calcine en présence d'AzO³H et l'on pèse les cendres, qu'on défalque du poids total. Le résultat ainsi obtenu, multiplié par $1,18 \times 50 = 59$, donne la quantité de gomme par litre.

Voici quelques résultats obtenus avec des sirops de gomme :

Poids du précipité total	0,093	0,452	0,058	0,081	0,518	0,529
Poids des cendres	0,010	0,022	0,009	0,010	0,050	0,050
Poids de la gomme	<u>0,083</u>	<u>0,430</u>	<u>0,049</u>	<u>0,071</u>	<u>0,568</u>	<u>0,479</u>

Réactions du pyramidon,

Par M. A. MOULIN, docteur en pharmacie à Rive-de-Gier.

Les *Annales de chimie analytique* d'avril 1911 ont publié un résumé d'une note qui a paru dans l'*Union pharmaceutique de Charleroi* d'octobre 1910, dans laquelle M. Pevenasse signale une réaction du pyramidon consistant en une coloration bleue que donne ce corps avec AzO³H, coloration qui disparaît en présence d'un excès d'acide.

Dans une communication à la Société chimique en 1903 (1), j'ai signalé les réactions produites sur l'antipyrine par le nitrate mercureux et le réactif nitro-mercuroso-mercurique neutre et la formation de nitro-mercure d'antipyrine, ainsi que celle d'antipyrine nitroso-mercureuse et nitroso-mercurique. Cette étude m'ayant amené à rechercher l'action de ces réactifs sur le pyramidon, je n'ai pu obtenir ou plutôt isoler aucun composé inté-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XXIX, p. 201.

ressant dans un état de pureté suffisante. Ce qui m'a frappé, c'est que la coloration bleue que j'obtenais dans tous les cas ne se produisait pas toujours immédiatement, selon les conditions de l'opération. Cette coloration, que j'attribuais à une décomposition du produit et à une oxydation, se produisait avec le nitrate d'argent aussi bien qu'avec les réactifs mercuriels.

Mais j'ai constaté que, contrairement à l'assertion de M. Pevénasse, aucune coloration ne se produit lorsqu'on traite une solution de pyramidon par AzO^3H pur. La réaction colorée ne se manifeste que si AzO^3H contient des vapeurs nitreuses. De l'acide nitrique chargé préalablement de vapeurs nitreuses, puis agité avec de l'urée, ne donne aucune coloration, alors que la coloration bleue se manifestait avant l'agitation avec l'urée.

Parmi les nitrates métalliques, seuls les nitrates facilement décomposables, tels que les nitrates de mercure et d'argent, font apparaître la coloration en question ; les nitrates de plomb, de potassium, de sodium ne la produisent pas.

La réaction est différente si l'on fait agir l'acide azotique sur le pyramidon en poudre. Il se produit alors, au point touché par l'acide, une décomposition avec production de vapeurs nitreuses. Au point atteint par l'acide, il se produit une teinte jaune, avec une auréole bleu-noir, passant progressivement au bleu pâle.

En résumé, la réaction signalée par M. Pevénasse se produit très bien avec le nitrate d'argent et le nitrate de mercure ; elle ne se produit pas avec AzO^3H pur, mais uniquement avec AzO^3H chargé de vapeurs nitreuses. Cette coloration est de même ordre que celle qui a été depuis longtemps signalée et qui se produit sous l'influence de l'oxydase de la gomme arabique. Tous les oxydants sont susceptibles de la produire, mais l'acide azotique pur ne la produit pas.

Dosage du tannin dans les vins,

PAR M. PHILIPPE MALVEZIN.

Les nombreuses méthodes de dosage du tannin dans les vins ont l'inconvénient d'être longues et de manquer de précision.

Celle que j'emploie depuis quelque temps est une modification de la méthode classique, qui consiste à former une combinaison insoluble des matières astringentes du vin avec le zinc, puis à redissoudre ce précipité dans SO^2H^2 étendu et enfin à titrer au moyen du permanganate de potasse.

Les liqueurs qui me servent sont :

1^o Solution de permanganate de potasse N/10 ;

2^o Solution d'acétate de zinc ammoniacal préparée en dissolvant 10 gr. d'oxyde de zinc précipité dans la quantité d'acide acétique nécessaire ; on ajoute 80 cc. d'ammoniaque, et l'on complète 1 litre avec de l'eau distillée.

Pour effectuer le dosage, on prend dans un vase de Bohême 10 cc. de vin et 10 cc. de la solution d'acétate de zinc ; on fait bouillir pendant 5 minutes ; après refroidissement, on ajoute environ 25 cc. d'eau distillée bouillante, puis on filtre sur un filtre sans pli ; on continue à laver le vase et le filtre avec environ 100 cc. d'eau distillée bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient limpides ; on dispose alors sous l'entonnoir un matras ou un vase à saturation d'environ 200 cc., puis on lave le filtre avec un mélange de :

Eau distillée	100 cc.
SO ⁴ H ² pur	2 cc.5

Lorsqu'il s'agit de vin rouge, le filtratum est rouge-groseille à cause de la matière colorante qui est combinée au tannin et qui est avivée par SO⁴H² ; la totalité du précipité se dissout ; on lave une dernière fois le filtre avec environ 20 cc. d'eau distillée, puis on titre le filtratum au moyen de la solution de permanganate de potasse N/10 après avoir chauffé à 60-70°.

Lorsque la liqueur sur laquelle on effectue le titrage est rouge-groseille, la couleur disparaît au fur et à mesure qu'on ajoute le permanganate de potasse, pour faire place à une teinte jaune d'or, puis jaune plus faible. On ajoute le permanganate 5 gouttes par 5 gouttes, et l'on s'arrête lorsqu'on obtient une coloration *jaune-rosé* persistant pendant au moins une minute.

En même temps, le liquide, vu par transparence, présente un trouble assez analogue à celui qui se produit dans le dosage de l'acidité totale par la méthode Pasteur.

Pour les vins blancs, pauvres en tannin, le trouble est parfois à peine perceptible ; il faut examiner le liquide par transparence dans un endroit bien éclairé.

La proportion de tannin (ou gallo-tannin) est donnée par la formule $n \times 0,116$, n étant le nombre de cc. de permanganate de potasse employés.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100.

Sous ce titre, nous avons publié, dans le numéro des *Annales* du mois d'avril dernier (p. 134), un article de M. Wuyts ; nous

avons reçu de MM. Guerry et Toussaint, chimistes au laboratoire de l'Etat, à Liège, une lettre dans laquelle ils nous informent qu'ils ont fait sur le même sujet des recherches dont M. Wuyts aurait eu connaissance, et ils regrettent que ce dernier ait cru devoir faire sa publication sans leur en avoir référé préalablement.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveaux dispositifs de l'appareil de Marsh. — M. M. BOBIER (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1910). — Depuis que Marsh a trouvé sa méthode de recherche de l'arsenic, tous ceux qui ont eu à s'occuper de cette question se sont ingénies à la perfectionner et à la mettre à l'abri de toute critique. Après avoir songé à purifier les réactifs, on a modifié l'appareil primitif, et les plus récentes améliorations ont été apportées par MM. A. Gautier, G. Bertrand et G. Denigès.

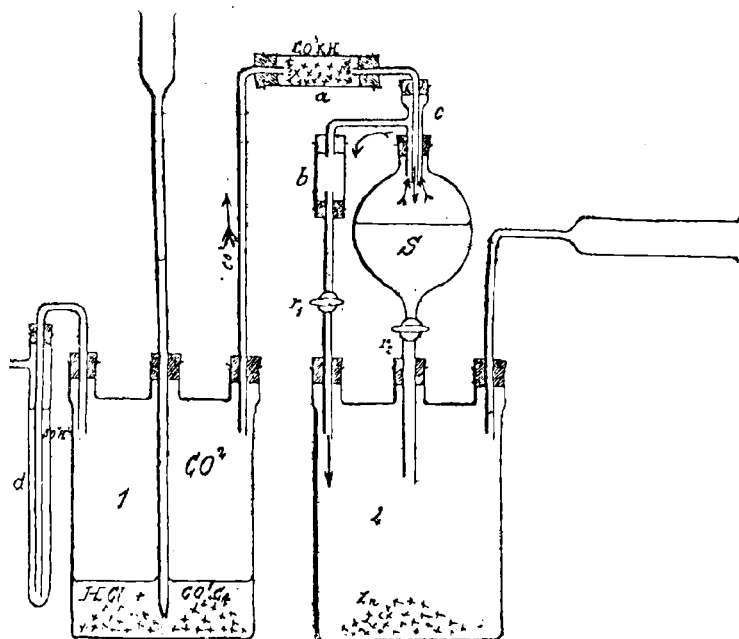


Figure 1.

L'appareil que M. Bobier propose a pour but de supprimer les joints en caoutchouc, substance qui, industriellement, renferme presque toujours de l'arsenic, et d'éviter l'ouverture de l'appareil

et, par suite, la rentrée d'air, au commencement et à la fin de l'opération, lorsqu'on veut faire passer le courant d'acide carbonique.

Le schéma ci-dessus (*fig. 1*) montre les détails de l'appareil : comme joints *a, b*, deux tubes de verre un peu larges, munis de bons bouchons en liège laissant passer les tubes à réunir ; un système *c* de tubes à double courant, partie délicate de l'appareil, dont les fermetures pourraient être à l'émeri, fait circuler CO^2 au-dessus de la solution *S* en expérience, avant de passer par le robinet *r*, dans le flacon 2. Le reste de l'appareil est identique à ceux qui existent ; toutefois le tube manomètre *d* renferme non plus du mercure, qui semble contre-indiqué dans la formation d'anneaux d'arsenic, mais de l'acide sulfurique pur

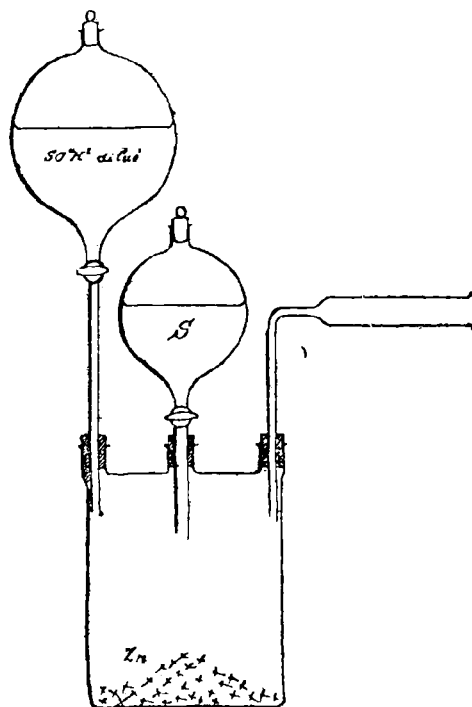


Figure 1

sous une hauteur de 8 à 10 centim., très suffisante pour donner la pression nécessaire à un bon fonctionnement. Enfin, pour éviter l'entraînement mécanique d' HCl employé pour produire CO^2 , le tube *a* est garni de cristaux de bicarbonate de potasse placés entre deux tampons de coton de verre.

En cherchant à perfectionner l'appareil de Marsh, M. Bobier a imaginé un second appareil, plus simple que le précédent, qui élimine les chances d'erreur dues au marbre et à HCl, puisqu'il n'utilise pas CO²; cet appareil présente l'avantage de permettre d'essayer les réactifs employés au cours de l'opération elle-même. L'appareil en question (*fig. 2*) consiste en un flacon à trois tubures, surmonté de deux entonnoirs à boule et à robinet; l'un d'eux, de 60 cc. environ, contient la solution S en expérience; le deuxième, un peu plus grand (100 cc. environ), contient une solution au dixième de SO²H², qui a servi à acidifier la solution S. En ayant la précaution de doubler la dose habituelle de zinc pur, on utilise, comme gaz inerte, au lieu de CO², de l'hydrogène pur, qu'on peut vérifier au début de l'expérience et qui se trouve produit au sein même de l'appareil.

Dosage de la gomme dans le sirop de gomme. — M. BELLIER (*Annales des falsifications* de décembre 1940). — Le dosage de la gomme dans les sirops de gomme constitue une opération longue et pénible; si l'on précipite la gomme par l'alcool, la séparation par le filtre est presque impossible; si l'on a recours au perchlorure de fer neutralisé par le carbonate de chaux pour obtenir la précipitation de la gomme, il se produit un précipité volumineux, dont la séparation par le filtre et le lavage sont longs et difficiles.

On peut recourir à la filtration sous pression réduite recommandée par M. Auguet, mais ce procédé est encore assez compliqué.

M. Bellier a cherché une méthode simple, rapide et précise; celle qu'il emploie est basée sur la précipitation de la gomme par l'alcool en présence d'un sel favorisant la précipitation; on peut, à cet effet, employer le chlorure de baryum, le chlorure de magnésium et, préférablement, le chlorure de calcium.

On prend 25 cc. de sirop de gomme dans un ballon jaugé de 50 cc., qu'on remplit d'eau jusqu'au trait; on agite; on prélève 20 cc. de ce sirop dilué, qu'on additionne de 1 cc. de solution de chlorure de calcium à 10 p. 100 et de 40 cc. d'alcool à 92-93°; on agite plusieurs fois; après un repos de 24 heures, le liquide qui surnage la gomme est limpide; on le décante; on ajoute un peu d'alcool à 65°; on agite; après un repos de quelques instants, on verse le tout sur un filtre plié en quatre et taré après dessiccation à 100°, en ayant soin d'enlever tout le précipité à l'aide de l'alcool à 65°; on lave le précipité sur le filtre avec l'alcool à 65°, et l'on termine avec l'alcool à 92-93°, en remplissant deux fois le filtre; il ne reste plus qu'à sécher à poids constant et à peser.

Le précipité de gomme ainsi obtenu ne retient pas de sucre ou n'en retient qu'une quantité négligeable, et il ne se produit pas de perte sensible de gomme.

M. Bellier a préparé lui-même des sirops de gomme contenant 1,5, 10 et 20 gr. de gomme par litre ; il a retrouvé les quantités suivantes :

	Sirop avec 1 gr.	Sirop avec 5 gr.	Sirop avec 10 gr.	Sirop avec 20 gr.
Gomme anhydre	0,84	4,35	8,45	17,95

Comme la gomme employée perdait 13,55 p. 100 de son poids à l'étuve, les chiffres ci-dessus deviennent :

	Sirop avec 1 gr.	Sirop avec 5 gr.	Sirop avec 10 gr.	Sirop avec 20 gr.
Gomme	0,954	4,939	9,595	20,38

En diluant le sirop de gomme à quatre volumes au lieu de deux, M. Bellier a obtenu les chiffres suivants :

	Sirop avec 5 gr.	Sirop avec 10 gr.	Sirop avec 20 gr.
Gomme	4,77	9,37	19,19

Le sirop de glucose ne gêne pas, car la précipitation de la dextrine ne commence qu'en ajoutant 60 cc. d'alcool au lieu de 40 cc.

Voici les chiffres trouvés par M. Bellier avec parties égales de sirop de gomme et de sirop de glucose de même consistance :

	Sirop avec 5 gr.	Sirop avec 10 gr.	Sirop avec 20 gr.
Gomme	4,996	9,76	19,37

La majoration est peu sensible et n'est pas imputable à la dextrine.

En ajoutant au liquide décanté un volume d'alcool à 92-03°, il reste limpide dans le cas de sirop pur sucre ; il se trouble plus ou moins fortement en présence du sirop glucosé. On peut, par ce moyen, séparer facilement gomme et dextrine.

Recherche des grignons d'olive dans le poivre. —

M. BONDIL (*Annales des falsifications* de janvier 1911). — M. Bondil a constaté que, lorsqu'on veut rechercher la présence des grignons d'olive dans le poivre à l'aide d'une solution aqueuse récente de paraphénylène-diamine et quelques gouttes d'acide acétique, la coloration rouge des cellules scléreuses des grignons est beaucoup plus vive si l'on a préalablement traité le poivre par l'alcool ou l'éther pour lui enlever sa matière grasse ; la réaction se fait à froid, et elle est instantanée.

Le même procédé, appliqué à la recherche de la sciure de bois dans les farines, sons, repasses, pains, etc., donne des résultats beaucoup plus nets, même pour des quantités minimales de sciure.

Moyen simple et rapide de déceler la présence des dérivés du pétrole (white spirit) dans l'essence de

térébenthine. — M. MENNECHET (*Bulletin de la Fédération des pharmaciens du Sud-Ouest et du Centre* de janvier 1911). — On sait qu'on falsifie l'essence de térébenthine avec un produit dérivé du pétrole, le *white spirit*, dont il est assez difficile de déceler la présence dans l'essence fraudée. On a proposé, pour la recherche du *white spirit*, des procédés qui permettent de mettre la falsification en évidence, mais ces procédés sont trop compliqués pour être appliqués par les acheteurs qui doivent être rapidement éclairés sur la pureté du produit qu'ils ont en rue.

C'est pour leur être utile que M. Mennechet a cherché une méthode simple et rapide permettant de se renseigner exactement sur le degré de pureté d'une essence de térébenthine. Cette méthode consiste à introduire dans un tube à essais 4 ou 5 cc. de l'essence à examiner ; on ajoute gros comme un grain de blé de fuchsine pulvérisée, puis 2 gouttes d'ammoniaque à 22° ; on bouche le tube et l'on agite ; au bout de cinq minutes, la réaction est terminée et le liquide s'est coloré en *rouge vif* s'il ne contient pas de *white spirit* ; si l'essence contient seulement 5 p. 100 de *white spirit*, la couleur du mélange est rouge-brun sale. Si elle en contient 15 à 25 p. 100, le liquide est légèrement coloré en brun-noirâtre ou incolore.

Au bout de plusieurs mois, les teintes ainsi obtenues persistent.

M. Mennechet dose approximativement la proportion de *white spirit* contenue dans l'essence en comparant la teinte obtenue à celle que donne l'ammoniaque à des mélanges servant de témoins et renfermant 5, 10, 15, 20, 25 et 30 p. 100 de *white spirit*.

Assez fréquemment, les essences de térébenthine contiennent une petite quantité d'eau ; la présence de cette eau contrarie la réaction, car, par agitation, il se forme une émulsion laiteuse ; pour éviter cet inconvénient, on ajoute à l'essence une certaine quantité de carbonate de potasse desséché ; une demi-heure après l'addition de ce sel, on décante la partie supérieure sur laquelle on applique le procédé ci-dessus décrit.

Dosage de petites quantités d'iodures. — MM. BERNIER et PÉRON (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 1^{er} février 1911). — La méthode proposée par MM. Bernier et Péron pour le dosage de petites quantités d'iodures repose : 1° sur l'oxydation de l'iode et sa transformation en iodate de potasse sous l'influence du permanganate de potasse, de préférence en milieu alcalin, une molécule d'iode empruntant au permanganate cinq équivalents d'oxygène ; 2° sur le dosage de l'iodate à l'aide de l'iodure de potassium, qui met en liberté une quantité d'iode six fois plus considérable que celle contenue dans l'iodate.

Made opératoire. — On introduit dans un vase d'Erlenmeyer

une prise d'essai correspondant à une quantité d'iode de 1 à 3 centigr., qu'on dilue à 50 cc. environ ; on neutralise cette solution si elle est acide, et l'on ajoute même une dizaine de gouttes de lessive de soude pour obtenir une légère alcalinité ; on ajoute quelques cristaux de permanganate de potasse, et l'on porte à l'ébullition pendant quelques minutes. La liqueur doit rester violette, et, si elle était décolorée, on devrait ajouter un peu de permanganate de potasse ; on se débarrasse de l'excès de ce corps à l'aide de 5 cc. d'alcool (qui est préférable au sucre, à la résorcine ou à d'autres corps) ; on refroidit dans un courant d'eau et l'on amène le volume à 110 cc. ; on filtre 100 cc. ; on ajoute au filtratum 10 cc. d'acide acétique et 5 cc. d'une solution d'iodure de potassium au dixième ; on titre à l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté.

Le nombre de cc. d'hyposulfite employé, augmenté de 1/10, multiplié par 0,0127 et divisé par 6, donne le poids de l'iode contenu dans la prise d'essai. En désignant ce poids par x , et le nombre de cc. d'hyposulfite employé par n , on a :

$$x = \frac{n + \frac{n}{10}}{6} \times 0,0127.$$

Si l'on désire exprimer le résultat en iodure de potassium, on multiplie par 0,0166 au lieu de 0,0127.

Si l'on opère sur une prise d'essai contenant seulement quelques milligr. d'iode, il faut se servir d'une solution d'hyposulfite de soude N/100 et ajouter, vers la fin du dosage, un peu d'eau amidonnée fraîchement préparée, qui permet de saisir très nettement la fin de la réaction ; dans ce cas, on devra ajouter une décimale au coefficient employé.

Pour la mise en liberté de l'iode, MM. Bernier et Péron ont pris l'acide acétique de préférence à l'acide tartrique que recommandent certains auteurs, parce qu'il permet l'emploi du procédé en présence de bromure ou d'iodate, alors que l'acide tartrique produit un dégagement de brome. Quand à HCl, il est à rejeter, car il n'est pas utilisable en présence des bromures ou des chlorures.

Il est bon d'ajouter l'acide acétique avant l'iodure de potassium ; l'absence de toute coloration fournit ainsi la preuve que l'iodure de la prise d'essai a été converti intégralement en iodate.

Ce procédé est exact et sensible ; il permet de doser des quantités d'iode correspondant à 2 dixièmes de milligr. par prise d'essai ; il est six fois plus sensible que les autres méthodes volumétriques, attendu que, d'après l'équation de la réaction, l'iode dégagé représente six fois la quantité d'iode de l'iodure à doser.

Ce procédé est praticable en présence des chlorures et des bromures, des fluorures, et aussi des chlorates et des bromates ;

pour ces derniers, il est seulement nécessaire de les réduire préalablement à l'état de bromures par addition de bisulfite de soude.

On peut encore appliquer le procédé en présence des sulfures, polysulfures, hyposulfites, sulfites, thiosulfates, trithionates, tétrathionates (mais non les dithionates), des arsénites et des antimonites. La présence des cyanures exige l'élimination préalable de l'acide cyanhydrique par ébullition en milieu acétique. Il en est de même pour l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, dont il faut se débarrasser par ébullition en milieu alcalin avant l'addition du permanganate de potasse, qui les transformerait en dérivés nitreux.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de l'antimoine d'avec l'étain par distillation. — M. W. PLATO (*Apotheker Zeit.*, 1910, p. 695). — Le procédé imaginé par l'auteur consiste à ajouter de l'acide phosphorique concentré à une solution d'antimoine et d'étain dans SO_4H^2 additionnée d' AzO^3H fumant. On trouve tout l'antimoine dans le produit de distillation, tandis que l'étain reste dans le résidu de la distillation. La distillation se fait entre 155° et 165° . La distillation de l'étain se fait entre 180° et 190° .

A. B.

Analyse d'un mineral de molybdène norvégien. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 207). — On trouve depuis peu sur le marché un minéral norvégien qui contient 5 à 7 p.100 et même jusqu'à 14 p.100 de MgO , 1 à 5 p.100 de CuO à l'état de pyrite, 0,5 à 0,7 p.100 de bismuth métallique, 0,3 à 4 p.100 de ZnO à l'état de blende, et les impuretés habituelles (pyrite de fer, quartz, arsenic); un échantillon contenait 0,45 p.100 de GeS .

Le dosage du molybdène par le procédé A. Gilbert (*Lunge*, 1910, t. II) est inexact, car on pèse, avec MoO^3 , tout le zinc, le cuivre et le magnésium; cette méthode n'est exacte qu'en l'absence de ces métaux.

Le procédé indiqué par l'auteur (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 1106) est exact, sauf en présence de la blende.

Dans ce cas, il faut opérer la dissolution du molybdène dans le polysulfure d'ammonium à l'ébullition pour rendre possible la filtration du sulfure de zinc avant de précipiter MoS^3 par addition d'acide. Il est aussi nécessaire, comme dans le cas du dosage du tungstène, de purifier MoO^3 , qu'on doit peser. Pour cela, on

le fait refondre avec KHSO_4 ; on dissout à chaud dans l'eau additionnée de carbonate d'ammonium; on filtre l'hydroxyde d'aluminium et la silice; on lave avec de l'eau contenant du nitrate d'ammonium et de l'ammoniaque; on calcine et l'on retranche le poids trouvé du poids brut; on trouve jusqu'à 0,3 à 1 p.100 d'impuretés dans le premier précipité de MoO_3 .

E. S.

Dosage du molybdène dans le molybdate de calcium. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 1981). — 0gr.50 de la substance, finement pulvérisée, sont dissous à l'ébullition dans 20 cc. d'HCl (D = 1,19) et 1 à 2 cc. d' AZO^3H (D = 1,4); tout le molybdène et le calcium passent en solution à l'exclusion de SiO_2 ; on dilue à 150 cc., et l'on verse la liqueur, sans filtrer, dans un mélange d'ammoniaque concentrée avec quelques centimètres cubes de sulfure d'ammonium foncé; on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie, et l'on filtre; on sépare ainsi de FeS et SiO_2 le molybdène en solution à l'état de sulfosel; après lavage avec une solution ammoniacale très diluée, à laquelle on a ajouté quelques gouttes de sulfure d'ammonium, on décompose le filtratum encore chaud avec HCl dilué; tout le molybdène est séparé à l'état de trisulfure, qu'on transforme par pesée en MoO_3 ou MoS_2 par les procédés connus.

On évite par cette méthode la fusion laborieuse du molybdate de calcium avec le carbonate de soude et le nitrate de potasse et le procédé dans lequel on précipite le molybdène en solution acide par H_2S sous pression, procédé également très long.

E. S.

Analyse du ferro-vanadium et détermination du vanadium en présence de l'arsenic. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 371). — L'auteur a étudié de quelle façon se comporte l'arsenic vis-à-vis du permanganate de potassium en présence de l'acide vanadique.

L'acide arsénieux est oxydé suivant l'équation suivante :

$$4\text{KMnO}_4 + 5\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_3\text{H}_2 = 5\text{As}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}.$$

La réaction est quantitative; elle peut servir soit au dosage de l'arsenic dans certains cas, soit à la fixation du titre des solutions de permanganate de potassium, l'acide arsénieux pouvant être facilement obtenu à l'état de pureté.

En présence de l'acide vanadique, l'acide arsénique n'est pas réduit par l'acide sulfureux. Si l'on traite une solution mixte d'un vanadate et d'acide arsénieux par le permanganate de potassium pour obtenir l'oxydation complète, si l'on ajoute de la solution d'acide sulfureux dont l'excès est déplacé par un courant de gaz carbonique, on peut retirer le vanadium au moyen du permanganate de potassium; la quantité qu'on emploie cette

fois correspond exactement au tétraoxyde de vanadium formé.

On peut donc, dans l'analyse du ferro-vanadium, éviter les opérations que nécessite la séparation de l'arsenic par H^2S ; on dose le vanadium comme suit : 0gr.2 ou 0gr.3 d'alliage pulvérisé sont attaqués par fusion avec un mélange à parties égales de peroxyde de sodium et de carbonate de sodium; le cliot refroidi est dissous dans l'eau chaude; on filtre.

Le filtre et l'insoluble sont desséchés, calcinés, et, après pulvérisation, refondus et épuisés comme ci-dessus; on réunit les deux filtratum dans un flacon de deux litres; on acidifie fortement par SO^{112} ; on chauffe à l'ébullition, et l'on oxyde par quelques gouttes de permanganate de potassium; lors de l'acidification, le peroxyde donne de l'eau oxygénée, qui opère l'oxydation et dont il faut détruire l'excès; on réduit ensuite par la solution aqueuse d'acide sulfureux; on fait bouillir, et l'on chasse l'excès de SO^2 par un courant d'acide carbonique; on titre la solution. Pour contrôle, on peut réduire à nouveau et retirer. Un dosage de vanadium demande cinq heures.

On a essayé de doser le vanadium et l'arsenic sur la même prise d'essai dans le cas où l'arsenic existe à l'état d' As^2O^3 ; on n'a pas obtenu de résultats satisfaisants, et l'on n'a pas déterminé la cause de l'échec.

E. S.

Analyse du ferro-uranium. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 61). — On traite de 0gr.4 à 0gr.6 d'alliage pulvérisé par l'eau régale à chaud; selon que le produit est riche ou non en carbone et en silicium, la dissolution est plus ou moins rapide; dans tous les cas, les produits les plus impurs sont dissous après 3 heures d'ébullition. On dilue la solution sans s'occuper de la silice qui peut se précipiter; on laisse refroidir, et l'on sature la solution acide par une grande quantité de carbonate d'ammonium; on laisse reposer pendant 24 heures, en agitant souvent; on filtre le fer, l'alumine et la silice, dont la précipitation est quantitative; on fait bouillir le filtratum pour détruire le carbonate d'ammonium, ce qui fait précipiter la plus grande partie de l'urane.

La petite quantité qui est restée dissoute par suite de l'acidification du filtratum pendant l'ébullition est précipitée par très peu d'ammoniaque; on filtre après repos; le filtre est lavé avec une solution faiblement ammoniacale de nitrate d'ammonium; on calcine dans de la porcelaine, et l'on pèse l'urane à l'état de U^2O^8 .

Le carbone contenu dans l'alliage est déterminé à l'état de CO^2 par combustion dans un courant d'oxygène.

Le silicium est dosé par dissolution dans l'eau régale et évaporations répétées avec HCl comme d'habitude.

L'aluminium qu'on trouve souvent comme impureté dans ces alliages est dosé après fusion avec le peroxyde de sodium; on acidifie à l'aide d'HCl le filtratum de l'extrait aqueux; on précipite l'alumine et la silice par l'ammoniaque, et l'on sépare ces deux corps par l'acide fluorhydrique ou par fusion au bisulfate de soude.

E. S.

Analyse du ferro-zirconium. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 62). — Il s'agit d'alliages qui sont employés dans l'industrie de l'acier et qui, d'après le poids spécifique, doivent contenir 20 p. 100 de zircone. On peut obtenir la dissolution de l'alliage de deux façons :

1° On oxyde le minerai finement pulvérisé par grillage dans un creuset de platine, et l'on fond ensuite avec du carbonate de soude et un peu de nitrate de potasse. Le grillage se fait facilement, contrairement à ce qui a lieu pour le zirconium-métal. Le culot refroidi est dissous dans le creuset au bain-marie; on dissout facilement à l'aide de quelques gouttes d'HCl une combinaison de zircone potassium qui prend naissance dans ces conditions; on évapore plusieurs fois avec HCl pour séparer SiO_2 .

Après calcination et pesée, cette silice est examinée au point de vue de sa pureté en la fondant avec du bisulfate de potassium et reprenant le culot par l'eau et un peu d'HCl. Le filtratum de la silice ainsi purifiée contient de 1,2 à 2,9 p. 100 de zirconium.

Les filtratum réunis sont traités de manière à séparer le zirconium; cette séparation peut être effectuée de plusieurs manières; l'auteur ne mentionne que le procédé consistant à opérer en solution neutre à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: on neutralise approximativement; on ajoute assez de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, et, après décofuration, on chauffe à l'ébullition; on précipite ainsi le zirconium et le soufre; comme il y a entraînement d'un peu de fer, le précipité, filtré et calciné, est refondu avec du bisulfate de soude et reprécipité comme ci-dessus. Si l'alliage contient de l'aluminium, il se trouve avec la zircone et doit en être séparé. Pour cela, le résidu d'oxydes ($\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) est fondu avec du peroxyde de sodium; on redissout dans l'eau chaude; on filtre; on acidifie par HCl, et l'on précipite l'alumine par l'ammoniaque; son poids est déduit du poids brut.

2° La seconde méthode de dissolution de l'alliage repose sur la solubilité du zirconium métallique dans l'acide fluorhydrique; dans le cas d'une forte teneur en carbone, un grillage préalable facilite l'opération. 0gr.4 à 0gr.6 sont grillés dans un creuset de platine; après refroidissement, on chauffe jusqu'à dissolution avec de l'acide fluorhydrique pur ou du fluorure d'ammonium et SO_2H_2 ; le creuset doit être couvert. On chasse HF en excès en chauffant jusqu'à apparition de fumées blanches de SO_2H_2 ; on

laisse refroidir, et l'on dissout le contenu du creuset avec de l'eau ; après un court chauffage, la dissolution est complète (au besoin on ajoute quelques gouttes d'HCl), et l'on peut doser le zirconium par une des méthodes connues.

Les deux procédés donnent des résultats concordants à $\pm 0,1$ p.100 près.

On dose le carbone par combustion dans un courant d'oxygène pur ; il est inutile d'ajouter du peroxyde de plomb.

E. S.

Dosage de la nicotine dans les tabacs manufacturés et dans les feuilles vertes de « nicotiana tabacum ». — M. le Dr R. MELLET (*Journal suisse de pharmacie et de chimie*, 1911, p. 117). — Les méthodes de détermination de la nicotine sont nombreuses, et plusieurs d'entre elles, sans être absolument rigoureuses, sont suffisantes toutes les fois qu'il s'agit de déterminer l'alcaloïde dans des solutions de ses sels ou dans des jus de tabac miscibles à l'eau. Par contre, on ne connaît jusqu'ici aucun procédé permettant de déterminer très exactement la nicotine dans les feuilles de tabac et dans les tabacs manufacturés. La plupart des méthodes employées dans ce but donnent des résultats trop faibles. Ces résultats ne peuvent pas être corrigés, vu l'impossibilité de déterminer les erreurs inhérentes aux manipulations elles-mêmes ; de plus, aucune des méthodes destinées à la détermination de la nicotine dans les tabacs secs n'est applicable au traitement des feuilles vertes.

Les recherches de l'auteur ayant pour but la détermination des pertes résultant des différents modes d'extraction lui ont permis d'établir la méthode suivante :

La substance à analyser, coupée en petits fragments, est arrosée avec de l'eau bouillante dans un ballon résistant hermétiquement bouché. Ce traitement a pour but de dilater les cellules et de les rendre plus perméables. Après un repos de 24 heures, on ajoute à la masse refroidie un fort excès de lait de chaux fraîchement préparé et froid ; on rebouche immédiatement le ballon, et on le laisse dans cet état pendant une nouvelle période de 24 heures, en agitant de temps en temps.

La nicotine (en même temps que l'ammoniaque) est ainsi peu à peu mise en liberté par la chaux, mais seulement en partie, car la pénétration complète des cellules par le liquide alcalin ne peut avoir lieu qu'à chaud, ce qui se produit pendant la phase suivante de l'opération ; au bout du temps indiqué ci-dessus, on enlève le bouchon, et on le remplace par un bouchon percé et traversé par deux tubes. La disposition de ces derniers est celle qu'on adopte généralement dans les laboratoires pour la distillation à la vapeur. On distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau, de façon à entraîner la nicotine. Pendant cette opération,

La flamme du brûleur qui sert au chauffage direct du ballon doit être réglée de manière que la quantité de vapeur qui sort de l'appareil soit légèrement supérieure à celle qui y entre. Le volume du liquide dans le ballon diminue donc par ce fait, et la solution se concentre peu à peu, ce qui facilite l'entraînement complet de l'alcaloïde. Cette distillation doit être poursuivie jusqu'à ce que le volume recueilli soit environ deux ou trois fois supérieur au volume du liquide primitif. Le distillatum ainsi obtenu, solution très diluée de nicotine et d'ammoniaque, est sursaturé par SO^2H^2 dilué pur, puis on évapore cette solution de sulfates au bain-marie et à l'abri de la lumière, jusqu'à réduction à un petit volume. Le résidu de l'évaporation est transvasé dans un ballon à extraction, additionné d'un excès d'une solution très concentrée de potasse caustique, qui met de nouveau en liberté la nicotine et l'ammoniaque, puis extrait à l'éther; on filtre la solution éthérée obtenue, et l'on évapore l'éther au bain-marie tant que les vapeurs contiennent de l'ammoniaque; dès que ces vapeurs ne colorent plus en jaune une bandelette de papier imbibé de réactif de Nessler, on cesse de chauffer, et on laisse le reste de l'éther s'évaporer à la température ordinaire. Il suffit ensuite de dissoudre dans l'eau le résidu oléagineux de l'évaporation, qui est la nicotine, et de titrer cette dernière au moyen d'une solution N/10 de SO^2H^2 .

N. B.

Dosage de la nicotine dans les jus de tabac concentrés. — M. le D^r H. ULEX-HAMBOURG (*Chem. Zeitung*, 1911, p. 121). — Après avoir bien mélangé le jus de tabac, on en prélève 10 gr. dans une capsule en porcelaine d'environ 12 centim. de diamètre; selon le degré de viscosité de ce jus, on le dilue avec 1 à 3 cc. d'eau, puis on le triture avec une quantité d'un mélange de plâtre et de chaux sodée (1 partie de chaux solée pour 5 parties de plâtre calciné) suffisante pour former une poudre qu'on passe au tamis de crin (environ 220 mailles par centimètre carré). La partie qui reste sur le tamis est mélangée au mortier avec une nouvelle quantité du mélange calcaire, pulvérisée à nouveau et tamisée. On répète cette opération jusqu'à ce que tout soit passé à travers le tamis. Il faut avoir soin, au commencement, d'ajouter le mélange calcaire en telle quantité qu'il n'y ait pas d'échauffement; si cela se produisait, on refroidirait le mortier dans l'eau froide. Par le mélange du jus de tabac avec le mélange calcaire, l'eau est absorbée, et les combinaisons ammoniacales sont décomposées, laissant libre la nicotine dans la poudre. Celle-ci, dont le poids atteint environ 50 gr., est placée dans une capsule plate d'environ 15 centim. de diamètre, qu'on introduit dans un exsiccateur avec SO^2H^2 concentré où on la laisse pendant une heure environ; la nicotine est

alors distillée dans la vapeur d'eau. Le distillat est additionné de teinture de tournesol et titré avec HCl N 2 :

fcc. de HCl N/2 = 0gr. 081 de nicotine.

N. B.

Influence de la solution de permanganate de potasse sur les corps organiques. — M. J. HETPER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1941, p. 343). — L'auteur fait connaître les premiers résultats obtenus par lui dans les expériences qu'il a entreprises dans le but de déterminer l'action du permanganate de potasse sur les corps organiques.

Cette action varie suivant les conditions de l'opération : température, concentration, durée, façon dont s'opère l'acidification, et enfin la manière dont le titre de la liqueur est établi. Nous indiquerons succinctement les conditions dans lesquelles l'auteur s'est placé pour ses recherches :

Chauffage au bain-marie bouillant, de façon à obtenir une température d'environ 92 à 93°, température qu'on atteint en 30 minutes au plus ;

Solution N/5 ou N/2 de permanganate de potasse, 25 cc. dilués à 100 cc.

Acidification par l'acide phosphorique : 2cc.5 d'une solution à 20 p. 100 ; le mieux est de préparer la solution de permanganate avec 20 à 40 gr. d'acide phosphorique par litre.

Durée du chauffage : 1 heure et demie.

Titration du permanganate avec une liqueur d'acide oxalique N/5 ou N/2, contenant 50 cc. de SO_2H^2 concentré par litre.

En soumettant à sa méthode, pour en vérifier l'exactitude, un certain nombre de composés organiques, l'auteur a constaté qu'il y a des corps qui ne s'oxydent que jusqu'à un point déterminé. Ces oxydations partielles aboutissent à des produits intermédiaires exactement déterminés, qui ne peuvent plus s'oxyder ou qui s'oxydent très peu.

L'étude de ces oxydations est à peine ébauchée ; voici quels sont les points acquis.

Un grand nombre de corps s'oxydent totalement ; c'est ce qui se produit pour les combinaisons hydroxylées, comme les alcools plurivalents, les sucres et substances analogues, les phénols, les oxyacides et les acides-phénols et d'autres corps à groupements mélangés.

D'autres composés s'oxydent partiellement, en donnant des produits déterminés ; ces corps contiennent dans leur molécule des radicaux alkylés, qui sont transformés en acides gras correspondants et n'éprouvent plus ensuite d'oxydation. Il est à noter que, par l'oxydation de la plupart de ces combinaisons, il se forme l'acide homologue de la série immédiatement supérieure ;

par exemple, le radical CH^3 est oxydé de manière à se transformer en acide acétique ; le radical CH^3CH^2 passe à l'état d'acide propionique. On est amené à supposer que, dans ces composés, l'atome de carbone est lié plus fortement au radical qu'aux atomes de carbone voisins et que, par suite, il est séparé de la combinaison avec ce radical (CCH^3) ; il serait alors oxydé jusqu'au carboxyle, lequel donnerait, avec le groupe alkylé, l'acide de la série supérieure. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les groupes méthoxyle et aminométhyle sont entièrement oxydés, tandis que d'autres groupes aminalkylés, les groupes éthoxyle et les radicaux acides sont, dans les mêmes conditions, transformés par oxydation en acides analogues de la même série.

Toutes les combinaisons qui contiennent le groupe méthyle sont d'autant plus difficilement oxydées que ce radical se trouve plus rapproché du carboxyle ou d'un groupe pouvant le donner par oxydation.

Plus la distance est grande entre ces deux groupes, plus facilement le carboxyle se transforme en CO^2 .

Les acides bibasiques sont oxydés entièrement lorsque les deux groupes CO , OH , se trouvent liés au même atome de carbone.

Les acides inorganiques et les groupes basiques sont, dans les mêmes conditions, transformés en acides ou même en bases correspondantes : SO^3H^2 en SO^2H^2 , AzO^2 et AzO en AzO^3H , Cl en HCl , AzH^2 en AzH^3 , et ces modifications influencent plus ou moins l'exactitude du dosage.

L'auteur montre comment certains corps se comportent au contact des solutions chaudes de permanganate de potasse ; il s'agit surtout des dérivés de l'acide benzoïque ; l'acide nitrobenzoïque est difficilement oxydé ; l'acide m-amido-benzoïque l'est plus facilement, mais il ne s'oxyde qu'à demi ; par contre, l'acide o-amido-benzoïque est totalement et même quantitativement oxydé. On observe des anomalies semblables pour le groupe de l'acide urique et pour beaucoup d'alcaloïdes.

L'auteur estime que l'oxydation au permanganate de potasse peut permettre de vérifier la pureté et l'identité d'une substance en opérant sur de très petites quantités.

E. S.

Dosage de l'acide phosphorique par pesée directe du phosphomolybdate d'ammonium. — M. N. V. LORENZ (*Oesterr. Chem. Zeit. et Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 802).

— La méthode de l'auteur, pour le dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, les terres et les cendres, repose sur le fait que, dans certaines conditions, d'ailleurs faciles à remplir, le précipité de phosphate ammoniaco-molybdique est finalement lavé à l'éther et desséché dans un vide moyen pour être pesé directement. La

méthode est applicable à tous les produits phosphatés agricoles et s'exécute toujours dans les mêmes conditions, pourvu que la précipitation ne se fasse pas sur plus de 50 milligr. de P^2O^5 et que la concentration de la liqueur à précipiter ne soit pas supérieure à 1 milligr. de P^2O^5 par centimètre cube, avec 0gr.2 et 0gr.4 d' AzO^3H et 0cc.015 à 0cc.03 de SO^3H^2 ; on ajoute au volume de liqueur phosphorique un volume égal du réactif molybdique.

La méthode est comprise au nombre des procédés officiels de l'Union des stations d'essais agricoles de l'empire allemand pour l'analyse des scories Thomas; elle est appliquée couramment en Autriche, mais presque pas dans les autres pays.

E. S.

Dosage de l'acidité de l'eau oxygénée (1). — M. L. WÖHLER et W. FREY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 2353). — Les auteurs infirment les résultats de Endemans, qu'ils attribuent à l'action de CO^2 . Ils ont constaté qu'on peut titrer très exactement l'acidité de l'eau oxygénée par une liqueur alcaline N/10 avec le méthylorange et sans erreur importante avec la phénolphthaléine. On peut opérer à froid avec la phénolphthaléine sans avoir à décomposer d'abord H^2O^2 , lorsque la concentration n'est pas supérieure à 3 p. 100 en H^2O^2 . A des concentrations plus élevées, le peroxyde agit comme un acide faible vis-à-vis de la phénolphthaléine. La quantité d'alcali ainsi absorbée est à peu près constante, et l'on peut adopter les coefficients de correction ci-après, en opérant sur 25 cc. de H^2O^2 après addition de 25 cc. d'alcali N/10 et titrage en retour avec l'acide N/10.

Pour l'eau oxygénée à	0,17	p.100 de H^2O^2 :	0	cc.19	de liqueur alcaline N/10
—	1,0	—	0	2	—
—	1,5	—	0	25	—
—	2,0	—	0	28	—
—	3,0	—	0	38	—
—	4,0	—	0	48	—
—	5,0	—	0	55	—
—	6,0	—	0	72	—

A plus de 6 p. 100 le virage est imprécis; de 4 à 10 p. 100 la coloration rouge disparaît rapidement.

L'hydrate de natryle décrit par J. Tafel est fortement alcalin, mais c'est cependant une base plus faible que la soude, et il se comporte comme l'ammoniaque vis-à-vis de la phénolphthaléine et du méthylorange. Ce dernier permet des titrages très exacts, même avec l'eau oxygénée à 30 p. 100. On emploie 2 gouttes de solution de méthylorange à 0,04 p. 100; on peut titrer les acides forts et l'acide phosphorique. Si l'on a affaire à des acides

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 35, et 1910, p. 38.

organiques ou à l'acide borique, il faut employer la phénolphthaleïne avec les coefficients de correction ci-dessus ou détruire H^2O^2 par le platine en mousse.

E. S.

Dosage du carbonate de calcium dans les terres. — M. F. S. MARR (*Bied. Centralb.*, 1910, p. 366 et *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 803). — Le dosage de CaCO_3 dans les terres acides par ébullition avec SO^2H^2 dilué a donné lieu à des résultats aussi extraordinaires qu'impossibles. L'auteur a étudié les différents procédés proposés pour ce dosage et n'en a trouvé aucun de satisfaisant. Il a établi lui-même un mode opératoire qui donne d'excellents résultats. Il opère la distillation de l'acide carbonique sous pression réduite en employant un acide très dilué. Avec un acide concentré, les résultats sont trop élevés; il en est de même si l'on distille sous pression normale avec un acide faible.

Il faut distiller à environ 50° et employer un acide aussi faible que possible : environ 2 cc. d' HCl pour 100 cc. d'eau.

E. S.

Préparation de l'eau oxygénée pure. — M. O. SCHIMATOLLA (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 399). — Le bioxyde de baryum obtenu par calcination de la withérite est d'abord titré au permanganate de potasse, puis lavé avec 3 à 4 parties d'eau pour le débarrasser de la baryte; il est ensuite dissous à froid dans HCl à 10p.100, qui donne un oxychlorure BaOCl^2 , neutre au rouge Congo.

On précipite les métaux avec une solution d'acide phosphorique; on complète la précipitation par addition d'une petite quantité d'eau de baryte provenant de la première opération; après filtration, on ajoute de la soude caustique exempte de carbonate, qui précipite $\text{BaO}^2(\text{H}^2\text{O})^8$, qu'on peut laver pour enlever les chlorures; le peroxyde de baryum hydraté est alors traité par une quantité suffisante de SO^2H^2 dilué.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse des substances minérales, par Ad. CARNOT, membre de l'Institut, inspecteur général des mines en retraite. *Tome III. — Métaux (1^{re} partie)*. 1 vol. de 90 pag., avec fig. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 27 fr. 50. — Le premier volume de cet ouvrage a exposé les principes généraux des méthodes analytiques qualitatives et quantitatives applicables aux substances minérales.

Le second volume a décrit les procédés de séparation des métalloïdes et leur détermination pondérale ou volumétrique.

Le troisième volume, qui vient de paraître, est consacré à l'étude analytique complète des métaux alcalins et alcalino-terreux, des terres rares et des métaux appartenant à la famille du fer.

Dans ce volume, comme dans le précédent, chaque élément fait l'objet d'un chapitre distinct où se trouvent décrits son état naturel, ses propriétés et celles de ses principaux composés. L'étude analytique de chaque métal comprend spécialement l'exposé de ses caractères distinctifs, des méthodes de recherche qui lui sont particulières, de ses procédés de dosage ; elle est complétée 1° par la description des méthodes permettant la séparation de ce métal d'avec les éléments précédemment étudiés ; 2° par l'application de ces méthodes à l'analyse quantitative des principaux minerais.

Pour un même problème d'analyse, l'auteur donne généralement plusieurs solutions pratiques, mais il fixe particulièrement son choix sur les méthodes que sa longue expérience lui permet de recommander, soit pour leur rapidité et la simplicité de leur exécution, soit pour leur précision. Beaucoup de ces méthodes sont dues à M. A. Carnot ; il les expose avec les plus grands détails, et il les soumet à une critique sévère, avec la loyale indépendance et la précision scientifique qui caractérisent tous ses travaux.

Nous attirons plus particulièrement l'attention sur les procédés de séparation et de dosage du potassium, du lithium, des métaux alcalino-terreux, de l'aluminium, de l'uranium, du manganèse et du chrome, ainsi que sur l'analyse des silicates aluminés, des eaux d'alimentation, des eaux minérales et des produits variés de l'industrie du fer (laitiers, scories, fontes, aciers au carbone, aciers spéciaux et ferro-alliages).

Le troisième volume du *Traité magistral* de M. Carnot sera consulté avec intérêt par tous les chimistes et particulièrement par ceux qui se sont spécialisés dans l'étude de la chimie analytique.

Manuel pratique d'analyse organique. Méthodes d'analyse pour la détermination des principales fonctions des composés du carbone. par Fr.-E. WESTON, maître de conférences au Polytechnic Institute de Londres, traduit de l'anglais par P.-R. JOURDAIN. 1 vol. de 412 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe) Prix : cartonné, 3 fr. — L'étude des composés organiques comprend généralement deux parties : 1° la préparation de produits types ; 2° l'identification des corps les plus courants.

La première partie est d'un grand secours pour acquérir une vue d'ensemble du grand nombre de groupes que forment les composés du carbone.

Mais l'analyse consiste généralement dans l'identification d'un corps sans s'intéresser autrement à la place qu'il occupe dans la grande famille des composés organiques.

M. Weston a écrit cet ouvrage dans l'intention de systématiser les réactions des composés du carbone et de permettre ainsi de ranger un composé dans sa classe respective.

L'ouvrage donne des instructions détaillées pour s'assurer de la classe

à laquelle appartient un composé; puis lorsque ce résultat est acquis, il énumère les réactions les plus importantes des corps les plus communs de cette classe.

Dans bien des cas, les propriétés physiques : point de fusion, point d'ébullition, activité optique, etc., s'ajoutant aux propriétés chimiques, servent à identifier complètement le corps étudié.

Des réactions nouvelles récemment publiées ont été ajoutées dans cette édition.

La traduction de cet ouvrage ne peut manquer d'intéresser les chimistes français.

Préparation, fabrication et conservation des denrées alimentaires, par G. PELLERIN, pharmacien-major de l'armée. 1 vol. de 524 p., avec 139 fig. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 16 fr. — Le but de M. G. Pellerin, en écrivant cet ouvrage, n'a pas été de faire un traité de technologie industrielle alimentaire, encore moins un recueil de recettes et de tours de main; il a voulu tracer dans leurs grandes lignes les industries de la fabrication et de la conservation des denrées alimentaires, les schématiser pour ainsi dire, tout en évitant d'entrer dans la nomenclature fastidieuse des brevets et d'apprécier tel ou tel procédé, telle ou telle méthode de fabrication.

Il a dû, il est vrai, exposer certains procédés particuliers de fabrication, mais c'est parce que ces procédés, qui représentent pour tout le monde des types, ont fait leurs preuves et sont devenus pour ainsi dire classiques.

M. Pellerin fait ainsi œuvre de vulgarisation pour les profanes; il donne aux chimistes alimentaires les notions succinctes, mais suffisantes, d'une technologie simplifiée leur permettant de connaître l'origine, les modes de fabrication et les sortes commerciales des denrées qu'ils sont appelés à analyser; il fournit aux industriels des renseignements sur cette branche spéciale et si importante de l'industrie moderne; il donne des éléments de comparaison entre les divers procédés mis en œuvre pour arriver au même but.

Bulletin scientifique et industriel de Roure-Bertrand de Grasse. — Le numéro d'avril 1911 (n^o 3 de la 3^e série) comprend :

Première partie : *Travaux scientifiques.* — Un travail de MM. Dupont et Labaune sur de nouveaux dérivés du géraniol et du linalol, une étude de M. Jadin, professeur à l'École de pharmacie de Montpellier, sur quelques espèces du genre *ruta* et l'étude sommaire de quelques essences.

La deuxième partie, *Revue industrielle*, renferme des renseignements statistiques, un article sur les plantes à parfum des colonies françaises (l'yang-ylang de la Réunion), et des notes sur les essences d'aspic, de carvi de costus, de bergamotte, etc., et sur les récoltes florales du midi de la France.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret du 2 mai 1911 concernant la répression des fraudes dans la fabrication et le commerce des hydromels (*Journal officiel* du 7 mai 1911). — Art. 1^{er}. — Aucune boisson ne peut être détenue, transportée en vue de la vente, mise en vente ou vendue sous le nom d'*hydromel* que si elle provient exclusivement de la fermentation d'une solution de miel dans l'eau potable.

Art. 2. — Ne constituent pas des manipulations ou pratiques frauduleuses, aux termes de la loi du 1^{er} août 1905, les opérations ci-après énumérées, qui ont uniquement pour objet la préparation régulière ou la conservation de l'*hydromel* :

1^o L'emploi des levures de vin, de cidre ou de bière;

2^o L'addition d'acide tartrique ou d'acide citrique purs, à la dose totale maxima de 250 gr. par hectolitre;

3^o L'addition de phosphate d'ammoniaque cristallisé pur et de phosphate bicalcique pur, dans la mesure indispensable pour permettre une fermentation régulière;

4^o L'addition de bitartrate de potasse à la dose maxima de 25 gr. par hectolitre;

5^o Les collages au moyen de clarifiants consacrés par l'usage, tels que l'albumine pure, le sang frais, la caséine pure, la gélatine pure ou la colle de poisson;

6^o L'addition de tannin dans la mesure indispensable pour effectuer le collage au moyen des albumines ou de la gélatine;

7^o Le traitement par l'anhydride sulfureux pur provenant de la combustion du soufre et par les bisulfites alcalins cristallisés purs, à la double condition que l'*hydromel* ne retienne pas plus de 100 milligr. d'anhydride sulfureux libre ou combiné par litre, et que l'emploi des bisulfites alcalins soit limité à 40 gr. par hectolitre;

8^o La coloration au moyen de la cochenille et de l'orseille.

Art. 3. — Dans les établissements où s'exerce le commerce des boissons, les récipients, emballages, caisiers ou fûts contenant de l'*hydromel* doivent porter, d'une manière apparente, l'inscription *hydromel*. Cette inscription n'est pas obligatoire pour les bouteilles ou récipients dans lesquels l'*hydromel* est emporté, séance tenante, par l'acheteur, ou servi par le vendeur pour être consommé sur place.

Le mot *hydromel* doit également figurer, en caractères apparents et sans abréviation, sur les factures délivrées aux acheteurs de ce produit.

Décret assimilant à la saccharine divers sels de ce produit. — Par décret en date du 15 avril 1911, publié dans le *Journal officiel* du 23 avril, sont assimilés à la saccharine ou aux autres substances édulcorantes artificielles définies par l'article 49 de la loi de finances du 30 mars 1902, l'acide orthosulfamido benzoiqne et les éthers-sels du même acide, notamment les éthers méthylque et éthylique.

Analyse des produits cupriques anticryptogamiques (*Circulaire du ministre de l'Agriculture aux directeurs des laboratoires agréés*, 2 mars 1911). — J'ai l'honneur de vous signaler la nécessité de prendre de très grandes précautions dans l'analyse des produits cupriques anticryptogamiques, notamment en ce qui concerne les poudres destinées à la préparation des bouillies cupriques.

L'arrêté du 19 octobre 1906, dans lequel se trouve décrit le mode opératoire à suivre, prescrit de calciner préalablement, pour détruire les matières organiques.

L'expérience a montré que cette calcination peut entraîner des pertes de sulfate de cuivre par projection. Les poudres dont il s'agit contiennent, en effet, des fragments de ce sel, visibles à l'œil nu, qui ont résisté au broyage. Il est donc indispensable de procéder à la calcination sans dépasser le rouge très sombre, en couvrant la capsule, tout au moins au début de l'opération.

D'ailleurs, malgré leur apparence, les poudres dont il s'agit sont peu homogènes, et je vous signale que les plus grands soins doivent être apportés à la préparation de la prise d'essai sur laquelle doit porter l'analyse.

Toutes ces précautions étant prises, j'estime qu'un écart de 0,2 p. 100 en cuivre est encore possible. Pour cette raison, il y aura lieu de considérer comme répondant encore au minimum de garantie indiqué par le vendeur, les produits dont la teneur en cuivre sera inférieure à ce minimum, tant que l'écart ne dépassera pas 0,2 de cuivre p. 100.

Mais une cause plus importante d'erreur résulte du fait que les échantillons sont parfois prélevés à la partie supérieure d'un sac ou d'un seau. Par suite des chocs répétés résultant du transport en chemin de fer, une séparation mécanique des éléments inégalement denses s'opère progressivement, et le produit placé à la partie supérieure des récipients se trouve appauvri en sulfate de cuivre.

L'expérience a montré que ce fait seul peut entraîner une diminution de titre de 0,7 de cuivre p. 100, indépendante de l'écart de 0,2 p. 100 précédemment visé.

Je vous serais donc très obligé d'en tenir compte et d'ajouter, le cas échéant, aux conclusions d'analyse défavorables, que celles-ci sont formulées en supposant que l'échantillon examiné a été prélevé avec toutes les précautions nécessaires pour qu'on puisse le considérer comme un échantillon moyen.

D'ailleurs, des instructions vont être données à ce sujet aux agents de prélèvement.

E. Roux.

L'acide sulfureux dans les vins (*Circulaire du ministre de l'Agriculture aux directeurs des laboratoires agréés*, 14 avril 1911). — Par une circulaire en date du 1^{er} août 1910, relative à la proportion élevée d'acide sulfureux existant normalement dans certains vins, je vous ai invité à user provisoirement de tolérance à l'égard de ces vins.

Je vous faisais part à cette occasion de mon intention de modifier sur ce point le décret du 3 septembre 1907 et de substituer à une limite uniforme pour tous les vins une limite qui varierait avec la nature de chacun d'eux et serait strictement celle qui suffit à les préparer conformément aux usages viticoles consacrés par le temps.

Le désir de limiter à la plus faible quantité possible la dose d'acide

sulfureux à tolérer pour la préparation et la conservation des boissons résultait d'une préoccupation d'ordre exclusivement sanitaire, car il paraissait admis que l'emploi de cet antiseptique présentait des dangers pour la santé des consommateurs, même aux faibles doses envisagées.

Un fait nouveau s'est produit depuis.

A la suite d'expériences physiologiques méthodiquement entreprises à Bordeaux, sous la direction de M. le professeur Gayon, j'ai demandé au Conseil supérieur d'hygiène publique de France d'examiner à nouveau la question de la toxicité de l'acide sulfureux et, en se plaçant comme il convenait au seul point de vue de l'hygiène, de me faire connaître dans quelle mesure la réglementation actuelle pouvait être modifiée.

Conformément aux conclusions d'un rapport de MM. Ogier et Richaud, le Conseil supérieur d'hygiène publique de France m'a fait connaître, par une délibération en date du 27 mars dernier, son avis ainsi formulé :

« Le Conseil supérieur d'hygiène publique de France,

« Considérant que les recherches entreprises par la Commission d'étude bordelaise, en vue d'étudier l'action des vins blancs sulfités sur l'homme sain, ont été conduites dans des conditions qui, au point de vue de la correction de la méthode expérimentale, ne laissent rien à désirer ; que ces recherches ont démontré que les sujets en expérience avaient pu, sans inconvénient aucun, absorber sous forme de vin sulfité des quantités d'acide sulfureux qui, dans certains cas, ont pu aller jusqu'à 650 milligrammes ;

« Considérant, en outre, que les faits observés par la Commission d'étude bordelaise confirment certains faits de même ordre observés par le docteur Leuch, de Zurich, et que, d'autre part, les recherches effectuées en Allemagne par Rost et Franck, recherches mentionnées dans un important travail de W. Kerp, établissent l'innocuité relative des combinaisons aldéhydiques sulfitées analogues à celles qu'on peut rencontrer dans les vins ;

« Considérant, cependant, que les recherches physiologiques ci-dessus mentionnées n'ont pas fait la preuve de l'innocuité absolue des vins ayant subi une sulfitation intensive, telle qu'en plus de 100 milligrammes d'acide sulfureux libre, ils peuvent arriver à renfermer des quantités exagérées d'acide sulfureux combiné, supérieures, par exemple, à 400 milligrammes ;

« Emet l'avis :

« 1^o Qu'il y a lieu d'établir une nouvelle réglementation limitant à la fois la dose d'acide sulfureux libre et la dose d'acide sulfureux combiné dans les vins ;

« 2^o Qu'au point de vue de l'hygiène publique, il semble devoir être sans inconvénient d'élever à 100 milligrammes par litre la dose maxima d'acide sulfureux libre, et à 350 milligrammes celle de l'acide sulfureux combiné, soit à 450 milligrammes celle de l'acide sulfureux total, avec tolérance de 10 p. 100. »

Dans ces conditions, le problème de la limite de la dose de l'acide sulfureux dans les boissons se trouve simplifié, et rien ne s'oppose plus désormais à ce qu'une réglementation très large soit envisagée.

En attendant la modification devenue nécessaire du décret du 3 septembre 1907, conformément aux conclusions adoptées par le Con-

seil supérieur d'hygiène, je vous prie de vouloir bien baser dorénavant vos conclusions d'analyse sur les chiffres indiqués dans l'avis émis par la Haute Assemblée.

En outre, et bien que l'avis dont il s'agit ne soit pas applicable expressément aux cidres et aux bières, j'estime que, provisoirement, et jusqu'à ce qu'il soit statué à leur égard, une tolérance du même ordre doit être accordée pour ces boissons et qu'on peut y tolérer la présence d'une dose d'acide sulfureux double de celle actuellement fixée par les règlements, soit 200 milligrammes pour le *cidre* et 100 milligrammes pour la *bière*, avec une tolérance de 10 p. 100 en plus en raison des écarts possibles dans les résultats analytiques.

Distinction honorifique. — M. Raoul Roche, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*. Nous lui 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^e.

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^e.

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^e.

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

CHIMISTE 31 ans, très au courant de l'analyse des métaux et des minerais, ayant été chef de service dans diverses usines métallurgiques, cherche emploi dans les mines ou l'industrie minière. Bonnes références. — Adresser les demandes au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales J. L.

CHIMISTE possédant connaissances théoriques et pratiques, demande situation dans alimentation, parfumerie, celluloid et application de la cellulose, tissus pour aéronautique et aviation, lampes à filament métallique, etc. — Adresser les demandes au bureau des *Annales* aux initiales L. G.

ING^r CHIMISTE ex-chef de laboratoire et ex-chef de fabrication dans l'industrie métallurgique, demande situation dans industrie chimique ou métallurgique. — Adresser les demandes au bureau des *Annales* aux initiales R. F.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques,

Par MM. M. MARQUEYROL et D. FLORENTIN.

Ayant fréquemment à effectuer des dosages de nitrates et d'éthers nitriques, nous avons étudié les différentes méthodes classiques, afin de déterminer, pour chacune d'elles, le mode opératoire susceptible de donner les résultats les plus exacts.

Nous diviserons cette sorte en quatre parties :

I. Etude de la méthode Schläesing ;

II. Etude de la méthode Schläesing modifiée par le service des poudres et salpêtres pour l'analyse des cotons-poudres ;

III. Etude du nitromètre ;

IV. Conclusions.

I. *Méthode Schläesing*. — Nous ne décrivons pas cette méthode, qui est classique, et qui a été d'ailleurs exposée en détail par son auteur (1).

De nos essais il résulte que le gaz recueilli sur la cuve à eau courante de Schläesing renferme des quantités notables de gaz étrangers : 2 p. 100 de CO^2 et 1,9 p. 100 d'azote.

Cette forte proportion de CO^2 provient de l'action de HCl sur le bicarbonate de chaux de l'eau de source dont nous nous sommes servis, et l'azote provient, pour une part, de l'air en dissolution, lequel est entraîné par AzO , et, pour une autre part, de HCl.

La méthode de Schläesing est cependant très satisfaisante dans la pratique industrielle, à condition de s'astreindre, non seulement à obtenir des volumes de AzO à peu près identiques, ainsi que l'a indiqué Schläesing, mais encore à les faire dégager pendant des temps égaux. On doit également employer les mêmes volumes de HCl.

II. *Etude de la méthode Schläesing modifiée par le service des poudres et salpêtres pour le dosage des éthers nitriques insolubles* (2).

a) *Appareil*. — L'appareil est représenté par la figure 1 ;

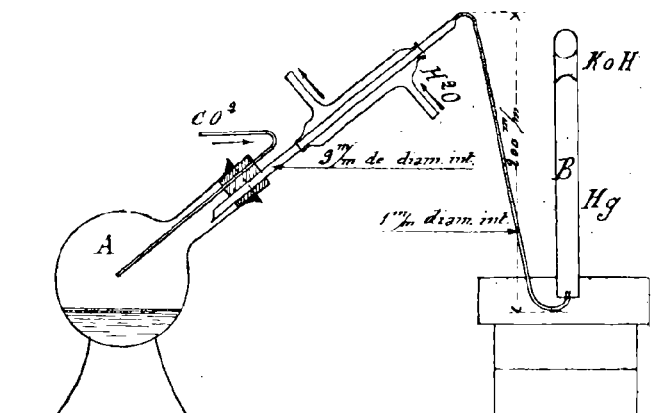
b) *Mode opératoire*. — Dans le ballon A, d'une capacité de 150 cc. environ, on met 0 gr. 6 à 0 gr. 7 de coton-poudre, 25 gr. de SO^2Fe et 50 cc. de HCl pur à 18°-20° Baumé.

(1) *Encyclopédie chimique de Frémy, Chimie agricole*, p. 211.

(2) *Mémorial des poudres et salpêtres*, t. II, p. 325.

On chasse d'abord entièrement l'air de l'appareil au moyen d'un courant de CO^2 ; lorsque le gaz qui se dégage est totalement absorbable par KOH , on arrête le courant de CO^2 ; on place au-dessus du tube de dégagement une cloche B de 200 cc., renfermant environ 25 cc. de lessive de potasse, puis on chauffe doucement le ballon. La réaction commence bientôt et, à l'ébullition, AzO se dégage; lorsque le dégagement gazeux paraît terminé, on chasse les dernières traces de AzO par un courant de CO^2 ; on agite la cloche, et l'on fait une première lecture approximative; on porte à nouveau à l'ébullition; on fait passer CO^2 ; on agite,

Fig. 1.



et on lit un deuxième nombre qui, en général, est égal à très peu près au premier, ce qui indique que l'attaque a été complète. Il est souvent nécessaire d'ajouter quelques fragments de potasse pendant l'opération.

On porte ensuite la cloche sur une cuve à eau; on laisse écouler le mercure et la lessive de potasse, puis on immerge complètement la cloche dans une éprouvette remplie d'eau. Dans la suite de ce travail, nous exprimerons tous nos résultats en cc. de AzO à 0° et 760 millim. de pression, par gr. de matière.

Cette méthode présente les causes d'erreurs suivantes: 1° CO^2 (produit par l'action de HCl sur CO^2Ca) n'est jamais rigoureusement pur; il laisse toujours un léger résidu insoluble dans FOH ; HCl laisse dégager également un peu d'air dissous; 2° AzO réagit sur la solution potassique pour donner AzO^2K , Az^2O et Az ; nous avons constaté que cette réduction est fonction de la teneur en

potasse de la solution ; cette teneur varie d'ailleurs constamment au cours de l'opération. La réaction diminue quand la teneur en KOH augmente, ce qui paraît indiquer que l'attaque de AzO par KOH est facilitée par une dissolution préalable du gaz.

Les deux premières erreurs sont additives, la dernière soustractive; en pratique, si la durée totale de l'opération ne dépasse pas 20 à 25 minutes, dont 5 minutes d'agitation, et si la densité de la lessive de KOH est de 1,4 environ, ces causes d'erreurs se compensent, et l'on obtient des nombres sensiblement théoriques, ainsi que le montrent les résultats suivants :

	AzO trouvé (en cc. par gr. de matière)		AzO théorique
	Résultats des essais	Moyenne	
AzO ² K	{ 220,5—220,8—220,0 }	220,2	221,0
Nitrate de guanidine.	{ 219,7—219,9—220,4 }	182,5	182,6

En résumé, on peut pratiquement s'arranger pour que les effets des multiples causes d'erreurs systématiques de la méthode Schlœsing modifiée arrivent à se compenser. Mais de ce que les résultats obtenus ne sont exacts qu'en raison de la compensation des erreurs systématiques, il résulte que l'application de cette méthode restera toujours très délicate.

III. *Etude du nitromètre.* — Nous nous sommes servis dans cette étude du nitromètre de Lunge, modifié par Horn pour le dosage de l'azote dans les éthers nitriques (1).

a) *Appareil.* — L'appareil est représenté par la figure 2.

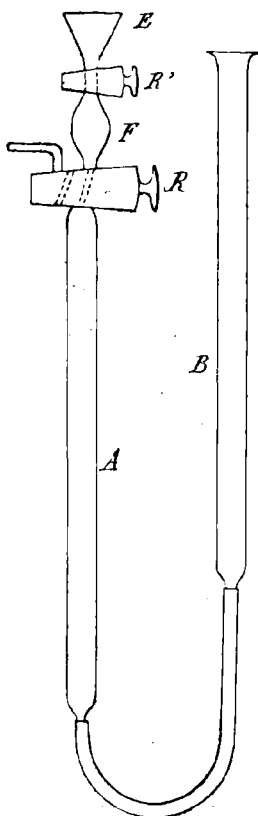
Le tube mesureur A est divisé en 1/5 de cc. ; le tube de niveau B n'est pas divisé. Ces deux tubes sont tenus par deux pinces fixées à un même support.

b) *Mode opératoire.* — L'appareil étant rempli de mercure (le robinet R étant fermé), on fait tomber dans l'ampoule F 0 gr. 35 de matière nitrée (pour un nitromètre de 100 cc.). On la dissout dans 1 ou 2 cc. d'eau, si c'est un nitrate soluble, dans 6 ou 7 cc. de SO²H², si c'est un éther nitrique insoluble. Dans ce dernier cas, on active la dissolution en agitant de temps en temps l'appareil, le robinet R' étant fermé. La dissolution terminée, on fait passer la solution dans le tube A ; on lave l'entonnoir E et l'ampoule F avec SO²H², de façon à compléter le volume d'acide à 20 cc., puis on agite A jusqu'à complète réaction (20 à 30 secousses sont suffisantes); on abandonne l'appareil au repos pendant 20 à 30 minutes, de manière que l'équilibre de température entre le

(1) *Zeits. für angew. Chemie*, 1892, p. 358.

gaz et l'air ambiant soit établi; on fait alors la lecture du volume gazeux, après l'avoir amené à la pression atmosphérique (1). On

Fig. 2.



note enfin la pression barométrique, ainsi que la température indiquée par un petit thermomètre placé entre les deux branches de l'appareil. C'est cette température qui est prise dans les calculs comme température du gaz; l'expérience nous a montré que pratiquement on ne commet de ce chef aucune erreur appréciable.

Il faut éviter que les robinets soient trop graissés, car on obtient dans ce cas des nombres trop faibles. Le temps de la dissolution du coton-poudre dans SO_4H^2 est sans influence sur les résultats. Un coton-poudre qui avait, en effet, donné 203 cc. 7 de AzO , avec une durée de dissolution de 4 h. 1/2, a donné 203 cc. 2 après un séjour de 22 heures dans l'ampoule.

Les deux facteurs importants pour l'exactitude des résultats sont : 1° le titre de l'acide ; 2° la durée de l'agitation.

Nous avons étudié séparément l'influence de ces deux facteurs.

Le coton-poudre que nous avons employé pour cette étude ne contenait pas de CO_2Ca , et nous avons, au préalable, déterminé son taux d'azote

par deux méthodes différentes :

1° Par la méthode Schloësing modifiée :

Trouvé : 207 cc. 7 — 208 cc. 0 — 207 cc. 8 — 208 cc. 0.

Moyenne : 207 cc. 85.

2° Par la méthode Kjeldahl modifiée par Joldbauer (2).

Trouvé : 207 cc. 3 — 208 cc. 8. — Moyenne : 208 cc. 05.

(1) Voir pour plus amples détails : *Chemisch technische Untersuchungs-Methoden*, t. I. (5^e éd.) p. 150.

(2) Cette méthode est beaucoup plus pénible que la méthode Schloësing ou que celle du nitromètre; elle donne des indications moins précises, à moins de prendre des précautions très minutieuses, incompatibles avec un dosage industriel.

1° *Influence du titre de l'acide.* — Voici les résultats de nos essais :

N ^{os} des acides (1)	Teneur en SO ⁴ H ² p.100	AzO à 0° et 760 mm. sans correction de la solubilité de AzO dans SO ⁴ H ²		
		1 ^{er} essai	2 ^e essai	Moyenne
1.	94,0	206 cc. 0	206 cc 0	206 cc. 0
2 (acide courant).	96,7	204 1	203 5	203 8
3.	98,7	200 4	200 2	200 0
		199 8	199 6	
3 bis.	94,45	206 8	207 0	206 9
4.	93,5	204 9	205 4	205 2

L'analyse du bioxyde d'azote produit nous a fourni les résultats suivants :

Gaz de l'acide	Insoluble p.100 dans SO ⁴ Fe	Insoluble p.100 dans SO ⁴ Fe et KOH
N ^o 1	0,70	0,57
2	0,94	0,82
3	1,55	1,42

Des essais effectués sur AzO³K pur avec l'acide n^o 2, étendu jusqu'à 91-92 p.100 de SO⁴H², nous ont donné une moyenne de 218cc.8, et le gaz a laissé un résidu insoluble dans SO⁴Fe inférieur à 0,3 p.100.

Les résultats précédents indiquent que la diminution anormale de volume observée avec les acides concentrés est due à une réduction de AzO; l'étude de l'influence de la durée de l'agitation confirme ces résultats en les exagérant.

2° *Influence de la durée de l'agitation.* — Chaque agitation dont nous parlerons comporte de 25 à 30 secousses.

La perte est restée à très peu de chose près constante pour une agitation; aussi n'indiquerons-nous que la perte moyenne par agitation.

Les résultats de nos essais sont résumés dans le tableau suivant :

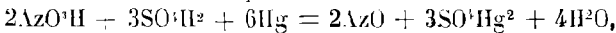
Provenance de AzO	Titre p. 100 de SO ⁴ H ²	Nombre d'agit.	Perte moyenne par agitation	Composition du gaz résiduel p. 100				
				AzO	SO ²	CO ²	Az	Az ² O
Coton-poudre .	96,7	21	0cc.68	69,3	4,5		23,1	6,1
idem	98,7	27	1cc.08	78,5	10,8	0	10,6	
AzO pur.	98,7	54	1cc.11	»	»	»	»	»
Coton-poudre. .	94,45	14	0cc.37	88,7	5,4	0	3,6	2,3
idem	93,5	7	0cc.15	»	»	»	»	»

(1) Ces acides étaient rigoureusement exempts de fer.

Des chiffres précédents il résulte que non seulement il y a réduction de AzO en Az et Az²O, mais encore fixation de l'azote au sein de l'acide sulfurique.

Nous avons d'ailleurs caractérisé nettement AzH³ dans l'acide sulfurique provenant des deuxième et troisième essais ; cependant un Kjeldahl ne nous a permis de recueillir que la moitié environ de l'azote disparu.

En résumé, le mercure, en présence de SO³H², décompose d'abord AzO³H suivant l'équation :



puis, si SO³H² est suffisamment concentré, la réduction est poussée plus loin, et il y a même fixation de l'azote au sein de SO³H². Ce phénomène est déjà très net avec l'acide dit à 66° Baumé (96-97 p. 100 de SO³H²) ; mais il est possible, par une dilution suffisante de l'acide (1), de diminuer cette action dans des proportions telles qu'elle devienne négligeable dans un dosage industriel et que les résultats obtenus par deux opérateurs agitant un peu différemment, ne s'écartent pas, de ce chef, d'une manière appréciable.

IV. *Conclusions générales.* — La méthode Schloësing, simple et rapide, nous paraît tout indiquée pour le dosage industriel des nitrates solubles.

La méthode nitrométrique, convenablement appliquée, fournit des résultats très exacts, aussi bien avec les nitrates solubles qu'avec les nitrates insolubles, à condition de tenir compte de la solubilité de AzO dans SO³H² (2). Elle est nettement plus avantageuse, à tous les points de vue, que la méthode Schloësing modifiée, sujette à de multiples erreurs systématiques. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

AzO par gr. de matière (à 0° et sous 760 mm.)					
Nitromètre					
	Teneur en SO ³ H ² p. 100	Résultats bruts	Résultats corrigés	Schloësing	Théorie
Coton-poudre .	93,5	205 cc 2	207 cc 2	207 cc.85	»
	94,0	205 0	208 0		
	94,45	206 9	208 9		
	96,7	203 8	205 8		
	98,7	200 0	202 0		
AzO ³ K . . .	91,92	218 8	220 8	220 2	221 cc.0

(1) Le titre de 94 p. 100 paraît le plus convenable pour les cotons-poudres, car ce titre se dissolvent très péniblement dans un acide plus dilué.

(2) Cette solubilité, indiquée par Lunge, est de 0 cc. 35 d'AzO pour 10 cc. de SO³H², ce qui, dans nos essais, correspond à 2 cc. de AzO par gr. de matière nitrée.

Dosage de la nicotine,

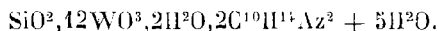
Par MM. G. BERTRAND et M. JAVILLIER,

La nicotine est l'alcaloïde le plus abondant des feuilles de tabac, qui en renferment depuis moins de 1 p. 100 jusqu'à 10 p. 100, et même un peu plus. Ces variations sont liées à l'espèce de nicotiane, aux méthodes de culture, à l'emploi de certains engrais. Si la nicotine n'avait d'autre action que de causer, par elle-même ou ses produits de destruction pyrogénée, des désordres plus ou moins graves dans l'organisme des fumeurs, elle serait vraiment de celles dont l'homme aurait avantage à ne pas faire usage, mais elle est devenue, surtout dans ces dernières années, d'une utilité de premier ordre; son obtention constitue un des problèmes qui préoccupent au plus haut point aujourd'hui les agriculteurs et les viticulteurs. C'est qu'en effet la nicotine est un insecticide d'une grande puissance et que sa production, en France, où la culture du tabac est réglementée dans les conditions connues de tous, est très inférieure aux besoins agricoles.

Nous avons étudié, il y a deux ans, une méthode de dosage de la nicotine (1); cette méthode avait été établie en vue de recherches de chimie biologique et nullement en vue d'essais industriels. Or, cette méthode vient de prendre un intérêt imprévu du fait de son application au contrôle des jus de tabac commerciaux.

Nous indiquerons d'abord les principes sur lesquels repose le procédé de dosage en question. le détail de la technique, puis nous verrons comment celle-ci doit être complétée pour être utilement appliquée à l'expertise des produits industriels.

Les alcaloïdes donnent, avec l'acide silicotungstique, $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ des sels généralement très peu solubles, qui répondent à la formule générale $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}, 4\text{Alc} + n\text{H}^2\text{O}$. Le silicotungstate de nicotine est un sel extrêmement peu soluble, puisque, dans des conditions convenables d'acidité et avec le concours du temps, l'acide silicotungstique précipite la nicotine renfermée dans une solution à la très grande dilution de 1/1.000.000, c'est-à-dire d'un milligr. seulement par litre. C'est un corps blanc-rosé, cristallisable, de formule



Il perd, à 120°, ses 5 molécules d'eau de cristallisation, et, calciné,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 165.

laisse, comme tout silicotungstate de base organique, un résidu vert-jaune de silice et d'anhydride tungstique (100 parties de sel desséché à 120° donnent par calcination 88,76 parties de résidu). Si nous ajoutons que le silicotungstate de nicotine est facilement décomposable par les alcalis (potasse, soude, magnésie, ammoniacque) et que la nicotine est un alcaloïde liquide, volatil, entraînable par la vapeur d'eau, nous aurons mentionné tout ce qu'il importe de savoir pour l'intelligence des procédés de dosage que nous allons maintenant exposer.

1° *Extraction de l'alcaloïde.* — S'il s'agit d'un échantillon de tabac frais ou fermenté, il faut d'abord en extraire l'alcaloïde; pour cela, on place l'échantillon bien divisé (10 gr. par exemple) dans un ballon avec 10 fois son poids d'HCl à 5 p. 1000; on maintient le tout au bain-marie bouillant, en agitant de temps en temps, pendant 15 à 20 minutes; on centrifuge; on décante le liquide à peu près limpide, et l'on traite le résidu comme précédemment; à la quatrième extraction, on peut admettre que la totalité de l'alcaloïde est passée dans le liquide acide; si l'on fait de nouvelles extractions, on obtient des liqueurs qui donnent encore un léger louche avec l'acide silicotungstique, mais celui-ci n'est pas dû, comme nous nous en sommes assurés, à de la nicotine; peut-être provient-il de la présence de traces de matières protéiques.

On peut, d'ailleurs, substituer aux extractions successives une extraction unique; on prend alors 12 gr. par exemple du tabac à traiter, qu'on introduit dans un matras avec 25 fois son poids d'HCl à 5 p. 1000, soit 300 cc.; on porte à l'ébullition, qu'on maintient modérée pendant 30 minutes en ayant soin de condenser les vapeurs par un dispositif convenable; on refroidit sous un courant d'eau; on centrifuge ou l'on filtre, et l'on prélève 250 cc. de liquide.

S'il s'agit d'un jus de tabac, il n'y a naturellement aucune extraction à effectuer; on acidule seulement par 1 cc. d'HCl à 10 p. 100 5 gr. de jus étendus à 100 cc.

2° *Précipitation de l'alcaloïde.* — Dans la liqueur très franchement acide, la nicotine est précipitée par addition d'acide silicotungstique ou de silicotungstate de potassium en solution à 10 ou 20 p. 100; le précipité, après un repos de quelques heures (24 heures si possible), est rassemblé par filtration ou mieux par centrifugation, délayé dans l'eau acidulée par HCl, puis centrifugé à nouveau.

3° *Décomposition du silicotungstate.* — Le silicotungstate de nicotine, ainsi lavé, est introduit dans un petit ballon tubulé à très

long col d'environ 125 cc. ; on y ajoute une quantité suffisante de magnésie, et l'on distille ; afin de favoriser l'entraînement total de la nicotine, on fait passer dans le liquide un courant de vapeur d'eau. Le tube de verre qui amène la vapeur doit être pourvu, dans la partie qui traverse le col du ballon, de deux ou trois renflements destinés à briser la mousse et à empêcher les projections de liquide. Il faut veiller à ce que le mélange en réaction ne se dilue pas par condensation d'eau ; au contraire, il faut le concentrer progressivement et l'amener, à la fin, à ne plus occuper que quelques c. cubes.

Dans ces conditions, la nicotine passe rapidement. Une centaine de cc. d'eau suffisent largement à entraîner 100 à 200 milligr. d'alkaloïde.

4° *Titrage.* — L'alkaloïde est alors dosé volumétriquement ; on emploie SO^3H^2 titré de façon que 1 cc. corresponde à 10 milligr. de nicotine (3gr.024 de SO^3H^2 par litre). Comme indicateur, nous nous servons d'alizarine sulfoconjuguée, qui donne avec la nicotine un virage beaucoup plus net que le tournesol.

L'exactitude de cette méthode de dosage a été établie à l'aide d'expériences exécutées avec du tartrate pur de nicotine ; on retrouve facilement de 98,5 à 100 p.100 de l'alkaloïde contenu dans la prise d'essai, le poids de nicotine variant de 100 à 250 milligr., ainsi que le prouvent les exemples suivants :

	Nicotine introduite.	Nicotine retrouvée.
Exp. I. . .	100 milligr.	99 milligr.
— II . . .	105 —	103 — 5
— III . . .	113 —	113 —
— IV . . .	115 — 9	115 —
— V . . .	144 — 8	143 —
— VI . . .	250 —	249 —

Dans une autre série d'essais, nous avons mélangé des quantités connues de tartrate de nicotine avec des feuilles de frêne ; nous avons dosé l'alkaloïde dans les mélanges, et nous avons obtenu les résultats suivants, qui sont très satisfaisants :

	Nicotine introduite.	Nicotine retrouvée.
Exp. VII . . .	25 milligr.	23 milligr.
— VIII . . .	100 —	99 —
— IX . . .	100 —	98,5 —

Enfin, des expériences suivantes, faites sur des échantillons de

tabac concurremment avec la méthode de Schløesing et la nôtre, ont permis d'établir que notre méthode écarte certaines causes de perte présentées par la méthode de Schløesing.

	Méthode de Schløesing	Méthode au silicotungstate
Exp. XII (scaferlati). . . .	2,105 p.100	2,216 p.100
— XIII (tabac non fermenté)	0,731 —	0,765 —

Lorsque la méthode que nous venons d'exposer a été appliquée par certains chimistes à l'essai des jus de tabac du commerce, elle a provoqué diverses remarques, qu'il importe de mentionner afin de montrer combien il est facile d'éviter toute difficulté et comment la méthode peut être utilement complétée pour vérifier la pureté des produits commerciaux.

On a objecté que, les jus de tabac étant des solutions déjà concentrées de nicotine, il était inutile de passer par la précipitation silicotungstique, et qu'on pouvait procéder d'emblée à l'entraînement en présence de la magnésie.

C'est oublier que les jus de tabacs renferment, à l'état de sels, des quantités d'ammoniaque et de méthylamine qui, passant à la distillation avec la nicotine, fournissent, lors du titrage alcalimétrique, des chiffres supérieurs à ceux que fournirait la nicotine seule. Il est donc indispensable de précipiter préalablement l'alkaloïde par l'acide silicotungstique. A une dilution convenable, cet acide ne précipite ni l'ammoniaque, ni la méthylamine.

Dans le cas, qui ne se rencontre guère dans la pratique, où le taux d'ammoniaque atteindrait un chiffre très élevé, plus de 4 à 5 p.100 par exemple, il se précipiterait un composé cristallin qui est sans doute un silicotungstate double d'ammoniaque et de nicotine ; on évite cet inconvénient en diluant la liqueur à analyser.

Les expériences suivantes montrent qu'en présence de sels ammoniacaux, l'acide silicotungstique permet de séparer quantitativement la nicotine.

SOLUTIONS CONTENANT DANS 25 CC.		
ammoniaque (sous forme de chlorhydrate)	nicotine (sous forme de tartrate)	NICOTINE DOSÉE (méthode pondérale)
0gr.000	0gr.025	0 gr.0249
0 025	0 025	0 0250
0 125	0 025	0 0251
0 500	0 025	0 0250

On a, en deuxième lieu, objecté que la méthode peut conduire à des résultats erronés lorsqu'on se trouve en présence de nicotine falsifiées. On sait, en effet, que, les manufactures de l'Etat n'ayant produit que 12.000 kilogr. de nicotine pure en 1910, et n'en pouvant sans doute obtenir plus de 100.000 kilogr. en 1911, alors que l'agriculture en réclame au moins 300.000 kilogr., on se trouve dans l'obligation de laisser pénétrer en France des jus de tabac étrangers ; certains de ces jus sont additionnés frauduleusement de pyridine ou d'homologues de la pyridine ; or l'acide silicotungstique précipite la pyridine. La méthode n'ayant pas été créée en vue du contrôle de produits industriels, il n'est pas surprenant qu'elle puisse, sur ce point, se trouver en défaut, mais il est facile d'y remédier.

La nicotine possède, comme on sait, un pouvoir rotatoire élevé ; la pyridine, au contraire, ou ceux de ses homologues qu'on pourrait employer, sont inactifs sur la lumière polarisée. En superposant au dosage volumétrique un dosage optique, on décelera aisément l'addition de substances inactives. L'un de nous s'est particulièrement préoccupé d'étudier expérimentalement cette question (1).

Le dosage volumétrique étant fait au moyen de la liqueur sulfurique, comme nous l'avons décrit, on précipite à nouveau, au moyen de l'acide silicotungstique, l'alcaloïde qu'on vient de titrer. Ici la sédimentation ne se fait pas très bien, à cause de la trop grande pureté du milieu. Il est alors avantageux, non seulement d'aciduler par HCl comme d'habitude, mais encore d'ajouter la liqueur d'un électrolyte convenable : 1 à 2 p. 100 de chlorure d'ammonium conviennent particulièrement bien. Le silicotungstate de nicotine est recueilli, lavé, décomposé par la soude diluée ; la solution, renfermant la nicotine libre, est introduite dans une petite ampoule à décantation et agitée avec du chloroforme ; on épuise en 3 fois avec une quantité de chloroforme suffisante pour que la solution chloroformique de nicotine occupe un volume final de 5 ou 10 cc. C'est cette solution chloroformique de nicotine qu'on examine au polarimètre dans un tube de 1 ou de 2 décimètres. Le pouvoir rotatoire spécifique de la nicotine en solution chloroformique, à la température de 20° et à la concentration de 1 à 2 p. 100, est de 161°55. En appliquant la formule connue $p = \frac{a r}{[\alpha]_D t}$, on déduit facilement de la déviation observée a le poids de nicotine.

(1) M. JAVILLIER. SUR l'essai des nicotine commerciales (*Soc. chim.* séance du 12 mai 1911, et *Bull. des sciences pharm.*, mai 1911).

Le poids ainsi trouvé doit coïncider sensiblement avec celui donné par le dosage volumétrique.

On peut combiner également le dosage optique avec un dosage pondéral. Pour cela, au lieu de décomposer le silicotungstate alcaloïdique par la soude, on le décompose par l'ammoniaque à 5 p. 100 (la décomposition est plus lente qu'avec la soude); on épuise cette solution ammoniacale avec le chloroforme pour effectuer, comme précédemment, le dosage polarimétrique; la solution aqueuse renfermant le silicotungstate d'ammonium est, d'autre part, évaporée; le résidu est calciné, et le mélange de $\text{SiO}^2 + \text{WO}^3$ est pesé. Son poids, multiplié par le facteur 0,1439, donne la nicotine correspondante. Le chiffre trouvé doit coïncider avec les deux précédents.

En résumé, la certitude de la pureté du jus de tabac examiné résulte de la coïncidence des chiffres obtenus dans le dosage optique avec les chiffres obtenus dans les dosages volumétrique et pondéral. Lorsqu'on utilise, pour vérifier l'exactitude de la méthode ci-dessus, des solutions de nicotine pure, on constate que les trois procédés de dosage fournissent des chiffres concordants. Avec le jus de tabac, la concordance est un peu moins rigoureuse. Le fait que la nicotine, de beaucoup le plus abondant des alcaloïdes du tabac, n'est cependant pas le seul, explique sans doute suffisamment les petites différences trouvées. Mais les résultats restent néanmoins très satisfaisants.

Intoxication expérimentale par l'acide oxalique; répartition du poison dans les différents organes.

Par MM. SARVONAT et ROUBIER.

(Laboratoire de chimie de la clinique du professeur TEISSIER, de Lyon).

L'intoxication par l'acide oxalique est relativement rare; aussi les données analytiques qui la concernent sont-elles peu nombreuses. La symptomatologie de cette intoxication se traduit en général par deux ordres de symptômes: les uns, locaux, se manifestant par une irritation des voies digestives; les autres, généraux, consistant en cyanose, collapsus cardiaque, parfois coma. A ces accidents s'ajoutent quelquefois des localisations nerveuses (tremblements, secousses, convulsions, etc.). Ces manifestations sont peut-être plus fréquentes dans l'intoxication expérimentale (1).

(1) BONNAMOUR et ROUBIER, *Province médicale*, 24 décembre 1910.

ROBERT et KUSSNER, *Arch. f. patholog. Anat.*, LXXVIII, 1879, p. 109.

CHRISTISON et COINDE, *Edinburgh med. Journal*, 1823, XIX.

KOCH, *Arch. f. exp. Path. Bel.*, XIV.

PAULUS, *Thei Göttingen*, 1897.

Par contre, les données analytiques qui seraient susceptibles d'expliquer ces accidents sont plutôt rares. Nous ne connaissons qu'une analyse déjà ancienne de Bischof (1), qui se rapporte, du reste, à des cas d'intoxication suraiguë. Voici ses résultats les plus typiques, que nous avons calculés p. 100 d'organes, afin de pouvoir les comparer aux nôtres :

	Cas I	Cas II	Cas III
Estomac et contenu.	2,1	1	0,09
Sang	0,46	0,24	} 0,11
Foie	} 2,3	0,039	
Cœur		0,05	
Rein		0	
Rate		0,19	
Cerveau			
Urine			

Nous nous sommes proposé d'étudier la répartition de l'acide oxalique dans les divers organes, et en particulier dans le système nerveux.

Un chien de 18 kilos a reçu des doses croissantes d'oxalate de soude mélangé à ses aliments : 1gr.80 (0gr.10 par kilo) pendant quatre jours ; 2gr.70 pendant quatre autres jours ; 3gr.60 pendant les trois jours suivants ; 7gr.20 pendant trois autres jours, soit, en tout, 50gr.40 en quatorze jours. Les derniers jours, cet animal a présenté de l'abattement, de la diarrhée sanglante assez marquée, du dégoût pour les aliments et, à la fin, il ne prenait certainement pas toute la dose qu'on lui donnait. Au bout de ce temps, le chien a été sacrifié par saignée de l'artère fémorale, et l'organisme a été lavé en injectant de la solution salée physiologique dans la veine fémorale jusqu'à ce que le liquide revienne par l'artère à peine coloré. A l'autopsie, les viscères étaient blancs, pâles, presque complètement exsangues. Nous avons dosé, dans les divers organes, l'acide oxalique par la méthode de Salkowski (*Précis de technique de Morel*) :

Ces chiffres montrent l'intensité avec laquelle l'acide oxalique abandonne le sang pour se fixer sur les tissus. La localisation dans le rein était connue depuis longtemps, et elle s'explique facilement puisque c'est par cette voie que s'élimine le poison. La localisation nerveuse est moins connue, mais elle est intéressante à rapprocher de deux faits cliniques : d'abord la coexistence fréquente de l'oxalurie et du nervosisme chez les jeunes sujets, sans qu'on puisse préciser lequel de ces deux phénomènes est la cause de l'autre, et, d'autre part, la présence, dans

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 1883, XVI, p. 1350.

certains cas d'intoxication, de symptômes nerveux dont nous ferons ailleurs l'étude clinique et expérimentale.

ORGANES	POIDS en grammes	ACIDE OXALIQUE	
		Poids en millig	p. 100 d'organe
Sang	52	0,93	0,017
Fragment de foie . . .	185	18,41	0,098
Deux poumons.	163	17,39	0,106
Deux reins.	145	32,92	0,225
Fragments de nerfs . .	12	3	0,250
Cerveau	84	22,69	0,270

Détermination du degré réel des spiritueux sans distillation,

Par M. BOUIS,

Chimiste principal au Laboratoire central
du service de la répression des fraudes. (1)

Dans une note parue dans les *Annales de chimie analytique* du 15 avril 1914, M. C. Ordonneau donne une formule permettant de calculer le titre alcoolique réel des eaux-de-vie sucrées, sans distillation, connaissant le degré apparent et la quantité de sucre renfermée dans l'eau-de-vie.

Soit :

- d'* la densité de l'alcool réel ;
- a'* la densité de l'alcool apparent ;
- c* le sucre en grammes par litre.

On a :

$$d' = a' - 0,367 c.$$

On passe du degré apparent (*a*) à la densité de l'alcool apparent (*a'*) et inversement de la densité de l'alcool réel (*d*) au titre alcoolique réel (*d'*) au moyen des tables publiées par le Bureau des poids et mesures, tables qu'on trouve dans la plupart des ouvrages traitant de l'analyse des alcools.

(1) *Annales des falsifications* de mai 1911.

La quantité d'alcool ainsi masquée à l'alcoomètre par le sucre ou l'extrait prend le nom d'*obscuration*.

M. C. Ordonneau fait remarquer à ce sujet que la formule donnée par M. Blarez dans le même but (formule indiquée dans la méthode officielle d'analyse des spiritueux), outre son manque de simplicité, présente le grave défaut d'être inexacte pour les mélanges contenant de fortes doses de sucre, et il s'étonne même de voir figurer cette formule dans les procédés officiels d'analyse des eaux-de-vie.

Il nous a paru utile, dans la présente note, tout en rendant justice à l'exactitude de la méthode de M. C. Ordonneau et à son utilité dans certains cas particuliers, de mettre les choses mieux au point, en montrant que la formule de M. Blarez répond parfaitement au but qui lui est assigné dans la méthode officielle d'analyse des alcools.

Rappelons ici la formule de M. Blarez :

Soit :

A le degré réel d'une eau-de-vie;

α son degré apparent ;

E l'extrait en grammes par litre.

Où a :

$$A = \alpha + E \alpha.$$

α étant un coefficient variable avec le titre quelconque apparent de l'eau-de-vie. Dans la pratique, le tableau des valeurs de α se réduit à une dizaine de nombres correspondant aux variations de α de 10 en 10 degrés.

C'est probablement en cette variabilité des valeurs de α que réside le manque de simplicité reproché à cette méthode par M. Ordonneau. En fait, la majorité des eaux-de-vie de consommation titrant entre 30° et 60°, les coefficients employés pratiquement se réduisent à 3 ou 4 au maximum. L'exactitude de la formule de M. Ordonneau n'est pas à discuter, car elle est basée sur des lois physiques, mais elle ne peut s'appliquer, ou du moins ne garde toute sa rigueur que dans le cas de spiritueux dont l'extrait est constitué par du saccharose pur.

Or, il ne faut pas oublier que l'extrait des eaux-de-vie est constitué, dans la majorité des cas, par un mélange complexe de sucre, de caramel, de tannin, d'extraits végétaux divers, de glycérine, etc.

A ce point de vue, la formule empirique de M. Blarez, vraisemblablement basée sur un grand nombre d'expériences faites sur les divers types d'eaux-de-vie commerciales, se trouve, par ce fait même, convenir mieux que la formule de M. Ordonneau à

la détermination du degré réel des eaux-de-vie proprement dites. Son application, dans ce cas, nous a du reste toujours donné toute satisfaction.

Elle ne peut, en effet, comme le fait remarquer M. Ordonneau, s'appliquer aux mélanges alcooliques contenant de fortes proportions de sucre, mais nous venons d'expliquer que tel n'est pas son but, cette formule ayant été établie uniquement pour les eaux-de-vie proprement dites, dont l'extrait ne varie en général que de 5 à 20 gr. au litre, teneurs pour lesquelles M. Ordonneau admet du reste son exactitude.

Pour les liqueurs dans lesquelles l'extrait est constitué en majeure partie par du saccharose, la formule de M. Ordonneau devra être appliquée si l'on veut déterminer l'obscuration sans distillation, ou bien vérifier le degré réel après distillation.

A ce point de vue, il serait utile de la voir figurer dans la méthode officielle d'analyse des spiritueux à côté de celle de M. Blarez, en indiquant qu'elle devra être appliquée toutes les fois qu'on se trouve en présence d'un spiritueux riche en saccharose et dont l'extrait est presque uniquement constitué par ce saccharose.

Dans la plupart des cas, ces deux formules ne doivent servir que pour vérifier le degré réel, car il n'y a qu'une seule méthode pour le déterminer avec exactitude : c'est le procédé par distillation.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction très sensible de l'acide formique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1911). — M. Commanducci a montré (1) que l'acide formique donne à froid, en présence d'une solution de bisulfite de soude, une coloration jaune clair; à chaud, la coloration est jaune-rougeâtre, et il a proposé d'utiliser cette réaction pour rechercher l'acide formique dans le formol, l'alcool méthylique et l'acide acétique.

M. Denigès a étudié le mécanisme de cette réaction, qui est due à la production d'acide hydrosulfureux prenant naissance par réduction du bisulfite de soude sous l'influence de l'acide formique. En effet, de même que les solutions d'hydrosulfite ou d'acide hydrosulfureux, le liquide obtenu en traitant l'acide formique

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 326.

par le bisulfite de soude transforme instantanément l'oxyhématine alcaline en hémochromogène, décolore le bleu de méthylène et le sulfate d'indigo et donne à chaud, avec le sulfate de cuivre, de l'hydrure cuivreux et du cuivre colloïdal.

M. Denigès a eu l'idée d'utiliser cette propriété décolorante pour donner à la réaction de M. Commanducci une plus grande sensibilité. Le bleu de méthylène est la matière colorante à laquelle il a donné la préférence. Il prend, par exemple, 50 cc. de solution d'acide formique au centième, qu'il additionne de 5 gouttes d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 1 p. 5000; il fait bouillir, et il ajoute immédiatement 5 gouttes d'une solution de bisulfite de soude à 36°-40° Baumé; il agite, et l'on voit le liquide bleu se décolorer; cette décoloration est d'autant plus rapide que le liquide essayé est plus riche en acide formique.

On peut ainsi déceler jusqu'à 1 milligr. d'acide formique par cc. de solution; on peut pousser encore plus loin la sensibilité en prenant dans un tube 5 cc. du liquide à essayer; on prend dans un autre tube 5 cc. d'eau distillée; dans chacun des deux tubes, on ajoute 5 gouttes de solution de bleu de méthylène à 1 p. 5000; on porte les deux tubes dans un bain-marie d'eau bouillante; au bout de 2 à 3 minutes, on ajoute dans chacun des deux tubes 5 gouttes de bisulfite de soude, et l'on reporte les tubes dans le bain-marie; au bout de 20 à 30 secondes, on les examine; si la décoloration est égale, on peut conclure à l'absence de l'acide formique dans le liquide essayé; si, au contraire, le liquide essayé renfermait seulement 0 gr. 20 d'acide formique par litre, il est seul à se décolorer.

Il est bien entendu que, si la solution formique était alcaline, il faudrait l'acidifier avec HCl ou SO_2H^2 au dixième.

Le bisulfite de soude seul, au bout d'un temps plus ou moins long, décolore les solutions diluées de bleu de méthylène, mais la décoloration qui se produit se fait suivant un mode spécial qui rend le leucodérivé irréversible sous l'influence de l'oxygène de l'air; il n'en est pas de même lorsque la décoloration est obtenue avec l'acide hydrosulfureux comme celui qui provient de la réduction du bisulfite de soude par l'acide formique; dans ce cas, le leucodérivé formé reprend la coloration bleue primitive par agitation avec une certaine quantité d'air.

Dosage du phosphore total dans le lait. — MM. BOR-DAS et TOUPLAIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 mars 1911). — Le phosphore existe dans le lait sous la forme organique, à l'état de lécithines, de nucléines, etc., et sous la forme minérale, à l'état de phosphate de chaux.

Au point de vue physiologique, il est intéressant de pouvoir différencier et doser exactement le phosphore organique et le phosphore minéral.

Il semblerait que le dosage du phosphore blanc minéral puisse être effectué directement sur les cendres du lait, mais cette manière d'opérer n'est pas exacte, attendu que l'acide phosphorique contenu dans les cendres représente la totalité du phosphore du lait, c'est-à-dire le phosphore organique et le phosphore minéral.

Pour le démontrer, MM. Bordas et Touplain ont dosé l'acide phosphorique : 1° sur les cendres du lait obtenues au rouge sombre; 2° dans le lactosérum séparé après coagulation du lait par l'acide trichloracétique; 3° sur le coagulum séparé du sérum précédent.

Le dosage de l'acide phosphorique dans le lactosérum a été fait sur les cendres provenant de la calcination de l'extrait sec de ce liquide: il représente l'acide phosphorique minéral. Pour le dosage du phosphore organique contenu dans le coagulum (beurre-caséine), MM. Bordas et Touplain ont employé la méthode qui consiste à oxyder préalablement les matières organiques par l'acide nitrique et le permanganate de potasse.

Voici les résultats obtenus :

Sur les cendres totales.	4 gr.663	de P ² O ⁵	par litre de lait.		
Dans le lactosérum	1	279	—	—	
Dans le coagulum	0	319	—	—	

Si l'on ajoute les quantités de P²O⁵ trouvées dans le lactosérum et dans le coagulum (1,279 + 0,319), on arrive à 1 gr.598, soit une différence presque nulle si l'on compare avec le nombre 1 gr. 663 trouvé dans l'analyse des cendres totales.

Ces résultats ont été confirmés par un grand nombre d'essais, et en prenant des laits renfermant des quantités élevées de phosphore, tels que celui fourni par une vache venant de vèler, lequel contenait 3 gr.39 de P²O⁵ total par litre.

MM. Bordas et Touplain ont, en outre, contrôlé les résultats obtenus par eux en comparant le dosage de l'acide phosphorique fait sur les cendres avec celui fait directement sur le lait après oxydation préalable des matières organiques; dans les deux cas, les résultats obtenus ont été identiques.

En définitive, pour le lait, lorsqu'on fait les cendres, on ne provoque aucune disparition du phosphore par l'action du charbon sur les phosphates, et la matière grasse n'entraîne aucune partie du phosphore à l'état de combinaison volatile. On possède donc un moyen simple de doser le phosphore total du lait, qui se retrouve tout entier dans les cendres.

Quelques réactions de l'acide quinique. — M. RENÉ GUYOT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1911). — L'acide quinique étant actuellement usité en thérapeutique, il est intéressant de le caractériser par certaines réactions.

Ce corps, de poids moléculaire égal à 192, a une saveur aci-

dulée rappelant celle de l'acide citrique ; sa solution aqueuse se couvre rapidement de mucorinées qui font subir à l'acide quinique la fermentation protocataléctique.

Comme réaction caractéristique, M. Guyot prend dans un tube 2 cc. d'une solution d'acide quinique N/40 ; il ajoute 25 cc. de SO^2H^2 pur et 1 goutte de solution sulfurique de résorcine ; à froid il ne se produit aucune réaction apparente, mais à chaud il se forme une fluorescence verte, persistant assez longtemps ; au spectroscope, on observe une bande d'absorption dans le vert.

Cette réaction peut être inversée et servir à déceler la résorcine. Parmi les diphénoles, l'hydroquinone ne la présente pas. Ce n'est pourtant pas une réaction propre à la résorcine, puisque les naphthols α et β la donnent dans les mêmes conditions et avec le même spectre.

SO^2H^2 donne à chaud, avec une solution d'acide quinique, une coloration verte, mais sans fluorescence ; si l'on projette dans le mélange une parcelle de naphthol β , il se développe une teinte rose passant au rouge vif, se détachant sur le fond vert. C'est là une double coloration ; si l'on chauffe, la fluorescence apparaît.

M. Guyot a essayé la même réaction avec les phénols (acide phénique, pyrogallol, etc.), et avec les alcaloïdes à fonctions phénoliques (codéine et morphine) ; la coloration rouge se produit, mais on n'observe pas de fluorescence.

En traitant l'acide quinique par la chaux, portant le mélange à une température assez élevée et ajoutant AzO^3H , on perçoit l'odeur de la nitrobenzine (essence de mirbane).

Par distillation sèche de l'acide quinique, on obtient l'hydroquinone ; cette dernière se produit aussi en chauffant une solution aqueuse de cet acide avec l'oxyde puce de plomb. On caractérise l'hydroquinone par la coloration rouge obtenue avec SO^2H^2 à chaud.

Avec la soude et l'alcool, on obtient une coloration verdâtre.

Avec un mélange de SO^2H^2 et de formol, on observe une coloration brun clair.

Avec une solution sulfurique d'acide tungstique, il se produit une coloration violet-améthyste.

Avec le perchlorure de fer, il se produit une coloration verte, due à la formation de quinhydrone.

Si l'on voulait doser l'acide quinique, on se souviendrait qu'il est monobasique, et l'on ferait le titrage comme pour les acides forts en présence du tournesol ou de la phénolphthaléine comme indicateur. M. Guyot préfère la phénolphthaléine et emploie une solution alcaline très diluée N/10000.

Les échantillons que M. Guyot a eus à analyser étaient purs.

Procédé permettant de séparer l'urobiline d'avec son chromogène. — M. GRIMBERT (*Société de pharmacie de*

Paris, séance du 1^{er} mars 1911). — L'urine fraîchement émise ne renferme jamais d'urobiline; celle-ci ne s'y trouve que par oxydation d'un chromogène spécial, que l'urine renferme généralement et auquel on a donné le nom d'*urobilinogène*. Ce chromogène est très soluble dans le chloroforme, ce qui justifie l'emploi de ce dissolvant pour la recherche de l'urobiline. Le procédé le plus employé consiste à agiter l'urine avec du chloroforme; on dissout ainsi l'urobilinogène, qu'on transforme en urobiline à l'aide d'un oxydant approprié; on caractérise alors l'urobiline par la fluorescence verte qui apparaît dans la solution chloroformique au contact d'une solution alcoolique d'acétate de zinc.

On peut encore déceler l'urobilinogène en chauffant légèrement la solution chloroformique avec une solution alcoolique de para-diméthylamidobenzaldéhyde à 2 p. 100, additionnée de son volume d'HCl (*réactif d'Ehrlich*). Si l'on verse 3 ou 4 gouttes de ce réactif dans 1 cc. environ de liqueur chloroformique, et si l'on ajoute 1 cc. d'alcool à 95° pour obtenir une solution homogène, le chloroforme se colore en rouge-pourpre s'il contenait du chromogène. Dans les mêmes conditions, l'urobiline ne donne aucune coloration.

Cette réaction se produit aussi avec l'indol; elle est néanmoins commode pour suivre le sort de l'urobilinogène dans l'urine.

Ce n'est qu'exceptionnellement qu'on trouve de l'urobiline libre dans l'urine; le plus souvent, lorsqu'il s'en est formé une certaine quantité sous l'influence d'une oxydation du chromogène, cette urobiline rencontre dans l'urine elle-même des substances, probablement de nature alcaline, avec lesquelles elle forme une combinaison insoluble dans le chloroforme; de sorte que, le plus fréquemment, un simple traitement au chloroforme permet d'obtenir le chromogène seul, tandis que l'urobiline reste dans l'urine à l'état de combinaison; mais si l'on acidule préalablement l'urine, comme l'indiquent la plupart des procédés de recherche de l'urobiline, celle-ci est libérée de sa combinaison alcaline et se dissout dans le chloroforme, en même temps que le chromogène non oxydé.

On peut cependant séparer l'urobiline de son chromogène en procédant de la manière suivante: on agite une solution chloroformique de chromogène avec une solution aqueuse de phosphate disodique bien neutre à la phénolphthaléine; la solution de chromogène ne cède rien à la solution aqueuse, tandis que, dans les mêmes conditions, l'urobiline passe dans la solution aqueuse.

Par contre, si l'on emploie une solution de soude très diluée ou bien si l'on ajoute quelques gouttes de solution de soude au dixième à la solution de phosphate disodique, le chromogène passe entièrement dans la solution alcaline. Si l'on acidifie ensuite cette solution par un acide non oxydant par lui-même, l'acide phosphorique par exemple, et si l'on agite avec du chloroforme,

le chromogène inaltéré repasse en solution chloroformique avec toutes ses propriétés.

Voici comment on peut opérer cette séparation : on épuise l'urine par le chloroforme ; on filtre la liqueur chloroformique sur un tampon de coton bien sec ; on ajoute à cette liqueur filtrée goutte à goutte une solution alcoolique d'acétate de zinc au millième, jusqu'à ce que le trouble qui se produit ait disparu ; l'apparition d'une fluorescence verte indique la présence de l'urobiline ; dans ce cas, le chloroforme est agité avec quelques cc. d'une solution bien neutre de phosphate disodique, qui s'empare de l'urobiline ; le chloroforme décanté ne donne plus de fluorescence avec l'acétate de zinc, mais celle-ci apparaît dès qu'on ajoute au mélange une trace d'iode, qui oxyde le chromogène, si l'urine en contient.

Il résulte de ces observations que l'urobilinogène est moins sensible que l'urobiline elle-même à l'action des alcalis et qu'on peut le retrouver dans un milieu où l'urobiline n'existe qu'à l'état de combinaison, par exemple dans les urines neutres ou même alcalines, tant que cette alcalinité ne dépasse pas celle des phosphates bimétalliques.

Lorsque l'alcalinité devient sensible à la phénolphthaléine, le chromogène entre à son tour en combinaison et n'est plus enlevé par le chloroforme, mais on peut le libérer en acidifiant le milieu par l'acide phosphorique.

Nouvelle falsification du lait par addition de graisse de coco (*Annales des falsifications* de janvier 1911).

On vient de signaler en Belgique une falsification du lait, qui consiste à remplacer une partie du beurre par la graisse de coco ; pour effectuer ce mélange, on se sert d'un appareil spécial, qui pulvérise sous pression en gouttelettes microscopiques le lait écrémé additionné de graisse de coco maintenue au-dessus de son point de fusion. Cette opération a reçu le nom d'*homogénéisation*.

Une administration charitable avait mis en adjudication la fourniture du lait destiné à des nourrissons, et elle exigeait un minimum d'extrait sec de 12 p. 100, comprenant les proportions minima suivantes des éléments du lait :

Beurre	3,20	p. 100
Lactose	3,50	—
Matières azotées	3,40	—
Matières minérales	0,75	—

Un échantillon du lait fourni par l'adjudicataire, analysé par M. Ledent, donna les résultats suivants :

Extrait sec	9,878	p. 100
Matière grasse	3,70	—
Lactose	3,50	—
Matières azotées	1,08	—
Matières minérales	0,50	—

Frappé de l'anormalité de cette composition, il eut l'idée de faire porter son examen sur la matière grasse ; il en fit l'extraction par l'éther, puis il fit des recherches qui lui donnèrent les résultats suivants :

Indice d'acides volatils solubles	23,98
— de réfraction à 40°.	41,5
— de Crismer	46
— acétique	36

La distillation des acides volatils solubles avait entraîné beaucoup d'acides volatils insolubles (caractéristiques du coco).

Lorsque l'indice d'acides volatils d'un beurre pur est de 23 ou 24, l'indice de réfraction est au moins de 43, et la diminution de cet indice indique l'addition de beurre de coco. Les indices de Crismer et acétique ne correspondaient pas davantage à ce qu'ils auraient dû être si le beurre avait été pur. La matière grasse du lait analysé devait donc contenir 50 p. 100 de graisse de coco.

Le marchand avait d'abord écrémé son lait à moitié, ou mieux il avait mélangé par moitié du lait pur avec du lait complètement écrémé dont la matière grasse avait été remplacée par la graisse de coco. Il fut poursuivi et, pour se défendre, il produisit des bulletins d'analyses constatant que son lait était pur. Il est évident que le chimiste qui avait fait l'analyse s'était borné à faire les essais ordinaires, sans se préoccuper de la composition de la matière grasse ; néanmoins, le Tribunal ordonna une contre-expertise, qui confirma les résultats obtenus par M. Ledent.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'acide arsénique en présence de l'acide phosphorique. — M. G. MADERNA (*Atti. R. Accad. dei Lincei*, 1910, p. 68). — Une petite quantité de la solution contenant les sels alcalins des deux acides est rendue faiblement acide par l'acide acétique, puis traitée par 10 à 15 cc. d'une solution concentrée de nitrate d'ammonium, chauffée jusqu'à commencement d'ébullition, puis additionnée d'environ 1 gr. de molybdate d'ammonium solide ; après dissolution de ce dernier, on fait bouillir pendant une minute et demie. La présence de l'acide arsénique se révèle par la formation d'un précipité blanc d'arsénio-molybdate ; 0 gr. 002 d'acide arsénique peuvent être ainsi décelés en présence de grandes quantités d'acide phosphorique.

Les sels de calcium, de strontium, de magnésium rendent la réaction moins sensible, mais ne l'empêchent pas de se produire.

P. T.

Séparation de la chaux d'avec la magnésie. — M. E. MURMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 688). — Dans la pratique courante, on sépare la chaux de la magnésie à l'aide de l'acide oxalique en solution alcaline ou acétique; l'exactitude de cette méthode laisse à désirer, car la chaux pesée contient de la magnésie et la magnésie contient de la chaux.

D'après Murmann, la séparation complète de ces deux corps n'est possible que dans l'alcool à 90°, en y ajoutant juste autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour se combiner avec la chaux.

A. B.

Dosage électrolytique du zinc dans les minerais. — M. G. KEMMERER (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1910, p. 375 et *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1208). — De la solution de 0 gr. 5 de minerai, le zinc est séparé sous forme de sulfure; ce dernier est lavé à l'eau chaude, dissous sur le filtre par HCl dilué et chaud; on ajoute 2 cc. de SO_4H^2 à la solution, et l'on évapore jusqu'à élimination presque complète de SO_4H^2 ; on fait passer le sulfate de zinc dans un vase cylindrique de 150 cc.; on dilue à 100 cc.; on ajoute 20 à 25 gr. de soude caustique, puis le liquide est électrolysé, en employant une cathode en toile de nickel de 160 centimètres carrés de surface et une anode rotative tournant à 600 tours à la minute; on fait passer pendant 15 minutes un courant de 6 ampères et 4,4 volts; on enlève la cathode sans interrompre le courant, et on la plonge dans l'eau, puis on la sèche à l'alcool absolu et à l'éther.

Les résultats obtenus sont très exacts.

P. T.

Mésothorium, nouveau métal radioactif. — Le professeur Hahn, de l'université de Berlin, a découvert dans les résidus des manchons à gaz un nouveau corps auquel il a donné le nom de *mésothorium*; le bromure de ce nouveau métal est doué de propriétés radioactives plus énergiques que celles du radium. L'Allemagne produit, paraît-il, annuellement 10 gr. de bromure de mésothorium, chiffre égal à celui de la production mondiale du radium.

Analyse de la glycérine brute; mode opératoire fixé par le Comité international d'unification des méthodes de dosage de la glycérine. — M. W. GRU-NEWALD (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 865). — On connaît les divergences auxquelles donnent lieu les analyses de glycérine effectuées par des laboratoires différents. Il s'est constitué en 1910, dans divers pays, des Commissions pour l'étude d'un procédé de dosage de la glycérine. La Commission anglaise a pris l'initiative de constituer un Comité international. Le dit Comité,

auquel s'était joint un représentant de la convention française de la glycérine, a élaboré, du 25 au 27 novembre 1910, à Londres, une méthode qui a été admise par tous les participants comme la seule à employer pour les transactions.

Echantillonnage de la glycérine brute. — Particularités à noter : échantillonner aussitôt que possible après le remplissage des fûts, afin que le prélèvement comprenne les matières en suspension ; si le dépôt s'est déjà effectué, on fait le prélèvement à l'aide d'une canne tubulaire portant, sur toute sa hauteur, des orifices qu'on peut masquer et démasquer en tournant un volet intérieur qui est commandé par une poignée et qu'on ouvre dans le fût.

1. *Dosage de l'alcali caustique libre.* — 20 gr. de glycérine sont pesés dans un ballon jaugé de 100 cc. et dilués avec 50 cc. d'eau distillée fraîchement bouillie ; on ajoute un excès de solution de chlorure de baryum neutre et 1 cc. de solution de phénolphaléine ; on jauge ; après dépôt du précipité, on prend 50 cc. du liquide limpide, et l'on titre avec l'acide normal ; on calcule en Na^2O p. 100.

2. *Dosage des cendres et de l'alcali total.* — 2 à 5 gr. de glycérine sont pesés dans une capsule en platine ; on vaporise la glycérine sur une flamme éclairante (bec d'Argand) à basse température ; il ne faut pas trop chauffer pour éviter la formation de sulfure et la volatilisation des alcalis. Lorsque la carbonisation est assez avancée pour qu'il n'y ait plus de substance organique colorant l'eau, on extrait par l'eau distillée chaude ; on filtre et on lave ; on calcine l'insoluble et le filtre dans la même capsule, puis on y concentre le filtrat et les eaux de lavage ; on calcine avec précaution pour ne pas avoir de fusion. Le résidu est pesé et dissous, soit à froid en présence du méthylorange, soit à l'ébullition en présence du tournesol.

3. *Dosage de l'alcali à l'état de carbonate.* — 10 gr. de glycérine sont dilués avec 50 cc. d'eau et additionnés d'assez d'acide normal pour neutraliser l'alcali total trouvé en 2. On fait bouillir pendant 15 à 20 minutes au réfrigérant à reflux ; on lave le tube réfrigérant à l'eau distillée bouillie, et l'on titre en retour en présence de la phénolphaléine ; on calcule en Na^2O ; on retranche le chiffre trouvé en 1 ; la différence correspond aux carbonates.

4. *Alcali combiné aux substances organiques.* — Différence entre l'alcali total (dosage 2) et la somme de l'alcali libre et carbonaté (1 + 3).

5. *Dosage de l'acidité.* — 10 gr. de glycérine, dilués avec 50 cc. d'eau distillée bouillie, sont titrés par la soude normale en présence de la phénolphaléine. On exprime le résultat en indiquant la quantité de Na^2O nécessaire pour neutraliser 100 gr. de glycérine.

6. *Dosage du résidu total à 160°.* — Pour éviter des pertes de matières organiques, on alcalinise légèrement la glycérine brute

par le carbonate de soude; il ne faut cependant pas dépasser une alcalinité de 0,2 p. 100 de Na_2O .

10 gr. de l'échantillon sont pesés dans une fiole de 100 cc. et dilués avec un peu d'eau; on ajoute l'acide ou le carbonate de soude nécessaire pour avoir l'alcalinité convenable; on complète 100 cc.; on prend 10 cc., qu'on verse dans une coupe tarée de Petri à fond plat, de 60 millim. de diamètre sur 12 millim. de profondeur. Avec des glycérides très impures, il faut diminuer la prise d'essai, de manière à n'avoir pas plus de 30 à 40 milligr. de résidu à peser.

On chauffe au bain-marie afin de chasser la plus grande partie de l'eau; on continue à chauffer à l'étuve sèche, de manière à réaliser 160° porte fermée et 130° à 140° porte mi-ouverte. La plus grande partie de la glycéride doit être vaporisée à cette température. Lorsqu'il ne se dégage plus que peu de vapeurs, on laisse refroidir; on ajoute 0 cc.5 à 1 cc. d'eau, et l'on redissout à peu près totalement le résidu en imprimant à la capsule un mouvement de rotation; on chauffe de nouveau au bain-marie ou au-dessus de l'étuve, afin de chasser l'eau et de rendre le résidu tel qu'il ne décrépite pas à 160° (il faut 2 à 3 heures pour avoir ce résultat); à partir de ce moment, les temps doivent être rigoureusement observés; on place la capsule à l'étuve sèche (température 160°) pendant 1 heure; on laisse refroidir; on traite par l'eau comme précédemment, et l'on évapore à nouveau; on dessèche encore une fois pendant 1 heure et on laisse refroidir dans un exsiccateur sur SO_2H^2 avant de peser; on renouvelle le traitement à l'eau jusqu'à perte constante de 1 milligr. à 1 milligr.5 par heure.

Pour les glycérides acides, on a dû ajouter un alcali; 1 cc. d'alcali normal correspond à une augmentation de poids de 0 gr.022. Pour les glycérides alcalines, on ajoute de l'acide; on soustrait la quantité correspondant à la transformation de NaOH ou Na_2CO_3 en NaCl .

On doit conserver le résidu à 160° pour le dosage des impuretés fixes acétylisables.

7. *Résidu organique.* — Ce résidu est la différence entre le résidu total à 160° et les cendres; on doit tenir compte de ce que, par la calcination, les sels alcalins des acides organiques sont transformés en carbonates et que CO_2 formé n'est pas contenu dans le résidu organique.

8. *Humidité.* — Le dosage de l'humidité repose sur ce fait que la glycéride perd totalement son eau par un long séjour sur SO_2H^2 ou P_2O_5 dans le vide. 2 à 3 gr. d'amiante très volumineuse, purifiée par les acides et lavée, puis desséchée à l'étuve, sont placés dans un verre de 15 cc.; le tout est maintenu jusqu'à poids constant sur SO_2H^2 sous une pression de 1 à 2 millim. de mercure; on y égoutte 1 gr. à 1 gr.5 de glycéride, de façon à la faire

absorber totalement par l'amianté ; on pèse pour fixer la prise d'essai, et on laisse jusqu'à poids constant dans un exsiccateur, sous une pression de f à 2 millim. à 15° ; on obtient le résultat en 48 heures ; il faut renouveler souvent SO²H².

Dosage de la glycérine par acétylisation. — Les Commissions américaine, anglaise, allemande et française se sont mises d'accord sur la méthode suivante, qu'on emploiera dans les cas où la teneur en glycérine devrait être déterminée par un seul procédé. Pour les glycérines pures, les résultats sont identiques à ceux du procédé au bichromate de potasse. La méthode n'est cependant applicable que si la glycérine ne contient pas plus de 50 p. 100 d'eau.

Réactifs nécessaires. — a) Anhydrique acétique pur. Un bon produit ne doit pas, après éthérification dans un essai à blanc, exiger plus de 0 cc.1 à 0 cc.2 de liqueur sodique normale. Après addition d'acétate de sodium et ébullition d'une heure au réfrigérant à reflux, il ne doit y avoir qu'une faible coloration.

b) Acétate de sodium pur, déshydraté, calciné. Le sel commercial est fondu dans une capsule de quartz, de nickel ou de platine en évitant la carbonisation ; on pulvérise rapidement, et l'on conserve dans une fiole bouchée sous un exsiccateur.

c) Liqueur de soude caustique, à peu près normale, exempte de carbonates. Cette liqueur est obtenue par dissolution d'hydroxyde de sodium chimiquement pur dans l'eau bouillie et filtration sur amianté ou papier.

d) Liqueur normale de soude exactement normale. Cette liqueur est préparée comme ci-dessus et soigneusement titrée ; on doit rejeter les solutions dont le titre s'abaisse après ébullition.

e) Liqueur acide normale.

f) Liqueur de phénolphtaléine ; On dissout 0 gr.50 de phtaléine du phénol dans 100 gr. d'alcool ; on neutralise après dissolution.

Analyse. — On pèse rapidement 1 gr.25 à 1 gr.5 de glycérine brute dans un ballon à fond rond et à col étroit de 120 cc. environ, bien nettoyé et desséché ; on ajoute 3 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis 7 cc.5 d'anhydride acétique, et l'on relie à un réfrigérant à reflux. Pour la commodité des opérations, le tube de celui-ci ne doit pas avoir plus de 50 centim. de longueur et 9 à 10 millim. de diamètre. La connexion se fait par rodage ou au moyen d'un bouchon de caoutchouc purifié par un traitement à l'anhydride acétique chaud ; le contenu du ballon est maintenu pendant une heure environ à une douce ébullition, en ayant soin que les sels ne se dessèchent pas sur les parois du ballon ; on laisse refroidir un peu, et l'on ajoute par le réfrigérant 50 cc. d'eau distillée bouillie à 80° environ, en veillant à ce que la fiole ne se sépare pas du réfrigérant ; il ne faut pas négliger de laisser refroidir pour éviter le dégagement brusque de vapeur lors de l'addition d'eau. On gagne du temps en ajoutant cette

eau avant la prise en masse du mélange ; cependant il n'y a pas d'inconvénient à remettre la suite du dosage au lendemain. Le contenu du ballon doit être maintenu jusqu'à dissolution à une température ne dépassant pas 80 degrés ; il reste souvent quelques flocons foncés provenant des impuretés organiques de la glycérine ; on refroidit sans retirer le réfrigérant ; après refroidissement, on lave le tube ascendant, et l'on sépare le réfrigérant en le lavant, pour éviter toute perte ; on filtre sur du papier lavé à l'acide dans une fiole de 1 litre en verre d'éna ; on lave à fond avec de l'eau froide exempte de CO_2 , et l'on ajoute 2 cc. de solution de phénolphtaléine (*f*) et quantité suffisante de la liqueur de soude (*c*) ou (*d*) pour avoir une coloration faiblement rouge-jaunâtre ; on rince les parois à l'eau exempte de CO_2 , afin d'être assuré qu'il n'y a pas de liqueur alcaline non dissoute ; on ajoute, avec une burette, 50 cc. ou davantage de liqueur sodique normale (*d*), en notant exactement le volume employé ; on fait bouillir doucement pendant 15 minutes, en reliant le ballon à un long tube de verre ; on refroidit aussi vite que possible, et l'on titre l'excès de liqueur sodique par l'acide normal (*e*) jusqu'à coloration identique à celle à laquelle on s'est arrêté précédemment et sans ajouter d'indicateur.

D'après la quantité de soude normale consommée, on calcule la teneur en glycérine, après réfraction de la valeur trouvée dans l'essai à blanc décrit ci-après. 1 cc. de $\text{NaOH N}/1 = 0\text{gr.}03069$ de glycérine.

Le coefficient de dilatation des solutions normales est d'environ 0,00033 par cc. et par degré ; la correction est appliquée s'il y a lieu.

Essai à blanc. — Comme l'anhydride acétique et l'acétate de sodium peuvent contenir des impuretés capables d'influencer le résultat, il est nécessaire de faire un essai à blanc sur les mêmes quantités que celles qui ont été employées dans l'analyse. Après neutralisation de l'acide acétique, on n'ajoute que 5 cc. de liqueur normale de soude, ce qui correspond à l'excès d'alcali qu'on a généralement après saponification de la triacétine dans le dosage proprement dit.

Détermination de la valeur en glycérine des impuretés acétylisables. — Le résidu à 160° est redissous dans 1 à 2 cc. d'eau ; on transvase dans une fiole à acétylisation, et l'on fait évaporer l'eau ; on ajoute de l'acétate de sodium, et l'on opère exactement comme pour le dosage de la glycérine. On calcule en glycérine.

Analyse de l'anhydrique acétique. — Dans une fiole bouchée et tarée, contenant 10 à 20 cc. d'eau, on ajoute 2 cc. d'anhydride acétique ; on bouche et l'on pèse ; on laisse reposer pendant quelques heures en agitant plusieurs fois jusqu'à ce que l'anhydride soit hydrolysé ; on dilue à 200 cc., et l'on titre par la lessive nor-

male en présence de la phénolphtaléine ; on obtient l'acidité totale en acide acétique libre et l'acide formé par l'anhydride ; dans un tube à pesées bouché, qui contient un poids connu d'aniline fraîchement distillée (environ 10 à 20 cc.), on ajoute 2 cc. d'anhydride. Le tout est vigoureusement agité, refroidi et pesé ; on dissout dans environ 200 cc. d'eau froide, et l'on titre comme ci-dessus ; on obtient ainsi l'acide libre plus la moitié de l'acide correspondant à l'anhydride (l'autre moitié est consommée par la formation d'acétate d'aniline). 1 cc. de liqueur sodique = 0,051 d'anhydride acétique.

Procédé au bichromate de potassium pour le dosage de la glycérine. — Réactifs : a) Solution de bichromate de potassium. On prend 7 gr. 4564 de bichromate de potassium pur, pulvérisé, desséché à 110-120° dans l'air exempt de poussières et de vapeurs organiques, qu'on dissout dans l'eau distillée, et l'on complète 1 litre à 15°5.

b) Sulfate de fer ammoniacal. On dissout 3 gr. 7282 du bichromate (a) dans 50 cc. d'eau, et l'on ajoute 50 cc. d'acide sulfurique à 50 p. 100 en volume. A la solution froide diluée, on ajoute un excès de sulfate de fer ammoniacal, et l'on titre en retour avec le bichromate dilué. On calcule la valeur du sel ferreux en bichromate.

c) Carbonate d'argent. On le prépare pour chaque essai avec 140 cc. de solution de sulfate d'argent à 0,5 p. 100, qu'on précipite avec 4 cc. de solution normale de Na^2CO^3 ; il est préférable d'employer un peu moins que la quantité théorique de Na^2CO^3 , car un excès d'alcali empêche le dépôt de se former rapidement ; après dépôt, on décante et on lave une fois par décantation.

d) Sous-acétate de plomb. On fait bouillir pendant une heure, en maintenant le volume constant, une solution pure d'acétate de plomb à 10 p. 100 avec un excès de litharge ; on filtre chaud. On ne se préoccupe pas du précipité qui se forme plus tard ; on doit éviter l'action de CO^2 .

e) Ferrieyanure de potassium : Solution à 0,1 p. 100 environ.

Mode opératoire. — On pèse exactement 20 gr. de glycérine, qu'on dilue à 250 cc. ; on prend 25 cc. de cette solution, auxquels on ajoute le carbonate d'argent ; on laisse en contact pendant 10 minutes, en agitant plusieurs fois, puis on verse un léger excès d'acétate de plomb basique (d), le plus souvent 5 cc. ; quelques minutes après, on dilue à 100 cc. avec de l'eau, et l'on ajoute encore 0 cc. 15 d'eau destinés à compenser le volume du précipité ; on mélange et l'on filtre dans une fiole à long col ; on élimine les 10 premiers cc., et l'on filtre de nouveau, s'il est nécessaire ; on s'assure qu'il y a de l'acétate de plomb en excès ; si ce n'est pas le cas, il faut recommencer sur une nouvelle prise d'essai en forçant la dose de 1 cc. ; l'excès ne doit pas être trop important. On prend 25 cc. du filtratum limpide, qu'on introduit dans

un bécber nettoyé préalablement au bichromate de potassium et à l'acide sulfurique ; on ajoute 12 gouttes de SO^2H^2 au quart, pour précipiter le plomb en excès, puis 3gr.7282 de bichromate de potassium (*a*) pulvérisé ; on fait tomber le bichromate à l'aide de 25 cc. d'eau, et l'on facilite la dissolution en agitant à plusieurs reprises.

On ajoute 50 cc. de SO^2H^2 à 50 p.100 en volume, puis on chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 heures environ, en évitant qu'il s'introduise dans la fiole des poussières ou des vapeurs organiques ; après refroidissement, on ajoute, au moyen d'un tube à pesées, un léger excès de sulfate de fer ammoniacal ; on contrôle au ferrieyanure ; finalement, on titre en retour avec la solution diluée de bichromate de potassium. 1 gr. de glycérine réduit 7 gr.4564 de bichromate de potassium, soit 0 gr.13411 de glycérine pour 1 gr. de bichromate.

Observations. — 1° La concentration de l'acide dans le mélange oxydant et la durée de l'oxydation doivent être strictement observées.

2° Avant d'ajouter le bichromate de potassium à la solution de glycérine, il est indispensable de précipiter le petit excès de plomb par SO^2H^2 .

3° Pour les glycérines brutes à peu près exemptes de chlorures, la quantité de carbonate d'argent peut être ramenée à 1/5 et l'acétate de plomb basique à 0 cc.5.

4° Il est quelquefois avantageux d'ajouter un peu de SO^2K^2 pour avoir un filtratum limpide.

Calcul de la teneur réelle en glycérine. — On déduit, du dosage total obtenu par le procédé à la triacétine, le résultat donné par l'acétylisation du résidu à 160°.

Si la glycérine contient des impuretés acétylisables volatiles, elles sont comprises dans le chiffre ainsi obtenu.

Remarques. — Dans une bonne glycérine brute, la somme de l'eau, du résidu à 160° et du dosage corrigé de la glycérine, est, à 0,5 p.100 près, voisin de 100. Dans un tel produit, le dosage au bichromate de potassium est d'accord, à 1 p.100 près, avec celui de l'acétylisation non corrigé. Si l'on a des différences plus grandes, c'est qu'il y a des impuretés, telles que les polyglycérines ou le triméthylèneglycol. Ce dernier est volatil avec la glycérine et peut être isolé par distillation fractionnée. Un dosage approximatif de la quantité de triméthylèneglycol existant est donné par la différence constatée entre les résultats de l'essai au bichromate de potassium et ceux de l'essai à l'acétine pratiqué sur le distillatum ; calculé en glycérine, le triméthylèneglycol donne 138 3 p.100 par le premier et 80,69 par le second procédé.

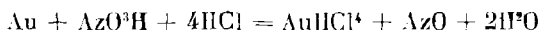
Pour certaines industries, il faut doser dans la glycérine l'arsenic, les sulfures et les hyposulfites ; les méthodes à employer pour ces recherches n'ont pas été fixées.

Recommandations du Comité. — Quand le résidu organique à 160° dépasse 2,5 p.100 (sans correction pour CO² dans les cendres), il faut examiner ce résidu par le procédé à l'acétine, et la valeur obtenue est retranchée du dosage si elle dépasse 0,5 p.100. Pour des distillatums de saponification et glycérols analogues, on ne traite pas le résidu organique s'il ne dépasse pas 1 p.100. Au-dessus, on le soumet à l'acétylation, et la glycérine trouvée (moins 0,5 p.100) est retranchée du dosage total.

Le protocole se termine par la description détaillée de la sonde d'échantillonnage mentionnée au début de cet article.

E. S.

Eau régale. — M. E. PRIWOZNIK (*Oesterr. Zeitsch. f. Berg. u. Huttenwerk*, 1911, p. 549). — La dissolution de l'or dans l'eau régale s'effectue selon la formule :



De différents essais de l'auteur, il résulte qu'un mélange de 200 p. d'HCl concentré, 45 p. d'AzO³H et une quantité égale d'eau est le dissolvant le plus propice pour la dissolution de l'or.

A. B.

Emploi de l'huile de palme comme graisse alimentaire. — M. E. FICKENDEY (*Chem. Rev. d. Fett und Harzindustrie*, 1910, p. 301). — L'huile de palme offerte par le commerce contient, on le sait, des proportions assez élevées d'acides dont la formation est due à une enzyme contenue dans la chair du fruit et qui a la propriété de dédoubler la matière grasse. Pour obtenir une huile comestible, il suffit, d'après l'auteur, de ne soumettre à la presse que des fruits bien mûrs et frais, de rendre l'enzyme inoffensive par ébullition et d'exécuter promptement le travail auquel les fruits sont soumis.

A. B.

Nouveau réactif de l'acide chlorogénique. — M. GORTER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1911, p. 194). — Sous l'action des alcalis, l'acide chlorogénique se décompose en acide cofféique et acide quinique. Au contact des acides forts, une partie de l'acide chlorogénique subit la même décomposition, mais la plus grande partie donne naissance à un corps nouveau qui donne, avec le perchlorure de fer, une coloration violette. Cette réaction est tellement sensible qu'elle permet de reconnaître 2 milligr. d'acide chlorogénique. L'auteur emploie cette méthode pour rechercher l'acide chlorogénique dans les différentes parties des plantes.

A. B.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie analytique, par C. BLAS, *professeur à l'Université de Louvain*, t. III, analyse quantitative, 5^e édition (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). — Nous avons déjà analysé cet excellent ouvrage, dont l'auteur publie actuellement la 5^e édition. Il a conservé le même cadre à l'ouvrage, mais il en a remanié le texte. Il a cherché à donner plus de développements, sous les titres de *Principes et méthodes générales*, aux indications théoriques qui dominent le dosage de séries entières de corps et les caractères différentiels sur lesquels on base leur séparation. Ces résumés, qui précèdent l'exposé des cas particuliers, rendent plus scientifique et plus aisée l'étude de l'analyse quantitative.

Un certain nombre de méthodes anciennes ont été remplacées par d'autres plus récentes auxquelles la pratique a déjà accordé sa sanction.

L'analyse électrolytique a été modernisée; l'auteur y a ajouté la méthode rapide, ainsi que l'utilisation de la mesure constante de la tension de polarisation cathodique.

L'auteur a ajouté aussi un chapitre sur la métallographie microscopique.

Nous souhaitons à la cinquième édition du volume de M. Blas le succès mérité des précédentes.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret relatif à la répression des fraudes dans le commerce des engrais. — Le *Journal officiel* du 20 mai 1914 publie un décret en date du 3 mai 1911 abrogeant le décret du 10 mai 1889 rendu pour l'application de la loi du 4 février 1888 concernant les fraudes dans le commerce des engrais et édictant une réglementation nouvelle :

Art. 1^{er}. — Tout vendeur d'engrais ou amendement autre que l'un de ceux mentionnés à l'article 5 de la loi du 4 février 1888 est tenu d'indiquer, soit dans le contrat de vente, soit dans le double de la commission délivré à l'acheteur au moment de la vente, soit dans une facture remise ou envoyée à l'acheteur au moment de la livraison ou de l'expédition de l'engrais ou amendement :

1^o Le nom dudit engrais ou amendement ;

2^o Sa nature ou la désignation permettant de le différencier de tout autre engrais ou amendement ;

3^o Sa provenance, c'est-à-dire le nom de l'usine ou de la maison qui l'a fabriqué ou fait fabriquer, s'il s'agit d'un produit industriel, ou le lieu géographique d'où il est tiré, s'il s'agit d'un engrais naturel soit pur, soit simplement trié et pulvérisé.

Art. 2. — Les indications prescrites par l'article qui précède doivent être complétées par la mention de la composition de l'engrais ou amendement.

Cette composition doit être exprimée par les poids des éléments fertilisants contenus dans 100 kilogr. de la marchandise facturée, telle qu'elle est livrée, et dénommés ci-après : azote nitrique ; azote ammoniacal ; azote organique ; acide phosphorique en combinaison soluble dans l'eau ; acide phosphorique en combinaison soluble dans le citrate d'ammoniaque ; acide phosphorique en combinaison insoluble ; potasse en combinaison soluble dans l'eau.

Pour l'azote organique, l'azote ammoniacal et la potasse en combinaison soluble dans l'eau, l'origine ou l'indication de la matière première dont ils proviennent doit être mentionnée.

Dans tous les cas, la teneur par 100 kilogr. d'engrais ou amendement est exprimée en azote élémentaire (Az), en acide phosphorique anhydre (P^2O^5) et en potasse anhydre (K^2O).

Les mots *pour cent* dans l'indication du dosage doivent être exprimés en toutes lettres.

Art. 3. — Lorsque la vente est faite avec stipulation du règlement du prix d'après l'analyse à faire sur échantillon prélevé au moment de la livraison, l'indication de la composition de l'engrais ou amendement, telle qu'elle est exigée par l'article 2 qui précède, n'est pas obligatoire ; mais le vendeur est tenu de mentionner, en outre des prescriptions de l'article 1^{er} : le prix du kilogr. d'azote nitrique ; le prix du kilogr. d'azote ammoniacal ; le prix du kilogr. d'azote organique ; le prix du kilogr. d'acide phosphorique en combinaison soluble dans l'eau ; le prix du kilogr. d'acide phosphorique en combinaison soluble dans le citrate d'ammoniaque ; le prix du kilogr. d'acide phosphorique en combinaison insoluble ; le prix du kilogr. de potasse en combinaison soluble dans l'eau.

Pour l'azote organique, l'azote ammoniacal et la potasse en combinaison soluble dans l'eau, l'origine ou l'indication de la matière première dont ils proviennent doit être mentionnée.

Les prix se rapportent toujours au kilogr. d'azote élémentaire (Az), d'acide phosphorique anhydre (P^2O^5) et de potasse anhydre (K^2O).

Art. 4. — La Commission permanente, instituée par le décret du 31 juillet 1906 pour l'examen des questions d'ordre scientifique que comporte l'application de la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes, est chargée également de l'étude des questions techniques concernant l'exécution de la loi du 4 février 1888 sur les engrais.

Art. 5. — Les infractions aux dispositions de la loi du 4 février 1888 et à celles du présent règlement d'administration publique sont constatées par tous officiers de police judiciaire et par les autorités qui ont qualité, aux termes du décret du 31 juillet 1906, pour opérer des prélèvements en matière de fraude.

Art. 6. — 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, halles, foires et marchés et dans les gares ou ports de départ et d'arrivée.

Les administrations publiques sont tenues de fournir aux officiers de police judiciaire et agents désignés à l'article 5 ci-dessus, tous éléments d'information nécessaires à l'exécution de la loi du 4 février 1888.

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. 7. — Tout prélèvement comporte quatre échantillons : l'un destiné au laboratoire pour analyse, les trois autres éventuellement destinés aux experts.

Art. 8. — Tout prélèvement est constaté par un procès-verbal dressé sur papier libre.

Ce procès-verbal doit porter les mentions suivantes : 1^o Les nom, prénoms, qualité et résidence de l'agent verbalisateur ; 2^o La date, l'heure et le lieu où le prélèvement a été effectué ; 3^o 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 et destinataires ; 4^o 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 de l'identité de la marchandise.

Une copie du contrat de vente, du double de la commission ou de la facture est annexée au procès-verbal.

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. 9. — Les prélèvements doivent être effectués de telle sorte que les quatre échantillons soient autant que possible identiques.

A cet effet, des arrêtés du ministre de l'agriculture, 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. 10. — 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^o 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 : nom, nature et composition du produit, date du prélèvement et numéro sous lequel les échantillons sont enregistrés au moment de leur réception par le service administratif mentionné à l'article 12 ci-après ;

2^o 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 destinataires.

Ce volant est signé par l'auteur du procès-verbal.

Art. 11. — 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. 12. — Le procès-verbal et les échantillons sont, dans les 24 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 24 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.

Art. 13. — L'analyse des échantillons d'engrais et amendements est assurée par les laboratoires de l'Etat, des départements et des communes dans les conditions prévues à l'article 11 du décret du 31 juillet 1906.

Art. 14. — Pour l'analyse des échantillons, les laboratoires ne peuvent employer que les méthodes indiquées par la Commission permanente.

Ces méthodes sont décrites en détail par des arrêtés pris par le ministre de l'agriculture après avis de la Commission permanente.

Art. 15. — 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. 16. — Si le rapport du laboratoire ne révèle aucune infraction à la loi du 4 février 1882, 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 11.

Art. 17. — Dans le cas où le rapport du laboratoire signale une infraction à la loi du 4 février 1888, le préfet transmet sans délai ce rapport au procureur de la République.

Il y joint le procès-verbal et les trois échantillons réservés.

Art. 18. — Des arrêtés du ministre de l'agriculture 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.

Art. 19.— 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.

Art. 20. — 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. 21. — 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, contrats de vente, commissions 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 les mieux appropriés.

Leurs conclusions sont formulées dans des rapports qui sont déposés dans le délai fixé par l'ordonnance du juge.

Art. 22. — 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. 23.— En cas de non-lieu ou d'acquiescement, le remboursement de la valeur des échantillons s'effectue dans les conditions prévues à l'article 46 ci-dessus.

Arrêté fixant les mesures à prendre pour le prélèvement des échantillons d'engrais, amendements et produits antihémoptiques et anticryptogamiques. —

A la suite du décret précédent se trouve l'arrêté suivant portant la date du 15 mai 1911 :

Art. 1^{er}.— Chaque prélèvement comporte toujours la prise de quatre échantillons.

Ces quatre échantillons doivent être identiques.

Art. 2. — Les quantités à prélever et les procédés à employer pour obtenir des échantillons homogènes sont les suivants :

1. *Produits anticryptogamiques.* — Sulfate de cuivre ; sulfate de fer ; soufre ; bouillies cupriques ; verdet et produits hétérogènes.

Chaque échantillon, de 250 gr. environ, est placé dans un vase de verre propre et sec, lequel est immédiatement bouché avec un bouchon de liège et scellé.

En ce qui concerne les bouillies cupriques, les verdets, et, en général, les poudres formées par le mélange de produits différents, la prise d'échantillon doit être faite en observant rigoureusement les précautions suivantes :

Lorsque le produit est contenu dans un seau ou vendu en paquet, répandre la totalité du contenu du seau ou du paquet sur une feuille de papier, étaler en mélangeant la matière en couche uniforme et prélever dans les divers points de la masse une quantité de produit d'environ 1 kilogr.

Cette quantité est, à son tour, placée sur une feuille de papier, mélangée et partagée en quatre tas égaux constituant chacun l'un des quatre échantillons.

Lorsque le produit est contenu dans un sac qu'il est pratiquement impossible de vider complètement, on prélève à la sonde, dans les divers points de la masse, une quantité de produit d'environ 1 kilogr., puis on mélange les prises sur une feuille de papier et l'on opère comme précédemment.

II. *Engrais pulvérulents ou ayant l'aspect du sel.* — Chaque échantillon, de 250 gr. environ, est placé dans un vase de verre propre et sec, lequel est immédiatement bouché avec un bouchon de liège et scellé.

Lorsque le produit est en sac, le prélèvement doit être opéré sur un échantillon moyen obtenu de la façon suivante :

On ouvre un des angles d'un sac et l'on y plonge une sonde, en la dirigeant en diagonale vers l'angle opposé ; on répète la même opération successivement sur chacun des quatre angles du sac et l'on réunit sur une toile ou sur une feuille de papier le produit ainsi obtenu.

On opère de la même façon sur un certain nombre de sacs pris au hasard et l'on réunit toutes les prises, qu'on mélange soigneusement, à la main ou avec une spatule et qu'on réunit en un seul tas.

La matière rendue, de cette façon, aussi homogène que possible, est étalée en couche uniforme ; on prélève systématiquement dans les divers points de celle-ci de quoi remplir les quatre flacons.

Lorsque les engrais pulvérulents sont en tonneaux, on perce les deux fonds du tonneau de deux trous, au moyen d'une vrille ; ces trous doivent être assez grands pour qu'on puisse y introduire la sonde, ce qu'on fait en s'éloignant autant que possible de l'axe du tonneau. Le mélange se fait d'ailleurs comme précédemment.

Lorsque l'engrais est en tas, on peut également se servir de la sonde pour y prélever l'échantillon moyen ; mais il faut avoir soin de faire pénétrer cet instrument jusque dans les parties inférieures. Si le tas est trop volumineux pour qu'on puisse arriver à ce résultat, le meilleur moyen consiste à faire une tranchée vers le centre du tas et à prélever ensuite dans un grand nombre de points placés dans les diverses parties du tas (en y comprenant ceux que la tranchée a rendus libres) les échantillons au moyen de la sonde.

III. *Engrais non pulvérulents.* — La quantité à prélever par échantillon est d'autant plus grande que la matière est moins homogène.

Lorsque l'engrais est en masse pâteuse ou compacte et qu'il se trouve en sacs ou en tonneaux, il est indispensable de vider plusieurs sacs pris au hasard sur un plancher ou sur des dalles préalablement

halayés; on mélange alors à la pelle le tas obtenu et l'on prélève en différents points de ce tas des pelletées de l'engrais. Ce nouvel échantillon formé est divisé et mélangé, pulvérisé ou concassé, autant que possible, à l'aide d'une batte ou d'un marteau; on mélange finalement à la main cette matière plus ou moins pulvérulente, et on l'introduit dans un flacon ou dans une boîte métallique.

Quand l'échantillon est primitivement en tas, on procède de la même manière, en pratiquant une tranchée comme il a été expliqué plus haut.

On ne doit, dans aucun cas, dans l'une ou l'autre de ces opérations, éliminer les pierres ou les parties étrangères de l'engrais; elles doivent entrer dans l'échantillon prélevé, dans une proportion autant que possible égale à celle dans laquelle elles existent dans l'engrais.

Des matières peu homogènes, rognures, chiffons, etc., sont disposées en tas et bien mélangées à la pelle; sur ce mélange, on prélève, à la main, dans un très grand nombre d'endroits, une poignée de matière; on réunit le produit de tous ces prélèvements, qu'on mélange à nouveau avec la main et sur lequel on prend finalement l'échantillon destiné à l'analyse. Moins la matière est homogène, plus grand devra être l'échantillon destiné à l'analyse; dans quelques cas, il faut prélever jusqu'à 3 ou 4 kilogr. de matière. Cet échantillon est introduit dans une boîte métallique ou dans une caisse en bois hermétiquement fermée.

Les engrais qui sont en pâte plus ou moins liquide (par exemple, les vilanges) peuvent présenter deux cas; ou bien ils sont homogènes, et alors il su fit de les mélanger à la pelle et d'en remplir un flacon; ou bien ils se séparent en deux parties (l'une plus fluide, l'autre plus consistante); dans ce cas, il est indispensable de prélever de l'une et de l'autre dans une proportion égale à la proportion dans laquelle elles existent dans le lot à examiner.

Les parties liquides sont remuées, et aussitôt, sans laisser le temps de déposer, on en prélève une quantité proportionnelle.

Les parties solides sont divisées à la bêche; on en prélève un échantillon égal proportionnel, et l'on réunit les deux lots dans un grand flacon à large goulot hermétiquement bouché.

Arrêté ministériel relatif à la méthode que doit employer les laboratoires agréés pour l'analyse des sulfures destinés à l'agriculture (*Journal officiel* du 20 mai 1914). Conformément à l'arrêté ministériel du 18 janvier 1907, les laboratoires agréés ne pourront employer que les méthodes suivantes pour l'analyse des sulfures destinés à l'agriculture :

Soufre sublimé ou soufre en fleur — Le produit commercialement pur contient au moins 98,5 p. 100 de soufre; au plus 0,5 p. 100 de cendres et 0,5 p. 100 d'humidité.

Il est formé de particules amorphes, en forme d'utricules, ainsi que de cristaux; la proportion de ces derniers est environ de 10 à 12 p. 100.

La partie insoluble dans le sulfure de carbone est de 12 p. 100 au moins; dans les sulfures sublimés de fabrication récente, cette proportion peut s'élever jusqu'à 33 p. 100.

Soufre trituré. — Le produit commercialement pur contient au moins 97 p. 100 de soufre cristallisé, et, au plus, 2 p. 100 de cendres et 0,5 p. 100 d'humidité.

Soufre précipité. — Le soufre précipité est en particules très fines. Il ne renferme pas de cristaux. Sa teneur en soufre doit correspondre à celle que garantit le vendeur, avec une tolérance de 2 p. 100.

La garantie de teneur en soufre indiquée pour l'un quelconque de ces produits s'entend en *soufre libre*.

Finesse. — Vérifier le degré de finesse garanti par le numéro de tamis.

Le produit doit passer, sans laisser de résidu notable, au travers du tamis dont le numéro est désigné.

Le numéro d'un tamis indique le nombre de fils tendus dans chaque sens, dans un carré de 27 millimètres de côté.

Humidité et cendres. — Dans une capsule de porcelaine tarée, on place 5 gr. du soufre à essayer. La capsule est mise dans une étuve réglée à 90°-95°, où elle séjourne pendant 2 heures; on laisse refroidir sous un exsiccateur, et l'on pèse. La perte de poids, généralement faible, représente l'humidité.

La capsule est alors portée sur un simple bec, jusqu'à incinération complète. Une nouvelle pesée donne le poids des matières minérales.

Si le produit paraît notablement impur, on effectuera le dosage du *soufre libre* ou de la matière étrangère dont on aurait constaté la présence.

Dosage du soufre libre (1). — Un gr. de soufre pulvérisé est attaqué, dans un ballon de 0 lit. 5 de capacité, par 10 cc. de lessive de soude à 36° Baumé, exempté de sulfates, et 20 cc. d'eau; après 5 minutes d'ébullition, on rassemble, avec un jet d'eau bouillante, les parcelles adhérentes aux parois du ballon, et l'on fait bouillir de nouveau pendant un quart d'heure environ; on laisse refroidir; on transvase dans un ballon jaugé de 100 cc., et l'on aérure; on agite; on filtre, et, sur le filtratum, qui renferme tout le soufre à l'état de polysulfure et d'hyposulfite, on prélève 25 cc., qu'on oxyde à l'ébullition, par cinq additions successives de 5 cc. chacune d'hypobromite de soude récemment préparé comme suit:

Brome.	2 cc.
Lessive de soude.	10 —
Eau.	20 —

On retire du feu, et l'on ajoute peu à peu, en agitant fortement, HCl au tiers, jusqu'à réaction fortement acide, décelée par la coloration rouge du brome libre; on fait bouillir de nouveau pour finir l'oxydation et pour chasser l'excès de brome, dont une trace, pourtant, ne gênerait pas le dosage; on laisse refroidir, et l'on amène à 100 cc.; on prélève 40 cc. de cette liqueur, qu'on précipite à l'ébullition par 10 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100. Le précipité de sulfate de baryum qu'on recueille, qu'on calcine et qu'on pèse, correspond à 0 gr. 100 de la substance analysée.

Si le produit primitif renferme des sulfates, il va de soi qu'on les dose par un essai préliminaire.

(1) S'il y a lieu.

Remarque. — Ce procédé est aussi applicable pour doser le soufre dans les sulfures, polysulfures, sulfites et hyposulfites.

Dosage de l'insoluble dans le sulfure de carbone (dans le cas du soufre sublimé ou soufre en fleur). — Dans un flacon bouché à l'éprouvette, du modèle décrit pour le dosage de l'acidité des farines, on introduit 1 gr. du soufre à essayer et 50 cc. de sulfure de carbone.

On agite une première fois au début de l'opération, et de nouveau, après une demi-heure, une heure, une heure et demie, puis on laisse reposer jusqu'à la fin de la deuxième heure; on prélève alors, au moyen d'une pipette, 10 cc. de la solution surnageante, et l'on évapore dans un vase de Bohême taré, avec les précautions voulues, en raison de la lourdeur des vapeurs de sulfure de carbone et de leur inflammabilité vers 170°; on déduit de la pesée le soluble et l'insoluble p 100.

Examen microscopique. — Dans le cas des sulfures triturés, il suffit de constater l'aspect anguleux caractéristique des fragments de soufre.

Dans le cas des sulfures sublimés ou fleurs de soufre, l'examen microscopique prend une importance prépondérante. Il permet de déceler l'addition de trituré au sublimé, en procédant par comparaison avec des produits commercialement purs, et avec des mélanges en proportions connues, préparés par le chimiste lui-même dans le laboratoire.

Les préparations sont montées de préférence dans la glycérine acétique.

Il est indispensable de posséder des types de comparaison, pour juger si la proportion de cristaux que renferme un sublimé n'est pas excessive. En effet, parmi les utricules qui caractérisent ce produit de condensation, se trouve normalement, et en dehors de toute manœuvre frauduleuse, une petite quantité de cristaux provenant également des chambres de condensation. Cette proportion est toutefois relativement faible (10 à 12 p. 100), et le chimiste appréciera assez facilement s'il y a eu addition de soufre trituré dans le sublimé, en proportion susceptible de procurer un bénéfice sensible à celui qui l'aurait effectuée.

Deuxième Congrès de l'alimentation de Liège. —

Un Congrès national de l'alimentation se tiendra à Liège du 1^{er} au 4 octobre 1911; tout en étant national, ce Congrès comprendra des membres étrangers spécialisés dans les questions concernant les denrées alimentaires (physiologistes, chimistes, bactériologistes, hygiénistes, juristes, producteurs, commerçants).

Le président du Comité d'organisation de ce Congrès est M. Jorissen; le secrétaire général, M. Schoops.

Le taux de la cotisation pour les membres effectifs est de 10 francs.

Le Congrès comprendra quatre sections: 1^{re} SECTION: *Produits d'origine animale* (lait, fromages, volailles, poissons, œufs, conserves, beurre, margarine, graisses et huiles alimentaires).

2^e SECTION: *Produits d'origine végétale* (céréales, farines, boulangerie, pâtisserie, pain d'épices, confiserie, chocolaterie, légumes, fruits, champignons, conserves, sucres, sirops, glucoses, miel, confitures, denrées coloniales, épices, aromates, condiments).

3^e SECTION : *Boissons et industries des fermentations* (eaux de boisson, épuration des eaux de boisson, eaux minérales naturelles et artificielles, limonade, glace, brasserie, malterie, vins, cidres, distillerie, rectification des alcools, fabrication de la levure, vinaigrerie, liquoristerie, jus de fruits, sirops de fruits, essences et colorants).

4^e SECTION : *Questions diverses* (physiologie, hygiène, aliments diététiques, art culinaire, alimentation du bétail, réglementation en général, commerce et industrie, transports et douanes, statistique, enseignement).

S'adresser pour souscrire au secrétaire général, 27, rue des Guillemins, à Liège.

Laboratoire de la station pomologique de Caen admis comme laboratoire agréé pour la répression des fraudes. — Par arrêté du 30 juin, le laboratoire de la station pomologique de Caen est admis à procéder aux analyses des échantillons de boissons, denrées alimentaires et produits agricoles prélevés en vue de la répression des fraudes.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements du Calvados et de la Manche.

Le même arrêté a rapporté l'arrêté du 3 février 1908 agréant le laboratoire de la station agronomique du Calvados et de la Manche.

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^e.

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^e.

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^e.

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

CHIMISTE 25 ans, diplômé E. P. C., désire trouver situation d'avenir dans un laboratoire. — Adresser les offres au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales J. M.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche et dosage de petites quantités de manganèse, en particulier dans les substances organiques,

PAR M. GABRIEL BERTRAND.

Le manganèse a été signalé, au moins à l'état de traces, dans un grand nombre d'être vivants (1). On doit, selon toute vraisemblance, le considérer comme un élément normal de l'organisme, animal ou végétal, dans lequel il jouerait, comme l'ont d'abord montré mes recherches sur la laccase, un rôle essentiel dans les phénomènes oxydasiques. Ces considérations m'ont permis d'introduire l'emploi avantageux du manganèse dans la pratique agricole et de formuler la théorie, aujourd'hui partout à l'étude, des engrais catalytiques (2).

Au cours de mes recherches, j'ai eu souvent à mettre en évidence ou à doser de très petites quantités de manganèse dans les cendres provenant de plantes ou d'animaux. Cette nécessité m'a conduit à l'examen méthodique des procédés décrits par les auteurs. Après bien des expériences, je suis arrivé, par sélection et aussi grâce à divers perfectionnements, à régler une méthode dont la sensibilité, l'exactitude et la facilité d'exécution pourront certainement rendre des services à ceux qui s'occupent de questions analogues. En décrivant cette méthode, je crois devoir ajouter quelques observations soit théoriques, soit pratiques, pour en assurer la réussite.

La meilleure réaction qu'on puisse utiliser pour la recherche et le dosage de très petites quantités de manganèse est certainement la transformation de ce métal en acide permanganique.

Au point de vue qualitatif, cette réaction est, en effet, caractéristique et, en même temps, d'une extraordinaire sensibilité : le manganèse seul donne, lorsqu'on l'oxyde, cette magnifique coloration, rose ou violette, suivant la concentration. que tout le

(1) On trouvera dans *L'eau de mer, milieu organique*, par Quinton (Masson, éditeur à Paris, 1904) une bonne bibliographie concernant la présence du manganèse chez les êtres vivants.

(2) Gab. BERTRAND, Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais (*Comptes rendus*, t. CXLII, 1905, p. 1255). Le manganèse dans la nature (*Rev. gén. de chim.*, t. VIII, 1905, p. 205). Sur les engrais catalytiques (*Comptes rendus des Congrès de chimie appliquée* de Berlin (1903), de Rome (1906) et de Londres (1909).

monde connaît et dont l'identification par le spectre ou les moyens chimiques est pour ainsi dire superflue. En outre, une quantité excessivement faible du métal devient visible lorsqu'on la transforme en acide permanganique.

Je me suis rendu compte, en dissolvant un poids connu de permanganate de potassium pur dans l'eau soigneusement distillée, qu'une dilution du métal au 1/20.000.000 est encore nettement rose lorsqu'on l'examine sous un volume de 100 cc., contenu dans un ballon ou dans un verre à expériences. Si l'on opère sur un volume moindre, la coloration rose n'est plus visible qu'à la condition d'augmenter la concentration. Toutefois, il suffit encore d'un millionième et même d'un demi-millionième de manganèse à l'état de permanganate pour colorer nettement 1 cc. d'eau. A ce moment, il n'y a, en poids absolu, qu'un millième et même un demi-millième de milligramme de métal en dissolution. C'est la limite de sensibilité.

Or, cette limite peut être facilement atteinte, comme je m'en suis assuré, lorsqu'on opère la recherche du manganèse dans des conditions convenables.

Au point de vue quantitatif, la transformation du manganèse en acide permanganique est également excellente, car on peut sans peine la réaliser d'une manière complète. En comparant alors l'intensité colorante des solutions obtenues avec celles de solutions titrées, on peut doser de très petites quantités de manganèse avec une approximation qui atteint aisément 5 p. 100 (en plus ou en moins) (1).

J'indiquerai d'abord comment on doit préparer les cendres dans lesquelles on veut rechercher ou doser le manganèse. Je décrirai ensuite la réaction colorimétrique.

Préparation des cendres. — Trois conditions sont à réaliser dans la préparation des cendres destinées à la recherche ou au dosage de très petites quantités de manganèse : 1° tout le métal doit s'y trouver sous une forme aisément soluble dans AzO^3H étendu, sinon la réaction d'oxydation serait trop lente et, dans un dosage, on n'aurait pas la certitude d'avoir transformé tout le manganèse en matière colorante; 2° il ne doit pas y rester trace de charbon, qui, dans la suite, réduirait l'acide permanganique et atténuerait plus ou moins la coloration; 3° il ne doit pas non plus y avoir de chlorures. Comme l'acide chlorhydrique réagit sur l'acide permanganique en donnant du chlore et du chlorure

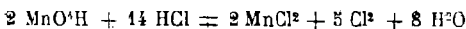
(1) Pourvu qu'il y ait au moins un centième de milligramme; au-dessous, le dosage est effectué seulement à un millième de milligramme près.

manganeux, la présence de chlorures dans les cendres pourrait gêner la transformation effectuée en milieu acide, du manganèse en acide permanganique (1).

Pour obtenir des cendres répondant aux conditions ci-dessus, on incinère les organes ou les extraits desséchés d'organes à la température du rouge sombre, jusqu'à disparition du résidu charbonneux, puis on laisse refroidir. Il est rare, même lorsque la calcination paraît complète, qu'il ne subsiste pas dans les cendres quelques traces de charbon. Quant au manganèse, il s'y trouve, au moins en partie, à l'état de sesquioxyde, très difficile à dissoudre dans AzO^3H . Afin de parer à ces deux inconvénients, on ajoute un petit excès d' HCl concentré, puis on chauffe au bain-marie; le sesquioxyde entre aussitôt en solution; lorsqu'il n'y a plus que des traces de celui-ci, le liquide chlorhydrique devient brun-verdâtre, puis se décolore en dégageant du chlore; après quelques instants, et sans qu'il soit nécessaire d'évaporer à siccité, on ajoute un peu de SO^2H^2 étendu, qui décompose les chlorures, puis on évapore et l'on calcine de nouveau, sans dépasser le rouge sombre; les sulfates étant moins fusibles que les chlorures, les dernières traces de charbon brûlent avec facilité; d'autre part, si l'on n'a pas trop chauffé, tout le manganèse est à l'état soluble. Lorsqu'on a trop chauffé et qu'une partie du sulfate manganeux est repassé, de ce fait, sous la forme de sesquioxyde, on humecte le résidu avec HCl concentré; on chauffe pendant 1 ou 2 minutes, puis on ajoute quelques gouttes de SO^2H^2 dilué; enfin, pour chasser l'acide volatil, on évapore au bain-marie, puis on chauffe un instant à feu nu, jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Malgré le petit excès de SO^2H^2 qu'elles renferment, les cendres sont alors prêtes pour la réaction colorée (2).

Oxydation du manganèse. — J'ai essayé les divers oxydants qui ont été préconisés pour la transformation du manganèse en acide permanganique : le bioxyde de plomb (W. Crum), le peroxyde

(1) Il ne faut pas exagérer toutefois l'influence nuisible des chlorures. Des traces seulement de ces sels ne gênent guère dans la méthode au bioxyde de plomb; elles disparaissent d'abord, par suite de la réaction



puis l'oxydation du manganèse reprend son cours. Dans la méthode catalytique au persulfate de potassium et à l'argent, il est indispensable, au contraire, d'éliminer totalement les chlorures.

(2) Si les cendres renferment une proportion visible de silice, on doit enlever celle-ci par filtration avant de procéder au dosage du manganèse. Ne pas oublier alors de laver le filtre à fond avec de l'eau acidulée, le papier pouvant retenir sans cela une trace de métal.

de bismuth (L. Schneider), les persulfates alcalins en présence du nitrate d'argent (H. Marshall), l'hypochlorite de potassium en présence du sulfate de cuivre (Duyk), etc. Ceux qui me paraissent les meilleurs, parce qu'il est facile de se les procurer à l'état pur et aussi parce qu'ils sont d'une stabilité suffisante, d'un usage certain et d'une sensibilité absolue, sont le bioxyde de plomb et, surtout, le persulfate de potassium en présence du nitrate d'argent.

Emploi du bioxyde de plomb. — La transformation des sels manganéux en acide permanganique par chauffage avec le bioxyde de plomb et AzO^3H a été indiquée la première fois par Walter Crum, en 1845, comme une réaction très sensible du manganèse (1).

Cette transformation se produit avec la plus grande facilité. Si l'on dispose au moins de quelques centièmes de milligramme de manganèse et si l'on ne fait pas de dosage, il n'y a aucune précaution particulière à prendre. Si, au contraire, on n'a que des millièmes de milligramme ou si l'on opère quantitativement, il devient nécessaire d'employer un assez grand excès de bioxyde de plomb et de l'acide nitrique un peu fort. Avec l'acide trop étendu, en effet, l'oxydation est si lente qu'elle reste pratiquement incomplète; on risque alors, dans une recherche, de laisser échapper des traces de manganèse, et, dans un dosage, on s'exposerait à trouver un chiffre inférieur à la réalité.

En prenant, par exemple, 0gr.5 de bioxyde de plomb pour 10cc. de solution de manganèse dans AzO^3H à 10 p. 100, 3 minutes d'ébullition ne suffisent pas encore pour atteindre l'oxydation complète de $\frac{1}{10}$ de milligr. de manganèse: il faut augmenter la concentration de l'acide jusqu'au titre de 50 p. 100 environ pour réaliser des conditions pratiques de sensibilité absolue. Si l'on augmente davantage la concentration de l'acide, l'oxydation devient un peu plus rapide, mais, par contre, à cause de la densité plus grande du liquide, le dépôt du bioxyde de plomb devient très lent. Or, il faut que le dépôt de ce bioxyde soit complet pour juger de la présence d'une trace de manganèse ou pour effectuer un bon dosage colorimétrique.

Je me sers d' AzO^3H pur du commerce ($D = 1,33$ ou $36^{\circ} B$), étendu de son volume d'eau. Les cendres sulfatées sont dissoutes, en chauffant un peu si cela est nécessaire, dans un petit volume

(1) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, t. XXXV, 1845, p. 219. — On attribue souvent à tort cette belle réaction à Hoppe-Seyler, à Röse ou à Volhard, qui l'ont utilisée ou même simplement rapportée longtemps après W. Crum.

de ce mélange, et la solution est versée dans un tube à essais ; on rince la capsule avec un peu du mélange acide, de manière à obtenir la totalité du métal cherché dans un volume variant, suivant le cas, de 1 à 10 cc. ; on ajoute alors 5 p. 100 de bioxyde de plomb pur en poudre fine : on fait bouillir pendant 2 à 3 minutes, en agitant vivement pour éviter les projections, puis on laisse déposer ; la réaction d'oxydation est complète dans ces conditions, de sorte que la coloration du liquide surnageant est exactement celle d'une solution d'acide permanganique ayant la même teneur en manganèse.

Lorsqu'on veut procéder à un dosage, il ne faut pas se contenter de comparer le tube où l'on a effectué l'oxydation du manganèse avec une série de tubes où l'on aurait simplement versé des volumes égaux de solutions titrées de permanganate de potassium, même acidifiées par AzO^3H . Le dépôt du bioxyde de plomb se reflète, en effet, dans la solution surnageante, qui prend une apparence plus concentrée. Il faut, au contraire, préparer chacun des tubes de comparaison en chauffant une quantité connue de sulfate de manganèse avec du bioxyde de plomb et AzO^3H . L'ébullition ne doit pas être maintenue moins de 3 minutes ; on opère dans un tube jaugé, et, avant de laisser déposer, on ramène le volume au trait en ajoutant un peu d'eau (1). On pourrait tenir compte, à ce moment, de ce que le liquide chaud occupe un volume supérieur à celui du liquide froid, mais cela n'a pas d'importance ici, le dosage étant comparatif.

Il est nécessaire, pour avoir un dosage sur lequel on puisse compter, de faire bouillir une seconde fois tous les tubes, puis de laisser déposer et de procéder à une nouvelle comparaison. Il arrive quelquefois, en effet, soit par suite de la présence d'une poussière organique dans le bioxyde de plomb, soit pour toute autre cause, que l'oxydation ne soit pas complète du premier coup ou bien que la coloration rétrograde. On ne peut s'en apercevoir et réparer la faute qu'en opérant un nouveau chauffage ; la coloration doit rester la même. Si elle augmentait dans un des tubes, il faudrait évidemment chauffer celui-ci une troisième fois.

Cette méthode fournit, lorsqu'on y est habitué, de très bons résultats. Elle présente néanmoins deux inconvénients. D'abord, l'ébullition du bioxyde de plomb avec AzO^3H est difficile ; il faut

(1) Longueur du tube : 180 millim. ; diamètre intérieur, 48 millim. Il est bon de laver les tubes à l'eau, à l'acide chlorhydrique concentré et tiède, puis, de nouveau, à l'eau distillée après chaque dosage. Pour éviter l'introduction de poussières dans les tubes, je les recouvre de capuchons de verre ayant 40 millim. de hauteur sur 20-24 millim. de diamètre intérieur.

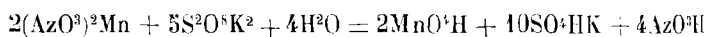
agiter continuellement le mélange et d'une manière assez vive, afin d'éviter les pertes par projection; ensuite le dépôt du bioxyde n'est pas très rapide; on est obligé d'attendre un quart d'heure, et même une demi-heure, avant de procéder aux comparaisons définitives, et, comme une détermination complète exige au moins deux chauffages, aussi bien du tube qui renferme le métal à doser que des tubes de comparaison les plus voisins, la méthode au bioxyde de plomb finit par devenir longue et même fastidieuse.

Je lui préfère aujourd'hui la méthode d'oxydation catalytique par le persulfate de potassium en présence de l'argent, méthode que j'ai mise au point et que je vais maintenant décrire en détail.

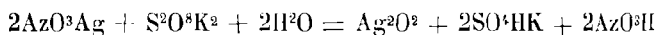
Emploi du persulfate de potassium — Lorsqu'on chauffe du sulfate ou du nitrate manganoux, en solution aqueuse neutre ou faiblement acide, avec du persulfate de potassium ou d'ammonium, tout le manganèse se précipite en flocons brun-noir de bioxyde hydraté :



Il n'en est plus de même, comme l'a observé H. Marshall (1), si, avant de chauffer, on ajoute au mélange un peu de nitrate d'argent; l'oxydation du manganèse va plus loin et, au lieu de se précipiter, le métal passe, dans la solution, à l'état d'acide permanganique :



Cette nouvelle et très intéressante réaction est due, comme le supposait Marshall et comme je l'ai vérifié, à la formation intermédiaire de peroxyde d'argent. Si l'on mélange des solutions de persulfate de potassium et de nitrate d'argent, on obtient bientôt un précipité noir :



Ce précipité, recueilli et lavé par centrifugation, se réduit aussitôt quand on le délaie dans une solution étendue de sulfate manganoux, tandis que le liquide se colore en violet.

« De minimis quantités de manganèse peuvent être facilement « décelées, d'après Marshall, en chauffant doucement la solution « avec du persulfate en présence de SO^4H^2 ou AzO^3H , avec addition d'une goutte de solution diluée de nitrate d'argent ». Comme précautions, cet auteur indique « d'employer seulement « une petite quantité de sel d'argent, sinon il se précipite du

(1) *Chemical News*, t. LXXXIII, 1901, p. 76.

« peroxyde d'argent finement divisé. Il n'est pas recommandable, ajoutez-il, de faire bouillir le liquide, mais plutôt de le maintenir pendant quelque temps à une température modérée. Si le liquide est acide, il doit l'être très peu, car la réaction n'a plus lieu en présence de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ ou de $\text{AzO}^{\cdot}\text{H}$ concentré. Une petite quantité de persulfate de potassium ou d'ammonium seulement est nécessaire ».

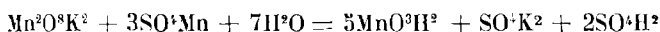
On peut aisément se convaincre, lorsqu'on essaie d'utiliser cette méthode pour la recherche, et surtout pour le dosage de petites quantités de manganèse, que les indications données par Marshall sont à ce point insuffisantes que, lors de mes premiers essais, j'obtins des résultats à peu près négatifs. J'avais alors employé du persulfate d'ammonium. J'ai reconnu plus tard que ce composé doit être proscrit, et que le persulfate de potassium donne seul des résultats certains (1).

J'ai cherché alors quelle proportion de nitrate d'argent convient le mieux à la réaction, et dans quelles limites l'acidité du mélange peut varier sans que l'oxydation cesse d'être totale. Quelques expériences m'ont d'abord montré que l'oxydation du manganèse est d'autant plus rapide qu'il y a davantage d'argent en solution et que le liquide est moins acide. Mais, dans la suite, j'ai constaté qu'il est préférable d'opérer avec très peu d'argent et en milieu fortement acide. J'ai remarqué aussi qu'il y a un grand avantage à faire bouillir le mélange à la fin de l'opération.

Du moment où l'on chauffe, une très petite quantité d'argent suffit, en effet, pour obtenir une oxydation rapide, et, s'il se précipite néanmoins du peroxyde d'argent, celui-ci disparaît lorsqu'on porte à l'ébullition le liquide, si celui-ci est fortement acide.

Ce n'est pas seulement pour faire disparaître le peroxyde d'argent qu'on doit ajouter de l'acide nitrique au mélange; c'est aussi pour assurer la transformation complète du manganèse en acide permanganique.

On sait, depuis Guyard (2), que le permanganate de potassium réagit presque instantanément, en milieu neutre, sur les sels manganoux : tout le manganèse se précipite, aussi bien celui de l'acide permanganique que celui du sel manganoux :



(1) J'ai essayé sans succès, d'une part, l'eau oxygénée, le perborate de sodium et le percarbonate de potassium, d'autre part, le cuivre, le cobalt, le nickel, le bismuth, le plomb, le cérium, l'or et le platine.

(2) *Bull. Soc. chim.* (2), t. I, 1864, p. 88.

Si la solution est légèrement acide, la réaction se produit encore; mais elle devient de plus en plus lente et incomplète lorsqu'on élève la proportion d'acide libre.

Des conditions de ce genre se retrouvent dans la recherche et le dosage colorimétrique du manganèse à l'état d'acide permanganique. Le liquide essayé ne renferme d'abord que du sel manganoux, mais aussitôt que la réaction oxydante a commencé de se produire, on se trouve en présence d'un mélange de sel manganoux et d'acide permanganique; une réaction réciproque peut donc s'ensuivre qui entraîne une précipitation et, par suite, une perte apparente du métal à reconnaître ou à doser. Pour éviter cette précipitation, d'autant plus à craindre que le liquide essayé est plus riche en manganèse et plus pauvre en acide, il faut, d'une part, accélérer l'oxydation, d'autre part, ralentir l'action de l'acide permanganique sur le sel manganoux non encore transformé.

On arrive à ce double résultat : 1° en n'opérant que sur des solutions de manganèse très diluées, dans lesquelles la réaction de précipitation sus-indiquée est très ralentie; 2° en ajoutant un grand excès de réactif oxydant, de manière à obtenir le plus vite possible la transformation complète du manganèse; 3° en effectuant l'oxydation dans un milieu très acide (1).

C'est en tenant compte de toutes ces considérations que j'ai institué la méthode dont je me sers actuellement pour la recherche et le dosage de très petites quantités de manganèse dans les cendres organiques.

Dans cette méthode, les cendres sulfatées sont dissoutes avec AzO^3H pur ($D=1,33$), préalablement étendu de 3 fois son volume d'eau; la solution est introduite dans un tube à essais jaugé et amenée, avec le liquide acide de lavage, au volume final de 2, de 5 ou plus généralement de 10 cc.; lorsqu'on opère sur ce dernier volume, on ajoute 5 gouttes de solution de nitrate d'argent au dixième, un décigr. au moins (2) de persulfate de potassium en poudre, et l'on chauffe doucement; un léger trouble jaunâtre apparaît le plus souvent au début du chauffage et fait place à une coloration rose, s'il n'y a que des traces de manganèse, à une coloration rose, puis violette, s'il y a davantage de métal. La

(1) Ces observations sont applicables à la méthode au bioxyde de plomb.

(2) Avec 5 gouttes de nitrate d'argent au 1/10 pour 10 cc. de liquide, il suffit de 250 milligr. de persulfate pour oxyder facilement un milligr. de manganèse, sans qu'on ait à craindre la formation d'un dépôt de MnO_2 .

Avec 2 gouttes seulement de nitrate pour 10 cc., il faudrait mettre 500 milligr. environ de persulfate pour un milligr. de manganèse.

coloration atteint son maximum d'intensité avec rapidité en quelques minutes au plus. On porte alors le liquide à ébullition, de manière à décomposer l'excès de persulfate. Cette décomposition s'apprécie aisément à l'effervescence d'oxygène. Lorsqu'elle est complète, le liquide conserve, en présence du manganèse, une belle coloration rose ou violette, très stable. S'il persiste, au contraire, un peu de persulfate, la coloration de l'acide permanganique s'additionne lentement de jaunâtre, à cause de l'action oxydante du persulfate sur le sel d'argent. Même dans un dosage, ce petit changement n'a aucune importance, car il suffit de chauffer de nouveau le liquide au moment de faire la comparaison colorimétrique pour voir disparaître aussitôt la coloration parasite.

La sensibilité de la méthode au persulfate est la même que celle de la méthode au bioxyde de plomb ; tout au plus, semble-t-il, lorsqu'on opère seulement sur un ou deux dixièmes de milligr. de manganèse, que la coloration rose est un peu moins stable. Quant à la commodité, principalement au point de vue quantitatif, elle est tout à fait supérieure.

Pour les dosages, on prépare d'abord une solution mère renfermant 4 gr. 054 de sulfate cristallisé à $4H_2O$ par litre, soit 4 milligr. par cc., puis on fait de cette solution mère deux dilutions au dixième et au centième. En traitant des volumes convenables de l'une ou de l'autre de ces dilutions par le persulfate de potassium et de nitrate d'argent en présence d' AzO^3H , on établit une série de tubes de comparaison avec lesquels il est facile de déterminer, à 5 p. 100 près environ (en plus ou en moins), le manganèse contenu dans une cendre.

Il est recommandable de ne pas opérer l'oxydation sur plus d'un milligramme de manganèse. En général, on ignore la richesse, même approximative, de la cendre à analyser, de sorte qu'on peut avoir trop de manganèse dans une prise d'essai ; la solution acide prend une coloration violette trop intense ou même elle précipite des flocons bruns de bioxyde de manganèse. Si elle est seulement trop colorée, on la dilue avec de l'eau, dans une fiole jaugée, puis on recommence l'oxydation sur une partie du liquide, préalablement additionnée d'une quantité suffisante d' AzO^3H pour en renfermer le quart de son volume. S'il s'est précipité du bioxyde, on ajoute goutte à goutte une solution d'acide sulfureux ou de sulfite alcalin bien exempt de manganèse, jusqu'à redissolution ; on chasse complètement l'excès de gaz sulfureux, puis on dilue, et l'on recommence le dosage sur une portion aliquote.

En tenant compte des observations que j'ai faites, on obtient

par cette méthode de très bons résultats et dans un temps assez court. Les substances qui accompagnent habituellement le manganèse dans les cendres (acide phosphorique, fer, etc.) n'apportent aucune cause d'erreur appréciable, ainsi que je l'ai constaté par une série d'expériences sur des mélanges artificiels.

Dosage de l'azote nitrique dans le coton-poudre, la nitroglycérine et autres produits analogues (éthers nitriques),

PAR M. H. PELLET.

MM. M. Marqueyrol et D. Florentin ont publié, dans les *Annales de chimie analytique* du 15 juillet 1911, une note sur le dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques, note dans laquelle ils signalent les résultats qu'ils ont obtenus en appliquant : 1° la méthode Schloësing ; 2° cette méthode modifiée par le service des poudres et salpêtres pour l'analyse des cotons-poudres ; 3° le nitromètre. Ils ont constaté que le gaz recueilli est souvent impur et qu'il contient à la fois de l'acide carbonique et de l'azote. Il font observer que l'acide carbonique provient de l'action d'HCl sur le bicarbonate de chaux de l'eau de source utilisée ; quant à l'azote, il proviendrait de l'air en dissolution entraîné par AzO et par HCl.

Les chimistes qui se sont occupés de cette question ont reconnu la nécessité d'employer l'eau distillée acide et bouillie pour remplir la cuve dans laquelle se trouvent les éprouvettes graduées qui servent à recueillir le gaz dégagé.

En ce qui concerne la méthode employée par le service des poudres et salpêtres, MM. Marqueyrol et Florentin ont reconnu qu'elle présentait également plusieurs causes d'erreur. Cette méthode consiste à faire passer dans le ballon de l'acide carbonique destiné à chasser l'air avant de chauffer le mélange d'eau, de sulfate ferreux et d'HCl.

Avec le bioxyde d'azote dégagé, il y a de l'acide carbonique à absorber, et il en résulte les erreurs ci-après :

1° L'acide carbonique dégagé par l'action d'HCl sur le carbonate de chaux n'est jamais pur ;

2° Il y a également de l'air dégagé par l'action d'HCl ;

3° Le bioxyde d'azote réagit sur la solution de potasse caustique pour donner différents produits.

Quelques-unes de ces erreurs étant additives, tandis que d'autres sont soustractives, MM. Marqueyrol et Florentin esti-

ment qu'elles se compensent et que le résultat obtenu n'est pas bien éloigné de la vérité.

Nous avons personnellement étudié l'application du procédé de Schlœsing pour doser l'azote nitrique dans tous les produits, notamment dans les composés nitrés tels que le coton-poudre, la nitroglycérine, etc. En collaboration avec M. P. Champion, nous avons présenté plusieurs notes sur ce sujet à l'Académie des sciences (1).

Tout d'abord, nous rappellerons que, pour chasser l'air du ballon, nous avons employé un tour de main bien simple, consistant à mettre dans le ballon le coton-poudre avec de l'eau distillée ; on fait bouillir jusqu'à ce que l'air soit dégagé ; on introduit dans le ballon, par le tube à entonnoir, un mélange de sulfate de fer ammoniacal fortement acidifié par HCl pur. La réaction commence régulièrement, et l'on obtient le bioxyde d'azote sans avoir besoin d'absorber l'acide carbonique par la potasse, ce qui évite bien des manipulations et des complications.

Par la suite, nous avons reconnu qu'il fallait utiliser l'eau distillée acidifiée et bouillie pour remplir la cuve contenant les tubes gradués destinés à recevoir le gaz dégagé. Dans ces conditions, on obtient un gaz très pur, ce qu'il est facile de vérifier en l'absorbant au moyen d'une solution de sulfate de fer ammoniacal acidifiée par HCl.

L'opération est des plus aisée si l'on utilise l'eudiomètre de Raoult modifié par nous.

Comme l'indiquent MM. Marquoyrol et Florentin, il faut faire une opération au moyen d'un volume d'une solution titrée de nitrate de potasse (ou de nitrate de soude) pour obtenir sensiblement le même volume de bioxyde d'azote ; on fait la même absorption au sulfate de fer acidulé, et, après avoir ramené le volume à 0° et à la pression de 0m.76, on calcule la proportion d'azote nitrique contenue dans le produit analysé.

Pour les produits spéciaux, tels que la nitroglycérine, il nous semble même que le dispositif indiqué par le service des poudres et salpêtres n'est pas avantageux, car on doit mettre en même temps dans le ballon HCl, le sulfate ferreux et le produit à analyser ; or, le dégagement peut être parfois trop rapide, et, dans certains cas, avec des produits relativement volatils, on peut avoir une disparition de matière avant qu'elle ait été décomposée

(1) Voir *Dosage de l'azote nitrique dans les substances organiques ; composition chimique de divers cotons-poudres* (*Comptes rendus*, 1876, 2^e semestre, p. 787, et 1877, 1^{er} semestre, p. 609).

par le sel de fer. Aussi avons-nous encore, pour ce cas spécial, usé d'un tour de main.

Nous mettons dans le ballon les solutions de sulfate de fer et HCl ; nous faisons bouillir jusqu'à ce que l'air soit chassé, et nous introduisons par le tube à entonnoir la substance nitrée à analyser en solution plus ou moins étendue. Cette introduction a lieu aussi lentement que possible, afin qu'on soit assuré de la décomposition complète de l'azote nitrique par le sel ferreux. On peut à volonté, soit mettre dans le ballon le produit à analyser et de l'eau, puis introduire la solution ferreuse acidifiée lorsque l'air est complètement chassé, soit mettre le fer, l'acide et l'eau et introduire ensuite la matière dissoute. Au besoin, on peut mettre le produit, le sulfate de fer et l'eau, puis ajouter HCl par le tube à entonnoir.

En agissant ainsi, on supprime l'usage d'un appareil spécial, pour ne conserver que l'appareil classique de Schläsing. On supprime en même temps l'emploi de l'acide carbonique et du même coup les inconvénients dus à l'emploi de la potasse. Enfin, en utilisant l'eau distillée acide et bouillie, on élimine également une autre cause d'erreur. Dans ces conditions, on obtient des résultats aussi satisfaisants qu'en ayant recours à la méthode nitrométrique pratiquée à l'aide du nitromètre de Lunge, appareil dont l'emploi exige, d'après MM. Marqueyrol et Florentin, pour l'analyse du coton-poudre : 1^o un titre bien déterminé de l'acide sulfurique employé ; 2^o une durée d'agitation également déterminée ; 3^o en outre, il faut tenir compte de la solubilité du bioxyde d'azote dans l'acide sulfurique, solubilité qui doit évidemment varier avec la température.

Conclusion. — L'appareil classique de Schläsing, sans aucune modification ni complication, permet d'effectuer un dosage exact de l'azote nitrique dans les nitrates, le coton-poudre, la nitroglycérine, si l'on prend les précautions indiquées ci-dessus.

A propos du fluor dans les vins.

PAR M. LE D^r P. CARLES.

Le fluor, ou plus exactement ses combinaisons avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, désignées sous le nom de fluorures alcalins, ne jouissent plus de la même vogue que naguère, mais ils sont encore employés en œnologie, du moins hors de France. Les fabricants de produits œnologiques en introduisent dans leurs clarifiants à cause de leurs propriétés antiseptiques, et pourtant leur réputation à ce point de vue est bien surfaite.

Cette infidélité dans les effets attendus tient d'abord à ce que les levures naturelles du vin, ainsi que divers germes pathogènes, s'habituent assez vite à vivre et à se développer en présence des fluorures ; d'autre part, beaucoup de vins contiennent naturellement une quantité de chaux suffisante pour insolubiliser lentement le fluor ajouté et le faire passer dans les lies. C'est ce qui se produit surtout avec les vins de constitution peu acide.

Si les fluorures ont toujours des partisans, c'est aussi parce qu'ils sont sans odeur, sans saveur, sans action sur la couleur du vin, et aussi parce que ceux qui les vendent affirment qu'ils sont introuvables à l'analyse. La vérité, c'est que, dans les analyses courantes, on ne les recherche généralement pas, et souvent ils échappent lorsqu'on les recherche, parce que le travail nécessaire pour les caractériser nettement réclame un entraînement spécial. Quoi qu'il en soit, leur emploi en œnologie est interdit par la loi au même titre que l'usage des produits chimiques autres que l'acide sulfureux et l'acide citrique, que, d'ailleurs, on ne peut utiliser qu'à la condition de ne pas dépasser les doses maxima fixées par les règlements en vigueur.

En présence de cette interdiction formelle, nous ne comprenons pas qu'on persiste à nous demander de France et même de l'étranger : « Les fluorures introduits dans les aliments constituent-ils une drogue vraiment nuisible ? Dans le cas de l'affirmative, à partir de quelle dose ? »

Nous n'hésitons pas à dire que répondre catégoriquement à cette question dans un sens ou dans l'autre nous semblerait téméraire.

En effet, le fluor existe, cela n'est pas douteux, dans la majorité au moins des matières alimentaires naturelles. Sous quelle forme s'y trouve-t-il ? C'est variable ; ainsi que nous l'avons démontré pour les combinaisons phosphorées du vin, c'est en partie à l'état minéral et en partie à l'état de combinaison organique.

Ce fluor a un rôle physiologique déterminé par la nature. Comme le phosphore, il est chargé de s'unir à la chaux, à la magnésie et autres pour constituer le système osseux. Si les phosphates forment plus spécialement avec le calcaire la charpente de l'os, les fluorures constituent le ciment qui soude cette charpente. Ce sont eux qui assurent la résistance de l'os, sa dureté et parfois la finesse de son grain. L'ivoire de l'éléphant, celui de l'hippopotame abondent en fluorures, ainsi que l'émail de nos dents, de celles du chien et du porc. Nous en avons per-

sonnellement découvert aussi dans les écailles, les coquilles et les carapaces de tous les crustacés et mollusques de mer, de fleuve, de rivière, de ruisseau, d'étang, et même dans celles des escargots. Dans tous ces coquillages, la dureté, et parfois la finesse du tissu nacré sont en bonne part provoquées par les fluorures. Lorsque les fluorures manquent, l'émail ne protège plus les dents ; aussi la nature les accumule t-elle dans les points de ces organes qui doivent effectuer le plus de travail, et offrir le plus de résistance aux causes d'usure.

Il est donc nécessaire que le fluor se trouve non seulement dans tous les milieux liquides où vivent les crustacés et animaux marins (1), mais aussi dans les aliments où les espèces terrestres le prendront.

Si l'escargot de nos vignes possède du fluor dans ses coquilles, c'est parce qu'il s'assimile celui des feuilles de nos ceps. On le trouve, du reste, dans les cendres de sarments, dans celles du marc de vendange, dans les lies, surtout celles de premier soutirage. Il n'est donc pas étonnant qu'il existe aussi dans le vin ; mais comme ses proportions naturelles sont minimes, il est nécessaire, pour l'y retrouver aisément, d'opérer sur un volume assez considérable de liquide. Dans tous les cas, ce volume doit être notablement supérieur à celui qui est nécessaire pour débiter les fluorures ajoutés. De plus, il est quelquefois utile, pour retrouver le fluor naturel, d'alcaliniser le vin.

Le rôle que jouent les fluorures dans l'organisme ne saurait excuser les viculteurs qui seraient tentés d'en introduire dans leur vin, prétendant venir ainsi en aide à la nature. Il y a longtemps qu'en bourrant sournoisement de phosphate de chaux les salières de tous les restaurants de France, d'autres émettent une opinion semblable, que nous ne pouvons pas partager.

Lorsqu'on ajoute du phosphate de chaux au pied d'un cep de vigne, on augmente sans conteste son rendement en raisin. Le vin qui provient de ces raisins est plus riche en combinaisons phosphorées qu'il ne l'aurait été sans cet engrais ; ce vin est devenu ainsi meilleur et plus sain. Mais, en passant par la sève de la vigne, ce phosphate s'est vitalisé ; il a revêtu des formes minérales et organiques naturelles. A l'avance, chacun de nous sait que ces formes ainsi créées sont essentiellement favorables

(1) Nous avons trouvé le fluor en abondance dans l'eau de la mer, ce lieu de rendez-vous archi-séculaire de toutes les solutions pluviales des espèces chimiques terrestres ; nous l'avons découvert dans la généralité des eaux minérales, des eaux de puits, mais rarement dans les eaux potables superficielles.

à l'économie humaine ; chacun est convaincu que la dose optimale de phosphates n'y a pas été dépassée.

Quand, dans certains pays, au lieu de procéder ainsi, on ajoute le phosphate de chaux à la cuve, la forme minérale de ce sel est conservée, et nul n'oserait affirmer que, dans ces conditions, la dose optimale n'a pas été dépassée.

Il en est de même pour les fluorures. Ceux-ci constituent, mais à dose beaucoup plus faible, des éléments aussi indispensables que les phosphates à la formation du squelette, mais nous n'avons pas le droit, au point de vue hygiénique, de les introduire dans les aliments d'autrui, et cela parce que le produit que fabrique l'industrie ne se présente pas dans le même état que le produit naturel, dans lequel les principes constituants sont combinés, dosés et vitalisés de manière à former un ensemble s'adaptant aux besoins de la santé humaine.

En résumé, les fluorures chimiques, comme les phosphates de même espèce et autres, doivent être considérés comme des médicaments, c'est-à-dire comme des substances ne pouvant jouer un rôle utile que dans des états de maladie bien déterminés. Or, les médicaments ne doivent jamais être mélangés avec des aliments quels qu'ils soient, sans que l'opportunité de cette union soit dictée par des considérations thérapeutiques.

Le miel et son analyse,

PAR M. F. MUTTELET,

Docteur ès sciences, chimiste au Laboratoire central de la répression des fraudes (1).

Le miel figure aujourd'hui au premier rang parmi les substances alimentaires les plus falsifiées, et il est aisé de comprendre qu'il en soit ainsi, si l'on veut bien remarquer que les opinions les plus diverses et les moins précises circulent encore sur l'origine et la composition de ce produit naturel.

Le miel n'est pas, en effet, comme on le croit communément, un simple mélange d'eau et de sucre interverti plus ou moins riche en saccharose ; c'est, en réalité, un milieu complexe, dans lequel se rencontrent des matières dextriniformes et albuminoïdes, des composés acides qui en favorisent la conservation, des substances aromatiques qui le parfument, enfin des ferments divers qui en facilitent l'assimilation et font du miel un aliment de premier ordre pour les enfants et les malades.

D'autre part, lorsque le chimiste cherche, dans l'analyse très

(1) *Annales des falsifications* de décembre 1910.

délicate d'une substance aussi complexe, à s'éclairer sur la valeur des procédés d'investigation dont il dispose, il se heurte à une très sérieuse difficulté : comment pourra-t-il se procurer des échantillons de miels authentiques ? Car l'analyste ne saurait considérer comme tels que les produits prélevés par lui-même à la ruche, ou reçus par lui, de préférence en rayons, d'apiculteurs de sa connaissance et sur la loyauté desquels il est en droit de compter.

Les faits suivants montrent que ces précautions ne sont pas inutiles : le marché français est inondé, depuis quelque temps, de produits de provenance étrangère contenant souvent 80 p. 100 et même davantage de sucre interverti chimiquement. Ces produits, après avoir circulé chez nous comme miels naturels d'Allemagne, d'Autriche, de Suisse, etc., sont ensuite exportés comme miels naturels de France. On peut juger du tort ainsi causé à l'apiculture française et de la valeur des résultats analytiques obtenus par les expérimentateurs les plus scrupuleux, mais confiants en l'authenticité de pareilles substances.

Il existe encore un point, et non des moindres, sur lequel il paraît indispensable d'insister. Que doit-on entendre sous la dénomination de *miel* ? En d'autres termes, qu'elle est la définition du miel en tant que produit commercialement pur ?

Cette définition a été examinée et fixée par les Congrès de Genève (septembre 1908) et de Paris (octobre 1909), réunis sous le patronage de la Société universelle de la *Croix-Blanche de Genève*.

Dans ces deux Congrès, les compétences techniques et commerciales, c'est-à-dire les producteurs ou apiculteurs et les négociants, ont ainsi défini le miel :

Le miel est la substance que les abeilles produisent en transformant les sucs sucrés recueillis sur les végétaux et qu'elles emmagasinent dans les rayons.

Cette définition est d'ailleurs conforme à celle adoptée déjà dans différentes contrées de production du miel ; c'est, en quelque sorte, la traduction de la définition allemande des *Vereinbarungen Nahrungs und Genussmittel* et de la définition américaine de l'*Association of official agricultural Chemists* aux Etats-Unis.

Il en résulte, ce qui d'ailleurs peut paraître évident, que les abeilles nourries exclusivement à l'aide de solutions sucrées artificielles ne peuvent donner du miel, si toutefois, du reste, elles résistent à un pareil régime (1). La substance qu'elles produisent ainsi n'étant pas du miel, sa vente sous cette dénomination constitue une fraude tombant sous le coup de la loi du 1^{er} août 1905.

Mais il existe une pratique reconnue licite en apiculture et désignée sous le nom de *nourrissement* ; elle consiste à alimenter *temporairement* les abeilles à l'aide de sirops ou solutions sucrées, lorsque les plantes mellifères viennent à manquer au début du printemps, ou bien lorsque la réserve de miel pour l'hiver n'est pas suffisante pour assurer la subsistance du rucher.

Les sirops de sucre utilisés dans le nourrissement sont le plus souvent constitués de solutions de sucre ordinaire dans l'eau aromatisée avec du miel. On y ajoute quelquefois du sel, dans le but d'exciter les abeilles à sortir à l'apparition des plantes mellifères, ce qui est loin de constituer une alimentation artificielle prolongée de façon illicite.

L'emploi du sucre cristallisé blanc, pour le nourrissement des abeilles, constitue, selon M. R. Hommel, professeur d'apiculture à Riom et membre fondateur de la Société centrale d'apiculture, la méthode la meilleure et la seule recommandable. Ce savant distingué s'exprime ainsi :

« Au point de vue de la nourriture des abeilles, toutes les « matières contenant du sucre ne sont pas également bonnes ; la « meilleure est sans contredit le miel. A défaut de celui-ci, le seul « adjuvant recommandable est le sirop fait avec du sucre cris- « tallisé blanc ; les autres matières sucrées (glucose, jus de « fruits, etc.) peuvent donner la dysenterie et amener la mort. « Le nourrissement artificiel est toujours une opération délicate, « difficile et même dangereuse, et l'on commettrait une faute « grave en remplaçant plus de miel qu'il ne faut par du sirop » .

Au surplus, on remarquera de suite que la quantité de sirop ainsi introduite par les abeilles dans le miel commercial est forcément très réduite, puisque le nourrissement, lorsqu'il est pratiqué de façon exceptionnelle, et par suite licite, n'a lieu qu'à une époque où les abeilles ne produisent pas de miel, ces dernières n'employant alors le sirop de sucre que pour leur propre alimentation jusqu'à la venue des plantes mellifères.

Quoiqu'il en soit, la pratique du nourrissement est fort répandue, et la plupart des miels de rayons proviennent de ruches ainsi traitées. Or, ces miels, qui sont en quelque sorte les types des produits commercialement purs, ne contiennent pas de dérivés du furfurole. C'est là un point sur lequel sont d'accord tous les chimistes familiarisés avec l'analyse du miel.

A ce propos, il n'est pas sans intérêt de citer la statistique publiée par la *Société des chimistes-analystes suisses* de concert avec

(1) R. HOMMEL, *L'Apiculture par les méthodes simples*, p. 210.

la *Société des apiculteurs suisses* (1). Cette statistique porte sur près de 300 miels recueillis en commun par les deux Sociétés et examinés par différents laboratoires, tant privés qu'officiels. Aucun de ces miels ne donne la réaction colorée des dérivés du furfurole (réaction de Fiehe) ; aucun d'eux ne contient de dérivés furfuroliques. Or, ajoutez la statistique, le nourrissage est une pratique très répandue en Suisse. Enfin, remarque intéressante, tous les miels avaient été chauffés à 35° pour les fluidifier (Voir plus loin la recherche des dérivés du furfurole).

Ces faits sont en complet accord avec les résultats obtenus dans notre service, par M. E. Moreau, pharmacien de première classe, au cours de ses recherches sur les miels français (2).

Nous voici donc en possession d'une définition du miel commercialement pur ; d'autre part, nous savons que ce miel, même obtenu après nourrissage licite, ne contient pas de dérivés du furfurole ; enfin, nous sommes avertis des difficultés inhérentes à l'obtention de miels naturels authentiques. Abordons maintenant la partie analytique proprement dite.

L'analyse du miel comprenait, il y a peu de temps encore, notamment en France, le dosage des matières sucrées, un examen microscopique ayant pour but de déceler les grains de pollen, et la recherche de quelques fraudes grossières, telles que l'addition de fécule, d'amidon, de plâtre ou de glucose. Ces falsifications ne sont plus de mode aujourd'hui, et la fraude a recours maintenant à des pratiques plus savantes, presque scientifiques, telles que l'emploi du sucre interverti préparé chimiquement par les procédés les plus perfectionnés.

Tandis que la fraude empruntait à la science même les meilleurs de ces moyens, l'analyse chimique restait jusqu'à ces dernières années dans un état de stagnation des plus regrettables. Heureusement pour le commerce honnête en général et l'apiculture en particulier, le chimiste se trouve aujourd'hui beaucoup mieux armé, grâce à de nouveaux procédés d'investigation qui présentent une indiscutable valeur.

L'analyse complète d'un miel, telle qu'on doit la comprendre actuellement, comprend les opérations suivantes : examen organoleptique ; examen microscopique ; examen saccharimétrique ; examen chimique et examen biologique.

Nous traiterons ici sommairement les examens organoleptique, microscopique et saccharimétrique, laissant même de côté l'exa-

(1) Statistique des miels suisses, élaborée par la Société suisse des chimistes-analystes (année 1909).

(2) *Annales des falsifications*, 1910, p. 513.

men biologique (1), pour y revenir un peu plus tard ; mais nous parlerons plus longuement de l'examen chimique, qui, dans l'état actuel de la question, présente le plus d'intérêt autant par le nombre des éléments que par leur importance au point de vue du diagnostic.

Examen organoleptique. — Cet examen est très important lorsqu'il s'agit de miels d'origine, et l'analyste ne saurait alors négliger le concours du dégustateur ; mais il notera la couleur du produit primitif et celle de la solution aqueuse au dixième par exemple (voir la recherche du furfurol).

Examen microscopique. — Également important en ce qui concerne les miels d'origine, cet examen perd un peu de son intérêt dans le cas de miels mélangés, la présence de grains de pollen ne pouvant seule indiquer l'authenticité d'un miel. Il est facile, en effet, de saupoudrer de pollen une mixture quelconque.

Examen saccharimétrique. — Dans la plupart des cas, cet examen ne révèle rien d'anormal.

En particulier, la fraude à l'aide du sucre interverti artificiellement échappe à cet examen pris isolément ; il est vrai qu'il n'en est plus de même si l'on a soin de comparer les résultats qu'il fournit à ceux obtenus dans le reste de l'analyse. On ne saurait donc, en aucun cas, le négliger.

Notons en passant, qu'ici, également, l'analyse semble sortir de sa torpeur : de nouvelles méthodes ont été récemment publiées : méthode A. Jolles (2), méthode S. Rothenfusser (3), méthode L. Lemeland (4). Nous reviendrons prochainement sur l'emploi de ces procédés.

Examen chimique. — C'est actuellement la partie capitale de l'analyse d'un miel, autant, avons-nous dit, à cause du nombre des éléments envisagés qu'à cause de leur importance. Ces éléments sont : l'eau, l'acidité, les cendres, les matières dextriniformes et albuminoïdes, les dérivés du furfurol.

Eau. — 5 gr. de miel sont mélangés de pierre ponce granulée sèche, dans un petit cristalliseur de verre, et le tout est porté à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant (douze heures sont nécessaires). Il serait évidemment préférable d'effectuer cette dessicca-

(1) AUZINGER, *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel*, janvier 1910, p. 65 ; avril 1910, p. 353.

(2) D. JOLLES, *Zeits. f. Unters. d. Nahr. Genussmittel*, novembre 1910, p. 631.

(3) S. ROTHENFUSSER, *Zeits. f. Unters. d. Nahrungs u. Genussmittel*, 1909, p. 435.

(4) P. LEMELAND, *Journal de pharmacie et de chimie*, octobre 1910.

tion dans le vide à la température de 60-70°, afin d'éviter toute destruction de la matière sucrée; toutefois l'emploi de l'étuve ordinaire conduit à des résultats satisfaisants dans le cas d'analyses comparatives; on peut, d'ailleurs, les rapprocher de ceux qu'on obtient en déterminant la densité de la solution aqueuse du miel examiné. Le maximum de la teneur en eau est de 25 p.100.

Acidité. — On évalue couramment cette acidité en acide formique, sans être d'ailleurs fixé sur sa nature. On peut opérer comme suit: 20 gr. de miel sont dissous dans l'eau, et la solution est étendue à 100 cc.; on filtre si c'est nécessaire; 50 cc. du filtratum sont titrés à l'aide de la potasse N/20 en présence de la phtaléine du phénol; chaque cc. de potasse N/20 correspond à 0gr.0023 d'acide formique. L'acidité normale varie entre 0,05 et 0,25 p.100, exprimée en acide formique.

Cendres. — 5 gr. de miel sont chauffés, avec précaution, dans une capsule de platine tarée; lorsque la caramélisation est complète, on élève peu à peu la température au rouge sombre, qu'on maintient jusqu'à l'obtention de cendres blanches. Il est quelquefois nécessaire de recourir au moufle. Lorsqu'il est utile de procéder à l'analyse des cendres, on incinère une plus grande quantité de produit; on recherche et l'on dose les chlorures et les sulfates, dont la présence en quantité notable constitue une forte présomption de fraude.

Matières dextriniformes. — Les miels naturels contiennent des matières dextriniformes en quantité variable, mais le plus souvent dosables. On peut procéder à ce dosage de plusieurs manières: par exemple, on élimine les sucres par fermentation, puis on dose la dextrine, soit optiquement, soit par pesée après une précipitation alcoolique. Il n'est pas nécessaire, toutefois, lorsqu'on a recours à cette précipitation, de détruire préalablement les matières sucrées; on peut alors opérer comme suit: 40 gr. de miel sont dissous dans environ leur poids d'eau au bain-marie, et la solution, versée dans un ballon jaugé de 100 cc., est additionnée peu à peu d'alcool à 95° jusqu'au trait de jauge, en ayant soin d'agiter constamment; on abandonne le tout au repos pendant 24 heures; on décante sur filtre; on lave le précipité à l'aide de 10 cc. d'alcool fort, puis on le redissout dans l'eau; la solution obtenue est filtrée, et, dans le filtratum, on dose la dextrine en la précipitant de nouveau par l'alcool et la recueillant sur filtre taré. Il est indispensable de rechercher si le précipité contient des matières sucrées; s'il en contient, on

doit en déterminer la quantité à l'aide de la liqueur de Fehling, avant et après inversion.

Enfin, il y a lieu de rechercher si la dextrine est d'origine naturelle ou si elle provient partiellement d'une addition de glucose. Pour arriver à ce résultat, J. Fiehe (1) a indiqué un procédé basé sur ces faits : les matières dextriniformes du miel ne précipitent pas par l'alcool, en présence d'un acide organique ou minéral, dans un milieu de concentration déterminée, tandis que, dans ces conditions, la dextrine provenant du glucose précipite.

Le mode opératoire est le suivant : la solution de miel (1 + 2) est additionnée d'une solution de tannin et portée au bain-marie. Dans ces conditions, on précipite les matières albuminoïdes qui pourraient gêner ultérieurement : après 12 heures de chauffe, on filtre ; puis à 2 cc. du filtratum limpide on ajoute 2 gouttes d'HCl concentré ($D = 1,19$), et 20 cc. d'alcool à 94°. Dans le cas d'un miel naturel, le liquide reste limpide, tandis qu'avec un miel additionné de glucose on obtient un trouble laiteux.

Matières albuminoïdes. — Il en est des matières albuminoïdes comme des matières dextriniformes : elles existent dans les miels naturels en quantités variables, mais dosables. On obtient rapidement des résultats comparatifs en employant le procédé de Lund (2), qui consiste à précipiter une solution aqueuse de miel soit par le tannin, soit par l'acide phosphotungstique.

Réactif : solution de tannin à 0,5p.100 ;

Liquide à examiner : solution filtrée de miel à 10p.100.

Appareil : un tube de verre formé de deux parties cylindriques de longueur et de diamètre différents : la partie étroite, inférieure, est graduée en dixièmes de cc. pour un volume total de 5 cc. La partie supérieure, plus large, porte deux traits de jauge pour 20 cc. et 40 cc.

Mode opératoire : 20 cc. de la solution à examiner sont introduits dans l'appareil, additionnés de 5 cc. de réactif au tannin, puis d'eau distillée, pour compléter les 40 cc. Le tout est rendu homogène par agitation et abandonné au repos pendant 24 heures ; on lit alors le volume du précipité qui s'est rassemblé dans la partie graduée. Le procédé n'a évidemment pas la rigueur d'un dosage gravimétrique, mais il donne rapidement des résultats comparatifs, et, à ce point de vue, il est réellement intéressant.

(1) J. FIEHE, *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel*, 1909, p. 30.

(2) LUND, *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel*, 1909, p. 128.

(A suivre).

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique.

Nous recevons de M. Wuyts, chimiste au laboratoire de l'Etat de Liège, auteur d'un article sur le *dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2p.100*, qui a paru dans le numéro d'avril 1911 de ce Recueil, page 134, la note suivante que nous nous empressons de publier :

« J'ai lu, dans le numéro de juin des *Annales de chimie analytiques*, une note dans laquelle MM. Guerry et Toussaint, chimistes au laboratoire de Liège, prétendent que j'aurais eu connaissance des recherches faites par eux sur le même sujet que celui que j'avais traité dans le numéro d'avril du même Recueil, et regrettent que je ne leur en aie pas référé avant de publier mon article. Je proteste contre cette insinuation, qui permet aux lecteurs des *Annales* de supposer que j'aurais eu l'indélicatesse de profiter des travaux d'autrui. Je déclare formellement avoir ignoré les recherches de MM. Guerry et Toussaint, et, dans celles que j'ai faites moi-même dans le but de rendre pratique le dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique, j'ai été exclusivement guidé par mon directeur.

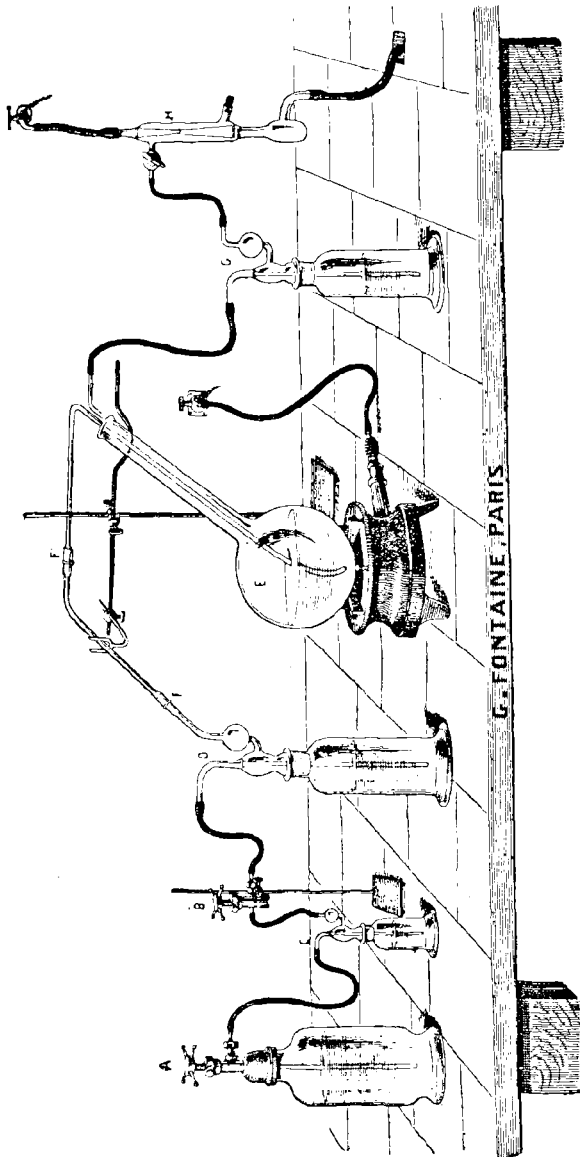
Je dois, d'ailleurs, ajouter qu'avant de donner mon article aux *Annales de chimie analytiques*, je l'avais publié plusieurs mois auparavant dans les *Annales de pharmacie de Louvain* (août 1910, p. 337) ; MM. Guerry et Toussaint en ont eu connaissance par des tirés à part qu'ils ont eu entre les mains, et, à ce moment, ils se sont bien gardés de faire auprès d'un journal local la réclamation qu'ils ont cru devoir adresser à un journal étranger ».

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Destruction des matières organiques pour la recherche des poisons minéraux. — M. BRETEAU (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 1^{er} février 1911). — Pour la recherche des poisons minéraux dans les aliments, dans les cadavres, etc., au point de vue médico-légal, il est nécessaire de détruire complètement les matières organiques. On a déjà proposé un grand nombre de procédés destinés à réaliser cette destruction.

Dans la plupart de ces procédés, on utilise l'acide nitrique, mais M. Breteau estime qu'on peut éviter une consommation

exagérée de cet acide en lui substituant les vapeurs nitreuses.
La méthode que propose M. Breteau permet de détruire complè-



tement d'assez grandes quantités de matières organiques en un temps relativement court ; elle offre, en outre, l'avantage de réduire la surveillance au minimum.

Mode opératoire. — On introduit, dans un ballon E en quartz ou en verre d'léna de 2 litres, 300 gr. de la matière organique à détruire ; on ajoute 300 cc. d'acide sulfurique ($D = 1,84$) ; il est avantageux d'ajouter, en outre, 0gr.20 de sulfate de cuivre (ou de sulfate de manganèse, ou de sulfate de mercure, ou de nitrate d'argent, ou d'anhydride vanidique). Un tube de quartz ou de verre FF, adapté au ballon, conduit au fond de ce ballon les vapeurs nitreuses, lesquelles sont produites par le passage d'un courant de gaz sulfureux, provenant de la détente en A de l'anhydride liquide, dans 1/2 litre d'acide nitrique ($D = 1,39$) contenu dans un laveur D de Durand.

En agissant sur la vis micrométrique B ou, à défaut, sur la vis A du siphon d'anhydride sulfureux, on règle le courant de vapeurs nitreuses ; des tampons de coton de verre, disposés dans les branches du laveur, arrêtent les vésicules liquides qui pourraient être entraînées. Le petit laveur C retient les gouttelettes d'acide sulfureux.

On peut encore produire les vapeurs nitreuses en faisant tomber goutte à goutte de l'acide nitrique sur de l'amidon contenu dans un ballon placé dans un bain-marie bouillant.

Le tube qui amène les vapeurs nitreuses dans l'acide sulfurique peut, à défaut de joints rodés, être relié à la branche du laveur par un joint au plâtre ou par un tube de caoutchouc à vide, mais alors le diamètre de ce tube est choisi de manière qu'il rentre à frottement doux dans la branche du laveur, pour que le caoutchouc soit soustrait au contact des vapeurs nitreuses.

On chauffe soigneusement le ballon sur un petit réchaud à gaz, et l'on règle le courant de vapeurs nitreuses de telle sorte qu'elles colorent d'une façon permanente l'atmosphère du ballon.

La matière se liquéfie d'abord ; de la vapeur d'eau et de la mousse se produisent ; enfin la matière se carbonise ; le liquide sulfurique noircit, et les vapeurs blanches d'acide sulfurique apparaissent ; on règle alors le chauffage de façon à réduire l'ébullition au minimum, et sans qu'il se produise un dégagement exagéré de vapeurs blanches hors du ballon. Ces vapeurs sont évacuées dans une hotte à fort tirage ou aspirées par une pompe à eau après avoir traversé un laveur G contenant une solution alcaline.

Si l'on prévoyait un manque d'acide sulfurique, il faudrait en ajouter 50 cc. après avoir laissé refroidir le contenu du ballon.

La destruction de la matière se fait progressivement ; le liquide acide s'éclaircit peu à peu, comme s'il s'agissait d'une destruction par le procédé Kjeldahl où la petite quantité de mercure utilisée comme agent catalyseur serait remplacée par un peu d'acide nitrosulfurique incessamment reconstitué.

Cette dernière partie de l'opération est la plus longue ; finale-

ment, on obtient un liquide incolore ou de couleur jaune-paille, qu'on concentre, s'il y a lieu, dans une capsule de platine.

Dans le cas où il a été ajouté du sulfate de cuivre, le liquide sulfurique évaporé retient énergiquement de la vapeur nitreuse, probablement sous forme de nitrosulfate de cuivre. Il convient donc, avant de reprendre par l'eau, d'ajouter quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque ou d'urée au liquide sulfurique concentré et chaud.

Le liquide, étendu d'eau, est traité selon les procédés habituels pour la recherche des poisons minéraux.

Le foie, le cerveau, les cheveux, le sang, les intestins, le cœur, le rein, etc., sont aisément détruits.

Il faut environ 4 heures pour détruire complètement 300 gr. d'organe. On emploie de 100 à 150 gr. d'anhydrique sulfureux. Le demi-litre d'acide nitrique peut servir pour 4 ou 5 destructions; il contient alors une très grande quantité de sulfate acide de nitrosyle. La vapeur nitreuse pourrait en être facilement dégagée en y faisant tomber de l'eau goutte à goutte.

Réactions et dosage de l'arsénobenzol ou 606. — MM. DENGÈS et LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1911). — Le couple eau oxygénée et sulfate de cuivre, que M. Denigès a proposé comme réactif de la morphine, de la cupréine et en général, des fonctions phénolées et aminées (1), peut servir à caractériser l'arsénobenzol d'Ehrlich ou 606.

1° Si l'on prend 5 cc. d'une solution à 1 p. 1000 de ce produit, qu'on l'additionne de 1/2 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes, de 1/2 cc. d'ammoniaque, puis d'une goutte d'une solution de sulfate de cuivre à 4 p. 100, on obtient une coloration bleu-vert très intense. Cette coloration passe au rouge par addition d'un acide fort, HCl par exemple. Si l'on ajoute de l'alcool à 90° au liquide bleu, il se produit un précipité bleu, qu'on peut séparer par centrifugation.

Cette réaction est encore nettement perceptible en opérant sur 2/10 de milligr. d'arsénobenzol.

2° Si l'on ajoute, à 5 cc. de solution au millième de 606, une goutte de perchlorure de fer officinal, on obtient une coloration rouge-violet intense, persistant après addition d'HCl ou de SO^2H^2 .

3° En ajoutant goutte à goutte de l'eau bromée à la même solution d'arsénobenzol, on observe aussi une coloration rouge-violet.

On peut produire les réactions 1° et 3° en opérant sur des parcelles très faibles de 606 en nature au lieu d'opérer sur une solution.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, pp. 56 et 101.

4° Le réactif de Bougault (1) permet aussi de caractériser l'arsénobenzol. Le résultat obtenu diffère suivant qu'on opère directement ou après oxydation de la molécule arséno-organique. Dans le premier cas, on met gros comme une tête d'épingle du produit dans un tube à essais avec 1/2 cc. d'eau et 1 cc. de réactif; on chauffe au bain-marie d'eau bouillante; il se produit un trouble jaune-orangé, suivi d'un précipité de même couleur par refroidissement. Dans le deuxième cas, on commence par ajouter à l'arsénobenzol 6 gouttes de solution de permanganate de potasse à 2 p.100; on agite; on ajoute 3 gouttes d'HCl pur, et l'on fait bouillir jusqu'à décoloration complète; on ajoute alors 1 cc. de réactif Bougault, et l'on porte au bain-marie d'eau bouillante; on obtient un trouble brun-rougeâtre, suivi d'un dépôt de même couleur après refroidissement.

Pour doser l'arsénobenzol, on prend dans une capsule de porcelaine 10 cc. de solution de ce produit au millième, soit 1 centigr., qu'on additionne de 10 cc. d'eau et de 1 cc. de SO_4H^2 concentré et pur; on chauffe vers 60 à 70°; on enlève le feu, et l'on ajoute goutte à goutte une solution de permanganate de potasse N/10 jusqu'à ce que la coloration rose qu'on observe persiste pendant une minute. A ce point, on a versé 10 cc.2 ou 10 cc.3 de réactif. On peut donc dire que chaque milligr. de 606 exige très sensiblement, pour son oxydation, 1 cc. de permanganate de potasse N/10.

Comme ce titrage peut être effectué sur 5 milligr. de substance et que quelques milligr. suffisent pour les réactions d'identité ci-dessus indiquées, on voit qu'avec 1 centigr. à peine on peut caractériser et doser le 606.

Falsification de la poudre d'ipéca par les grignons d'olive. — MM. PLANCHON et JUILLET (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* d'avril 1911). — MM. Planchon et Juillet ont examiné 48 échantillons de poudre d'ipéca; sur ce nombre, le tiers a paru conforme au Codex, en ce sens que la poudre ne contenait aucun élément étranger à l'ipéca; on y rencontrait seulement une proportion insignifiante de trachéides provenant du méditullium, ce qui prouvait que la pulvérisation avait été poussée un peu trop loin.

Dans un autre tiers, le méditullium avait été pulvérisé d'une façon plus ou moins complète, et l'on y rencontra de nombreux débris ligneux et des trachéides. Ces poudres n'étaient pas falsifiées, mais elles n'étaient pas conformes au Codex, qui recommande d'arrêter la pulvérisation lorsqu'on a obtenu à l'état de poudre les trois quarts du poids de la racine employée, le restant étant constitué par le méditullium.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 382.

Le troisième tiers était véritablement falsifié, et la substance étrangère ajoutée était du grignon d'olive. Dans deux ou trois échantillons, la proportion de grignon d'olive était d'environ 40 p.100; les autres en renfermaient de 3 à 15 p.100 environ.

L'aspect des poudres ainsi falsifiées ne permet pas de déceler la fraude; on est obligé de recourir à l'examen microscopique.

Sans s'étendre sur les caractères microscopiques de la poudre d'ipéca, MM. Planchon et Juillet rappellent que cette poudre renferme toujours une très forte proportion d'un amidon en grains isolés ou associés par 3 ou 4 en amas mamelonnés. Ces grains d'amidon n'ont pas de stries, mais ils ont presque toujours un hile. Leurs dimensions sont en moyenne de 10 μ . Des raphides très délicates, brisées ou entières, isolées, rarement en paquets, s'y trouvent mêlées avec des débris de membranes celluloses déchiquetées. Les trachéides doivent y être extrêmement rares, la présence d'un très grand nombre de ces éléments anatomiques prouvant que, lors de la confection de la poudre, le médullium a été pulvérisé.

La recherche des grignons d'olive se fait d'après les indications déjà données dans un article concernant la falsification de la noix vomique (1).

Lorsque la proportion de grignon d'olive est faible et ne dépasse pas 5 p.100, par exemple, la recherche des éléments caractéristiques de cette substance est un peu délicate. Dans ce cas, on procède à un essai pratiqué de la manière suivante : on introduit dans un tube à essai un peu de la poudre à essayer, puis un peu d'eau ; après agitation, on décante ; on renouvelle la décantation une ou deux fois ; le grignon d'olive, qui est plus dense, gagne le fond du tube.

Emploi des saponines pour la préparation des mélanges insecticides et anticyptogamiques.

M. GASTINE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 février 1911). — Lorsqu'on emploie en pulvérisations les mélanges destinés à la destruction des insectes, on facilite le mouillage des feuilles en ajoutant un savon alcalin à ces mélanges ; on peut obtenir le même résultat avec les saponines, qui présentent l'avantage de n'être pas décomposées ou précipitées par les liquides acides et par les solutions métalliques ; de plus, les saponines sont inoffensives pour les végétaux.

L'écorce de quillaya, la saponaire, la nielle renferment de la saponine, mais M. Gastine fait remarquer que le fruit du *Sapindus utilis*, arbre cultivé depuis longtemps en Algérie, en contient des proportions considérables ; le péricarpe du fruit renferme

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 261.

50 p. 100 de son poids d'une saponine soluble dans l'eau et dans l'alcool ; la saponine du *Sapindus* permet d'obtenir des liqueurs insecticides douées d'une grande adhérence et des émulsions très mouillantes et très stables.

On se sert beaucoup en Italie, pour la destruction d'une petite cochenille très dangereuse, la *Diapsis pentagona*, qui attaque les mûriers, les arbres fruitiers et autres végétaux, d'émulsions d'huiles de goudron de houille ou de pétrole brut ; bien qu'on ajoute à ces émulsions du sel marin, dans le but d'augmenter la densité du liquide, et de la farine de froment pour favoriser l'émulsionnement, les mélanges manquent de stabilité, ce qui constitue une cause d'insuccès ; d'autre part, les savons alcalins, avec lesquels les émulsions sont assez stables, ont l'inconvénient d'affaiblir la toxicité des huiles de goudron de houille et du pétrole brut. En ajoutant aux mélanges insecticides à base d'huiles de goudron de houille et de pétrole brut de la poudre de quillaya, ou de saponaire ou de farine de nielle, on obtient des émulsions stables très fines, mais le résultat est encore plus satisfaisant avec la poudre du péricarpe de la graine de *Sapindus*. Il suffit de 20 gr. de cette poudre dans 10 litres d'eau pour émulsionner 70 gr. d'huile de goudron de houille ; l'émulsion est si fine qu'elle passe en partie à travers les filtres en papier et que, au microscope, elle a l'apparence du lait.

Aux émulsions d'huiles de houille on peut adjoindre des sels de cuivre sans altérer la propriété de bien mouiller les feuilles, propriété qui est très précieuse, car le mouillage augmente l'adhérence.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai du plomb. — M. E. W. BUSKETT (*Eng. and mining Journal*, 1910, p. 408). — Cette méthode est spécialement adaptée au dosage du plomb dans les résidus, scories, etc. ne contenant pas plus de 5 p. 100 de plomb. On fait bouillir 1 gr. du minerai avec 10 cc. d' AzO_2H ; on évapore à siccité ; on reprend par 25 cc. de solution d'acétate d'ammonium ; on fait bouillir ; on filtre, et le résidu est lavé une fois à l'eau chaude. Le plomb qui se trouve dans le filtratum est précipité à l'aide d'une solution saturée de bichromate de potassium, à laquelle on ajoute assez d' AzH_3 pour produire une coloration jaune ; on fait bouillir le mélange ; on filtre ; le précipité est lavé au moins trois fois avec de l'eau bouillante ; le chromate de plomb est dissous sur le filtre avec une solution d' HCl dilué au 1/3 et lavé à l'eau froide. La solution est titrée à froid avec une solution de sulfate ferroso-

ammonique en employant le ferricyanure de potassium comme indicateur.

La solution de sulfate de fer ammoniacal est préparée en prenant 14 gr. 19 de sel pur par litre d'eau contenant environ 10 cc. de SO^4H^2 libre et un petit morceau d'aluminium; 1 cc. équivaut à 0 gr. 0023 de plomb.

La solution d'acétate d'ammonium est obtenue en mélangeant 100 cc d' AzH^3 , 250 cc. d'acide acétique cristallisable et 600 cc. d'eau.

P. T.

Dosage du cuivre par le sulfocyanure. — M. U. TSU-KAKOSKI (*Eng. and. mining Journal*, 1910, p. 969, et *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1387). — Le cuivre est précipité de la solution du minerai sous forme de sulfocyanure cuivreux, qui est filtré, puis, s'il est en petite quantité, on le dissout sur le filtre par AzO^3H chaud étendu de son volume d'eau. Autrement on passe le précipité dans un bécher, et l'on dissout dans 1 à 2 cc. d' AzO^3H concentré. La solution, après avoir bouilli pendant 2 à 3 minutes, sert à dissoudre ce qui est resté sur le filtre : on fait bouillir la solution de nitrate de cuivre pendant quelques minutes, puis on ajoute AzH^3 en léger excès ; on fait bouillir pour chasser cet excès, et l'on ajoute 2 à 3 cc. d'acide acétique ; enfin, la solution refroidie est titrée par l'hyposulfite de sodium.

P. T.

Dosage indirect d'un mélange de niobium et de tantale. — MM. H. W. FOOTE et R. W. LANGLEY (*Amer. Journ. of Science*, 1910, p. 393, et *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1911, p. 51). — Les oxydes sont précipités ensemble, calcinés et pesés ; on détermine le poids spécifique du mélange, et la proportion de niobium est déduite de déterminations préalables et exactes des poids spécifiques de mélanges connus. Le mélange des oxydes, obtenu dans le cours de l'analyse, est dissous dans l'acide fluorhydrique ou fondu avec du fluorhydrate de fluorure de potassium, le produit de la fusion étant dissous dans l'eau et l'acide fluorhydrique. Les oxydes sont précipités par AzH^3 , filtrés et lavés à l'eau ammoniacale, puis redissous dans l'acide fluorhydrique. La solution est évaporée à siccité ; le résidu est humecté avec SO^4H^2 et chauffé jusqu'à expulsion complète de l'acide fluorhydrique ; on ajoute de l'eau et l'on rend ammoniacal ; on filtre ; on lave, et le précipité est calciné et pesé ; on le chauffe alors au chalumeau pendant une heure, puis la densité est déterminée. La densité n'est pas une fonction linéaire du pourcentage de l'un ou de l'autre, mais la courbe obtenue semble

indiquer l'existence de solutions de l'un ou de l'autre dans le second.

Ta ₂ O ₅ p. 100	Poids spécifique	Ta ₂ O ₅ p. 100	Poids spécifique	Ta ₂ O ₅ p. 100	Poids spécifique
0	4,552	50	5,850	85	7,961
5	4,650	60	6,434	90	8,098
10	4,746	65	6,737	95	8,243
20	4,929	70	7,083	100	8,716
30	5,200	75	7,441		
40	5,474	80	7,654		

P. T.

Analyse de la monazite. — M. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Survey*, 1910, p. 4, et *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1304). — D'après l'auteur, il est difficile d'arriver à une décomposition complète par une seule attaque, et, quoique l'attaque par SO₂H² ou un flux acide soit recommandée par les différents auteurs, on arrive aussi rapidement en fondant au carbonate de sodium et épuisant le phosphate par l'eau. Cette méthode est particulièrement convenable lorsqu'on dose le phosphore.

Ordinairement, trois ou quatre attaques du résidu par SO₂H², puis par le flux alcalin, sont nécessaires pour que toutes les terres rares soient en solution.

Tout le thorium est précipité par un excès d'acide oxalique, même en présence de sels ammoniacaux. Les oxalates sont convertis en nitrate en chauffant avec AzO₂H fumant ou en chlorures par ébullition avec NaOH, filtration, lavage des hydrates et redissolution dans HCl.

Une des méthodes les plus rapides pour doser la thorine dans les sables monazités est celle de Benz à l'eau oxygénée. L'ancien procédé de Wells à l'hyposulfite de sodium est bon, mais plus long.

Dans la méthode au peroxyde, où le thorium est précipité à l'état de peroxyde de thorium, l'auteur estime qu'en observant toutes les conditions observées par Benz, le thorium peut ne pas être complètement précipité.

Aussi, en présence du cérium, plusieurs reprécipitations sont-elles nécessaires. Les résultats obtenus par la méthode de Benz donnent une bonne approximation, le cérium entraîné en petite quantité pouvant compenser le thorium non précipité. Même avec la méthode à l'hyposulfite de sodium, il faut plusieurs précipitations pour éliminer le cérium, et il est préférable de convertir le dernier précipité, d'abord en hydrate, puis en oxalate, afin d'éliminer les impuretés.

Les résultats suivants ont été obtenus sur la monazite de la *Centerville Company*, Centerville (Idaho).

	Oxyde de thorium p. 100 —
1 ^o Attaque par les alcalis et une reprecipitation du peroxyde	2,64
2 ^o Attaque acide et une reprecipitation du peroxyde	3,34
3 ^o Attaque par SO^2H^2 et une precipitation par $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$	3,22
4 ^o Attaque alcaline et une precipitation par $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$	3,06
5 ^o Autre attaque et deux precipitations par $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$	2,77
Moyenne	3,01

P. T.

Dosage de l'acide phosphorique. — M. G. JÖRGENSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 342). — L'auteur a fait connaître (1) en 1905 un procédé qu'il déclare précis à 1/1000 près pour le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates et les engrais ; cette publication a été accompagnée d'une documentation justificative. La méthode adoptée par les laboratoires officiels du Danemark a subi diverses propositions de modifications ; Jørgensen défend son mode opératoire, que nous rappelons rapidement :

1^o *Réactifs* : a) *Solution molybdique* : 100 gr. de molybdate d'ammonium pur sont dissous dans 280 cc. d'ammoniaque (D = 0,97) ; 300 cc. de cette solution filtrée sont versés lentement, en agitant fortement, dans 700 cc. d' AzO^3H (D = 1,24) ; on laisse reposer pendant 24 heures.

Le liquide ammoniacal est préparé en mélangeant 84 cc. d'ammoniaque (D = 0,91) avec 196 cc. d'eau ; AzO^3H (D = 1,21) est obtenu en mélangeant volumes égaux d'eau et d' AzO^3H (D = 1,4).

b) La *solution de nitrate d'ammonium* contient par litre 40 gr. de nitrate d'ammonium et 10 gr. d' AzO^3H ; on la prépare en mélangeant 90 cc. d' AzO^3H (D = 1,4) avec environ 1.500 cc. d'eau, 80 cc. d'ammoniaque (D = 0,91) et amenant le volume à 2 litres.

c) La *solution magnésienne* est obtenue en dissolvant 50 gr. de $\text{MgCl}^2\text{6H}^2\text{O}$ pur et 150 gr. de chlorure d'ammonium, et amenant le volume à un litre.

(1) Consulter : *Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter* (original) ; *The Analyst.*, 1909, p. 392 (description) ; Congrès international de chimie appliquée de Londres ; *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 273 et 1907, p. 370.

d) L'eau ammoniacale contient par litre 25 gr. d'ammoniaque.

2° *Mode opératoire.* — 5 gr. de phosphate, introduits dans une fiole de 250 cc., sont attaqués à l'ébullition faible par 20 cc. d'AzO³H (D = 1,24) pendant 1/4 d'heure. Après refroidissement, on affleure avec de l'eau; 50 cc. de la solution (représentant 1 gr.) sont versés dans une fiole de 250 cc. et additionnés de 165 cc. de la solution molybdique; on porte au bain-marie à 50° pendant 10 minutes, en agitant souvent; on refroidit pendant 1/4 d'heure dans l'eau courante et on laisse reposer pendant la nuit; le précipité molybdique est filtré sur un filtre épais et lavé dix fois par décantation en employant chaque fois de 20 à 25 cc. de la solution de nitrate d'ammonium.

Si l'on craint de n'avoir pas précipité tout l'acide phosphorique (par exemple lorsque le réactif molybdique a commencé à déposer des cristaux), on ajoute de la liqueur molybdique au filtratum; on chauffe à 50°, et on laisse reposer pendant une nuit. Pour s'assurer que le lavage est suffisant, on ajoute au filtratum quelques gouttes de SO⁴H² et 2 fois son volume d'alcool; il ne doit pas y avoir précipitation de sulfate de chaux.

Le précipité molybdique, lavé, est dissous dans 100 cc. de liquide ammoniacal; on lave 8 fois avec 10 cc. du même liquide, afin d'avoir en tout environ 180 cc. de solution. La fiole est couverte d'un verre de montre et chauffée jusqu'à apparition des premières bulles de vapeur; on retire du feu, et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant continuellement, 30 à 35 cc. de solution magnésienne; on recouvre, et, pendant le refroidissement, surtout au début, on agite fréquemment; lorsque l'addition de solution magnésienne a été faite goutte à goutte, le précipité prend toujours une forme cristalline concrète; si cela n'a pas lieu, il faut provoquer la concrétion en agitant continuellement après précipitation jusqu'à ce qu'on l'obtienne.

Après un repos minimum de 4 heures, on peut filtrer; un repos plus long, même de plusieurs jours, ne change pas le résultat.

Après lavage complet avec l'eau ammoniacale, on lave une fois à l'alcool; on calcine le filtre et le précipité ensemble; on recommande, pour la filtration, l'emploi du creuset avec filtre en mousse de platine.

Pour les engrais courants du commerce, l'auteur recommande les quantités suivantes de solutions :

	Pour 50 cc. de l'extrait aqueux correspondant à 1 gr. de superphosphate p. 100.	Pour 100 cc. d'un extrait dans l'acide citrique à 2 p. 100 de 1 gr. de phosphate Thomas à 10-15 p. 100
Liquide molybdique. . .	75 cc.	100 cc.
Liquide ammoniacal. . .	100 —	75 —
Liquideur magnésienne. de 15 à 20 —	—	de 12 à 15 —

N. v. Lorenz (1) recommande la précipitation à chaud avec une solution molybdique contenant du sulfate d'ammonium, et il dessèche pendant 30 minutes dans l'air confiné; son coefficient est 3.295 p. 100 $P^{2}O^{5}$. Jörgensen n'accorde aucune confiance à la pesée du précipité molybdique, parce que sa teneur en $P^{2}O^{5}$ n'est pas constante surtout lorsque la liqueur molybdique contient du sulfate d'ammonium, et v. Lorenz lui-même note des variations de 3.317 à 3.291. On doit préférer les méthodes donnant à peser des corps permettant de calculer le corps cherché d'après le poids moléculaire. Il serait préférable de calciner; le résidu correspond approximativement à la formule $P^{2}O^{5} 24MoO^{3}$.

Récemment W. Fresenius et L. Grünhut (2) ont donné leur avis sur le procédé v. Lorenz et donné la préférence à celui de Jörgensen.

L'auteur conclut que sa méthode est la plus précise pour l'analyse des phosphates bruts et des engrais où il s'agit, comme dans le cas d'analyses de départage, de donner des résultats à moins d'un dixième près.

Même sujet. — M. JÖRGENSEN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 337). — L'auteur répond à des objections élevées par Bube contre son procédé de précipitation du phosphate ammoniac-magnésien. Il résulte de sa note : 1° que contrairement à l'opinion émise par Bube sur la possibilité de précipitation d'hydroxyde de magnésium dans les conditions indiquées, on peut augmenter encore les proportions de chlorure de magnésium sans que cette précipitation se produise

2° Qu'il est absolument nécessaire d'agiter soigneusement pendant et après la précipitation pour obtenir des résultats corrects.

E. S.

Dosage du mercure dans ses minerais. — M. G. A. JAMES (*Engin. and mining Journal*, 1910, p. 800). — L'appareil consiste en un creuset de nickel ayant un couvercle en argent formant un joint parfait, lequel est refroidi au moyen d'un petit réservoir en cuivre à circulation d'eau. On pèse 0 gr. 5 à 2 gr. de minerai, qui sont mélangés avec un volume égal de carbonate de chaux précipité et quatre fois son poids de fil de fer propre; le creuset, supporté par un carton d'amiante percé d'un trou, est muni de son couvercle; la circulation d'eau est établie; on chauffe le fond du creuset au rouge sombre pendant 15 minutes, et on laisse refroidir. L'augmentation de poids du couvercle donne la

(1) *Oesterr. Zeitung*, n° 1, 1911, et *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 236.

(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 90.

quantité de mercure. Le contact entre le réservoir en cuivre et le couvercle en argent est assuré par une goutte d'eau, versée sur ce dernier.

Si cette dernière, pendant le chauffage s'est évaporée, cela démontre que la température a été trop élevée.

L'addition de carbonate de chaux rend le dégagement du mercure plus uniforme.

P. T.

Nouvelle méthode d'analyse du métal blanc. —

M. E. SCHÜRMAN (Mitt. Kgl. Material, 1910, p. 349, et Journ. of Soc. of chem. Industry, 1910, p. 1110). — 1 gr. de tournures est traité avec 20 cc. de chloroforme et 5 cc. de brome; on chauffe s'il est nécessaire; la dissolution est presque complète en quelques minutes. La solution est maintenue chaude pendant une demi-heure, et les morceaux non décomposés sont écrasés à l'aide d'une baguette de verre. L'étain, l'antimoine, l'arsenic sont dissous; on filtre la solution froide sur de l'amiante; on ajoute au filtrat 60 cc. d'une solution aqueuse à 10 p.100 d'acide oxalique; on agite; le chloroforme est séparé, puis agité avec 60 cc. d'une solution aqueuse à 4 p.100 d'acide oxalique. Les deux solutions oxaliques sont mélangées, et le brome est chassé par un courant d'acide carbonique; la solution est diluée à 300 cc., puis chauffée à l'ébullition, et l'antimoine est précipité par l'hydrogène sulfuré. L'étain dans le filtrat peut être, soit précipité sous forme de sulfure, soit déposé électrolytiquement après qu'on a rendu la solution alcaline.

P. T.

Dosage du titane. — MM. K. BORNEMANN et H. SCHIRMEISTER (Metallurgie, 1910, p. 711, et Journ. of Soc. of chem. Industry, 1914, p. 51). — Afin d'oxyder complètement le titane, on fond la substance à analyser (environ 0 gr.5), pendant au moins une demi-heure, avec 15 gr. de potasse caustique et 5 gr. de nitrate de potassium, dans un creuset de nickel, au rouge sombre.

Après refroidissement, on reprend par HCl, et l'on évapore à siccité afin d'éliminer la silice; on précipite par AzH^3 à plusieurs reprises, la calcination finale ayant lieu à 1000° au moins. Dans le cas d'aciers au titane, on emploie 0 gr.3 à 0 gr.5 de substance, et, à la solution chauffée à 50° , on ajoute 30 cc. d'une solution concentrée de bisulfite de sodium, afin de réduire tout le fer. Pour obtenir l'acide titanique blanc, on ajoute 70 cc. d' AzH^3 concentrée contenant du cyanure de potassium (environ 7 à 8 fois le poids de la prise d'essai), et l'on agite vivement; la solution est ensuite chauffée pendant 10 minutes et filtrée, puis le précipité est lavé avec une solution de bisulfite d'ammonium et de l'eau chaude.

P. T.

Dosage de l'ammoniaque par la méthode officielle américaine. — M. T. C. TRESCOT (*U. S. Dept. of Agricult., Bull., n° 132, 1910, p. 20*). — Dans le dosage de AzH^3 par distillation avec la magnésie, le distillatum étant reçu dans de l'acide titré, on éprouve parfois quelque difficulté dans le titrage en employant la cochenille comme indicateur. Cela est dû à la présence de l'acide carbonique provenant du carbonate de magnésium, lequel existe toujours dans la magnésie. Ceci peut être évité en calcinant au préalable la magnésie ou en substituant le rouge Congo à la cochenille.

Une autre difficulté se rencontre en présence de certaines matières telles que viande, œuf, blé, graines de coton, qui donnent, pendant toute la durée de la distillation, de petites quantités d' AzH^3 lorsque de l'eau est ajoutée de temps à autre.

Dans quelques cas, une seconde distillation en présence d'eau fraîche donne autant d' AzH^3 qu'à la première distillation. Ce phénomène provient de la décomposition de certains composés azotés. Dans les analyses d'engrais, ces différences sont négligeables, tandis qu'elles sont de grande importance dans les travaux d'analyse physiologique.

P. T.

Détermination de l'indice de saponification. — M. L. W. WINKLER (*Zeits. f. angew. Chemie, 1911, p. 636*). — L'auteur propose de remplacer, pour la détermination de l'indice de saponification des graisses et des cires, l'alcool éthylique par l'alcool propylique, qui est un bon dissolvant, dont le point d'ébullition est plus élevé, de sorte que la saponification se fait dans de meilleures conditions ; on saponifie le beurre et la cire d'abeilles en 10 minutes, et l'on évite l'emploi du réfrigérant à reflux. On emploie l'alcool propylique commercial, qu'on purifie comme suit : on dissout par litre d'alcool quelques grammes de potasse ; on laisse reposer pendant quelques jours, et l'on distille ; dans le distillatum, on dissout par litre 30 gr. de potasse commerciale aussi pure que possible, et l'on filtre sur de l'ouate ; la liqueur est à peu près $N/2$. La potasse est assez soluble ; le carbonate ne l'est pas ; il est préférable de ne filtrer qu'au bout de deux à trois jours. La solution jaunit très peu.

Mode opératoire. — On pèse environ 2 gr. de graisse dans une fiole de 100 cc. ; on ajoute 25 cc. de liqueur potassique ; on recouvre d'un petit béccher, qui ne doit porter que par le fond ; on chauffe pendant 15 à 20 minutes au bain-marie ; le contenu de la fiole doit bouillir doucement ; on ajoute au liquide chaud un peu de phénolphtaléine (0 gr.01) et l'on titre avec $HCl N/2$. Si le corps gras est difficilement saponifiable, on maintient au bain-marie pendant 20 à 30 minutes. Il est important de n'abandonner la fiole au bain-marie que lorsque la dissolution est complète ; jusque-là il faut agiter.

L'auteur indique également la détermination de l'indice d'acidité : on pèse 5gr.6 de graisse dans une fiole d'environ 50cc. bouchée à l'émeri; on ajoute 20cc. d'alcool concentré neutre et environ 0gr.01 de phénolphtaléine; on verse ensuite en agitant de la liqueur de soude N/10 avec le poids indiqué; la quantité en cc. de liqueur de soude correspond directement à l'indice d'acidité. Pour les graisses qui ne sont pas fluides à la température ordinaire, la fiole est chauffée au bain-marie jusqu'à fusion.

Pour l'essai de la cire d'abeilles et du suif du Japon, on en dissout environ 1 gr. dans 20cc. d'alcool propylique neutre chaud, et l'on titre comme ci-dessus. Si, pendant le titrage, le refroidissement reprécipite le corps gras, il suffit de réchauffer.

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode :

	Indices d'acidité	Indices de saponification	
Huile d'amandes amères	1,2	192,1	
Huile d'olive vierge	2,4	191,1	
Huile de sésame	6,1	191,0	
Huile d'œillette	2,6	192,8	
Huile de colza	4,1	174,6	
Huile de ricin	0,8	181,2	
Huile de lin	3,1	192,7	
Beurre de cacao	3,4	194,5	
Beurre de vache	1,2	223,6	
Graisse de porc	0,0	196,5	
Suif de bœuf	0,1	198,2	
Blanc de balcine	0,1	123,2	
Huile de suint	0,3	93,5	
Cires d'abeilles	{ blanche	21,5	92,8
	{ jaune	19,0	92,2
	{ jaune	19,8	93,8
Cire du Japon	19,0	216,8	

La différence de prix entre l'alcool propylique et l'alcool ordinaire est minime; on peut d'ailleurs le récupérer par distillation.

E. S.

Essence de santal des Indes orientales. — (*Bulletin semestriel Schimmel et Co*, 1910, p. 117). — En outre des santalols, l'essence de santal des Indes orientales contient de petites quantités d'autres principes qui ont été obtenus en soumettant à la distillation fractionnée une portion importante de produits de tête de la rectification de l'essence; ces principes sont : 1° l'aldéhyde isovalérique; 2° une cétone $C^9H^{14}O$, la *santénone* ou *π -nor-camphre*, dont la constitution est voisine de celle du camphre et qui n'en diffère que par le remplacement de CH^3 par H ; cette cétone fond à 58-61° et donne une semi-carbazone fusible à 224°; 3° l'alcool

santénonique $C^9H^{16}O$, ayant une odeur de bornéol et de camphre, fondant à $58-62^\circ$, bouillant de 196° à 198° ; 4° un *hydrocarbure* $C^{11}H^{18}$, qui bout à $182-183^\circ$ et qui est peut-être le *nor-tricycloclock-santalane* de M. Semmler; 5° le *nor-tricycloclocksantalal* $C^{11}H^{20}O$, identique à l'aldéhyde obtenue par M. Semmler dans la décomposition du *tricycloclocksantalal*.

En outre, on a constaté la présence d'une cétone peut-être isomère de la *santalone* de F. Muller : on a encore obtenu des *santalènes*, une cétone cyclique, un alcool de la série *nor-terpénique* et une aldéhyde de la série *homoterpénique*.

Différenciation des soies artificielles. — M. P. MACHNER (*Färber. Zeit.*, 1910, p. 352, et *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1299). — L'auteur estime que, même avec beaucoup de pratique, l'examen microscopique n'est pas suffisant pour distinguer les différentes espèces de soies artificielles.

Les essais les plus concluants sont : la réaction de la diphénylamine, recommandée par Süvern et par Truchot pour déceler les soies à base de nitrocellulose; la réaction de Schwalbe avec la solution de Fehling, dans le même but, et enfin son essai avec l'iode et le chlorure de zinc pour différencier les celluloses cuproammoniacales des soies viscoses. L'auteur pense cependant que seule la première réaction est vraiment concluante, car les deux autres donnent des résultats différents pour les soies artificielles d'une même classe. Pour la même raison, la manière dont se comportent les différentes soies artificielles à l'égard des solutions de matières colorantes ne permet pas de conclure avec certitude.

Un moyen satisfaisant est l'action de SO_3H^2 concentré sur la fibre. On procède ainsi : des quantités égales (0 gr. 2) de la soie à examiner et de soies artificielles types, séchées à l'air, sont introduites dans deux petits vases d'Erlenmeyer reposant sur du papier blanc; on verse alors simultanément dans chacun de ces vases environ 10 cc. de SO_3H^2 chimiquement pur; on agite, puis on observe l'effet immédiat de l'acide; on continue l'observation pendant 1 heure $1/2$.

La *soie à base de nitrocellulose* reste d'abord incolore, et seulement après 40 à 60 minutes la liqueur prend une faible teinte jaunâtre.

La *cellulose cuproammoniacale* prend immédiatement une teinte jaunâtre ou jaune-brunâtre, et la liqueur devient jaune-brunâtre après 40 à 60 minutes.

Les *soies viscoses* deviennent immédiatement brun-rougeâtre, et la liqueur, après 40 à 60 minutes, prend une coloration brun-rouille.

P. T.

Réactions microchimiques de la cocaïne.— MM. SEITER et ENGER (*American Journal of pharmacy*, 1911, p. 195).— La recherche de cet alcaloïde est difficile, et les réactifs usuels exigent une quantité considérable de produit pour donner des réactions bien nettes. En précipitant des solutions de chlorhydrate de cocaïne à 2 p. 100 par le chlorure d'or, par le chlorure de platine, par le permanganate de potasse à 1 p. 100 ou par l'acide chromique à 5 p. 100, on obtient des précipités cristallins faciles à identifier au microscope.

Permanganate de potassium.— A 1/2 cc. de solution de cocaïne, on ajoute 5 gouttes de réactif, qui donnent un précipité de cristaux rectangulaires violet-rouge.

Chlorure de platine.— 2 gouttes de réactif donnent, avec 1/2 cc. de solution, un précipité cristallin chamois, présentant l'aspect de barbes de plume. La cristallisation se fait mieux si les solutions ne sont pas agitées.

Chlorure d'or.— A 1 cc. de solution de cocaïne à 1/300, on ajoute 3 gouttes de réactif, sans agiter; on voit se former un précipité en feuilles de fougère.

Une solution à 1/12000 donne aussi des cristaux au bout d'un temps très long.

Acide chromique.— 2 gouttes de réactif sont ajoutées à 1/2 cc. de solution de cocaïne à 1 p. 100; le précipité obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, ajouté goutte à goutte; au bout d'un certain temps, on voit apparaître de fines aiguilles groupées ou séparées; la solution conserve une coloration jaune pendant plusieurs jours.

	COCAÏNE	EUCAÏNE-a	EUCAÏNE-b	STOVAÏNE	HOLOCAÏNE	ACOÏNE	EUPHAT- MINE
Chlorure d'or.	Cristaux en feuilles de fougère	Cristaux ramifiés	Précipité amorphe	Cristaux ramifiés	Précipité amorphe	Précipité amorphe	Pas de précipité
Chlorure de platine.	Cristaux plumeux	Fines aiguilles	Cubes ou rosettes	Pas de précipité	Petites étoiles	Précipité amorphe	Pas de précipité
Permanganate de potasse.	Cristaux carrés légère réduction	Pas de cristaux légère réduction	Pas de cristaux légère réduction	Pas de cristaux légère réduction	Pas de cristaux réduction immédiate	Pas de cristaux réduction immédiate	Pas de cristaux réduction immédiate
Acide chromique.	Fines aiguilles pas de réduction	O	O	O	O	précipité brun	O
Eau chlorée	O	trouble laiteux	trouble intense	trouble léger	trouble jaune	Précipité marron solution vineuse	O

A. D.

Présence des graines de jusquiame dans les graines de pavot.— VAN DEGEN (*Zeits. f. Untersuchung der Nah-*

runys und Genussmittel, 1910, p. 705). — L'auteur a constaté que, sur 170 échantillons de graines de pavot, 59 seulement ne contenaient pas de semences de jusquiame; ces échantillons provenaient de France, d'Allemagne, de Hongrie et de Turquie; les autres échantillons, de provenance russe, contenaient jusqu'à 1,5 p. 100 de graines de jusquiame et d'autres graines étrangères.

Titrage de l'acide lactique. — M. E. ELVOVE (*American Journal of Pharmacy*, 1911, p. 14). — L'ébullition de l'acide lactique en présence d'un excès de soude normale n'est pas indispensable pour obtenir des résultats exacts. On peut opérer à froid en laissant la prise d'essai de 2 gr. d'acide lactique en contact avec 50cc. de soude normale pendant une demi-heure et titrant ensuite avec SO^2H^2 normal en présence de la phénolphthaléine.

1 cc. de soude normale neutralisée correspond à 0 gr.09 d'acidité lactique.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1911. par C. POULENC, docteur ès sciences. 1 vol. de 354 pages, (J. B. Baillièrre et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 francs. — 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, ceux, par exemple, qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons, en particulier, un nouveau cryoscope et un nouvel appareil destiné à la recherche des substances fluorescentes dans les eaux.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite, dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouve décrits de nouveaux dispositifs de chauffage, de nouveaux extracteurs, de nouveaux dispositifs d'appareils destinés à la filtration, en particulier les ultra-filtres, de nouveaux appareils à produire le vide ou l'air comprimé, de nouveaux centrifugeurs, etc.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général; on y trouve la description de nouveaux fours électriques, un nouvel appareil pour le dosage de la radioactivité.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse; on y trouve de nouveaux appareils pour l'analyse des gaz, puis les nouveaux dispositifs imaginés pour le dosage du sucre, de nouveaux appareils destinés aux analyses métallurgiques, un appareil pour l'essai de la solidité des manchons utilisés dans l'incandescence par le

gaz, enfin de nouveaux appareils pour l'analyse des huiles, l'homogénéisation des laits, la recherche du fluor dans les vins.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils intéressant la bactériologie.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux de féliciter M. d'Hector de Rochefontaine, de Lyon, membre du Syndicat des chimistes, qui vient d'être nommé *Chevalier de la Légion d'honneur* au titre militaire.

Nous avons le plaisir d'informer nos lecteurs que M. Mestre, chimiste à Bordeaux, membre du Conseil d'administration du Syndicat des chimistes, a été promu *Officier du Mérite agricole*. Nous lui adressons nos bien vives 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, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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^e.

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^e.

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

ON DEMANDE pour Nice à partir d'octobre prochain un remplaçant pour laboratoire d'analyses médicales et industrielles, de préférence élève de l'Institut Pasteur. — Bureau des *Annales*, 43, rue Turenne, Paris, aux initiales H. G.

CHIMISTE 32 ans, 8 ans de laboratoire de fabrication, désire trouver situation dans petite industrie, préférence huiles et graisses. — Adresser les offres au bureau des *Annales*, 43, rue Turenne, aux initiales E. A.

Le Gérant : G. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNEAUD ET C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse du sulfate d'alumine industriel,

Par M. J. CAMILLE DELAGE.

La majeure partie du sulfate d'alumine que produisent les fabriques françaises et étrangères résulte de l'attaque directe de la bauxite, soit par SO^4H^2 ordinaire, soit par le carbonate de soude, avec formation d'aluminate de soude, dont on isole par CO^2 l'alumine, qu'on dissout ensuite dans SO^4H^2 ordinaire.

On obtient ainsi des solutions étendues de sulfate d'alumine, qu'on évapore jusqu'à un degré de concentration voulu, selon qu'on désire avoir un produit titrant 12, 13, 14, 15 p. 100 d'alumine (Al^2O^3).

Les opérations sont effectuées dans des cuves largement ouvertes et installées dans des ateliers parfaitement aérés. Les seuls matériaux qu'on puisse employer pour la construction des appareils dans lesquels circulent et séjournent les lessives de sulfate d'alumine sont le plomb, le caoutchouc et le bois ; bien que ce dernier soit recouvert de plomb dans presque tous les appareils, on utilise des accessoires en bois, surtout en bois résineux, qu'on enduit de carbonyle, qui le préserve d'une corrosion trop rapide, mais qui ne le protège cependant que pendant quelques jours.

Le sulfate d'alumine est expédié, soit en vrac, c'est-à-dire nu, sous formes de plaques carrées de 0 m. 40 environ et d'épaisseur variable, soit dans des sacs de toile ou des fûts de bois lorsqu'il est réduit en morceaux ou en poudre. Quel que soit le mode d'expédition ou d'emballage de ce produit, celui-ci corrode rapidement ses emballages et se souille accidentellement de matières organiques qui viennent s'ajouter à celles inévitablement apportées dans le cours de la fabrication par SO^4H^2 , par la bauxite, etc.

Ces impuretés organiques n'ont pas d'influence sur la qualité du sulfate d'alumine ; il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de doser Al^2O^3 . Comme ce produit est vendu au titre, il importe donc d'écartier les causes qui pourraient altérer la teneur réelle en Al^2O^3 d'un sulfate d'alumine soumis au contrôle du laboratoire.

Ces causes sont principalement de deux sortes : la première est due à ce que l'alumine n'est précipitée qu'incomplètement par AzH^3 en présence d'une proportion même très faible de matières organiques. La deuxième tient aux erreurs de détermination de

SEPTEMBRE 1911.

la teneur en fer. Comme l'ammoniaque précipite Al_2O_3 et Fe_2O_3 , et que Al_2O_3 s'obtient par différence, le dosage rigoureux du fer s'impose, surtout pour le sulfate d'alumine ordinaire, qui peut en contenir jusqu'à près de 1 p. 100. Pour le sulfate d'alumine purifié, qui n'en renferme que de 0,01 à 0,3 p. 100, l'influence est moins grande, et nous le dosons colorimétriquement comme il va être dit tout à l'heure.

De tous les procédés de dosage de l'alumine, celui qui consiste à précipiter Al_2O_3 par AzH_3 est le plus généralement adopté dans les laboratoires, et si parfois on constate des écarts qui peuvent aller jusqu'à 0,3 p. 100 et même davantage, cela tient notamment à ce qu'on néglige l'influence des matières organiques dont nous venons de signaler la présence pour ainsi dire inévitable. De plus, il ne faut pas perdre de vue que le sulfate d'alumine, quelle que soit sa forme (plaques, morceaux, poudre), est éminemment hygroscopique; il est donc essentiel de broyer l'échantillon aussi rapidement que possible et de peser la prise d'essai en vase clos.

Afin d'écartier autant que possible les causes d'erreur que nous venons de signaler, nous avons adopté la méthode d'analyse suivante : l'échantillon est broyé dans un mortier de porcelaine, et chaque portion broyée est aussitôt introduite dans un flacon sec à large ouverture, bouché à l'émeri; on reprend la totalité de l'échantillon broyé; on le mélange dans le mortier, et on l'introduit de nouveau dans le flacon pour y être conservé.

Preise d'essai pour l'analyse. — Dans une capsule cylindrique de 60 cc. environ en verre léger, à bords rodés et couvercle plat à rainure, préalablement tarée avec son couvercle, on introduit une quantité quelconque de sulfate d'alumine, et l'on pèse. Par différence, on a une quantité x de sulfate d'alumine pesé à l'abri de l'air. Une capsule de 60 cc. aux trois quarts pleine contient 25 gr. environ de produit, qu'avec un jet de pissette on fait tomber dans un ballon jaugé de 500 cc., surmonté d'un entonnoir; on lave l'entonnoir; on agite pour parfaire la dissolution, et l'on complète 500 cc. avec de l'eau distillée; on agite et l'on filtre sur du papier préalablement séché à 100-105°; on prélève, sur la liqueur limpide :

1° Deux fois 50 cc. pour le dosage en double de $Al_2O_3 + Fe_2O_3$;

2° Une fois 100 cc. et une fois 200 cc. pour le dosage en double de Fe_2O_3 ;

3° Trois fois 20 cc. pour le dosage en triple de SO_3H_2 libre;

Avec l'insoluble, il n'y a guère que ces trois éléments qu'il soit pratiquement utile de déterminer.

Dosage de $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. — Aux 50 cc. placés dans une capsule

de porcelaine on ajoute quelques gouttes de brome ou 20 cc. d'eau bromée ; on évapore au bain de sable à 120° environ jusqu'à dessiccation complète ; on chauffe un peu plus fortement jusqu'à décoloration du résidu ; on laisse refroidir et l'on reprend par 20 cc. d'HCl au demi et bouillant ; après dissolution, on étend à 300 cc. avec l'eau distillée, et l'on ajoute un excès d'ammoniaque ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on laisse déposer, et l'on décante sur un filtre plissé sans cendres, en évitant d'entraîner le précipité ; on redissout celui-ci dans HCl au demi et bouillant ; on étend à 300 cc. ; on reprécipite par un excès d' AzH_3 ; on fait bouillir pendant 5 minutes ; on laisse déposer ; on décante sur un filtre ; on lave trois fois à l'eau bouillante, et enfin on reçoit le précipité sur un filtre ; on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'une goutte du filtratum, évaporée sur une lame de platine, ne laisse aucun résidu ; après égouttage du précipité, on le porte à l'étuve sans le retirer de l'entonnoir ; on le sèche ; on le calcine et on le pèse.

En opérant ainsi, on obtient le même poids au demi-milligr. près pour les deux prélèvements.

Dosage du fer. — On prend 2 ballons de 1 litre à fond plat ; on introduit dans l'un 100 cc. de la solution à essayer ; on ajoute 10 cc. de SO^2H^2 pur et 1 gr. de zinc pur en grenailles. Dans l'autre ballon, on introduit 200 cc. de la solution à essayer ; on ajoute 20 cc. de SO^2H^2 et 2 gr. de zinc ; on place un petit entonnoir dans le col de chaque ballon ; on chauffe doucement au bain de sable ; lorsque la dissolution de zinc est achevée, on s'assure que le fer est bien réduit ; on projette dans les ballons 2 gr. environ de bicarbonate de soude, qui produit une atmosphère d'acide carbonique ; on étend à 500 cc., et l'on titre au moyen du permanganate de potasse N/10 ; la quantité de fer trouvé $\times 1.428$ et rapportée à 100 donne la teneur en Fe^2O^3 .

Remarque. — Cette façon de procéder au dosage du fer n'est convenable que pour le sulfate d'alumine qui renferme au moins 0 gr.3 p.100 de fer. Pour les sulfates qui en renferment de 0,4 à 0,3, nous employons la même méthode, mais en opérant sur une prise d'essai de 50 gr. environ, dissous dans 300 cc. d'eau. Pour ceux qui en contiennent moins de 0,4 p.100, nous opérons sur 100 ou 200 gr. environ, dissous dans 500 cc. d'eau. Nous effectuons la réduction dans des ballons de 2 litres ; nous étendons à 1.200 cc., et nous titrons avec une liqueur N/10 préparée au moment de l'emploi. Enfin, pour des quantités très faibles de fer (moins de 0,04 p.100), nous titrons colorimétriquement dans des tubes d'Eggertz, en nous servant, comme type, d'une liqueur pré-

parée en dissolvant 0 gr.251 de fil de clavecin dans SO^4H^2 étendu et complétant 1 litre. 1 cc. de cette solution (= 0 gr.00025 de fer), étendue à 10 cc., est nettement colorée par une goutte de K^+FeCy^6 normal.

Dosage de l'acide sulfurique libre. — On opère sur une prise d'essai de 20 cc., qu'on introduit dans un ballon à fond plat ou dans un vase à précipiter ; on étend à 100 cc. environ ; on verse 3 gouttes de méthylorange (orangé Poirrier n° 3), et l'on titre avec une liqueur normale de soude au tiers carbonatée. Le nombre de cc. employé $\times 0,40$ et rapporté à 100 donne la quantité d'acide sulfurique libre, qu'on exprime en SO^3 .

Dosage de l'insoluble. — L'insoluble est déterminé sur le résidu retenu par le filtre ; on sèche à 100-105 ; on pèse et l'on rapporte à 100.

Nous exprimons toujours nos résultats analytiques de la façon suivante :

Alumine + fer.

Fer (Fe^2O^3).

Alumine (Al^2O^3).

Acide sulfurique libre (SO^3).

Insoluble dans eau.

Si, entre deux laboratoires, il y a un écart dans les analyses d'un même sulfate d'alumine, on voit immédiatement sur quoi porte la différence.

Analyse des essences de térébenthine,

Par M. CH. BLAREZ.

L'essence de térébenthine est un liquide mobile, d'une odeur spéciale, incolore quand elle est pure, principalement formée de *pinène* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$; elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzène, et partiellement, en fonction de la température, dans d'autres dissolvants tels que l'acide acétique, l'aniline, l'alcool aqueux, etc.

L'essence de térébenthine doit être obtenue par la distillation avec de l'eau ou de la vapeur d'eau (non surchauffée) de la *térébenthine*, c'est-à-dire du suc résineux qui s'écoule naturellement, après incision, des troncs des conifères.

L'essence française est presque uniquement produite dans les Landes de Gascogne, où pousse le *pinus pinaster* ou *maritima*. Le pinène qu'elle renferme est *lévogyre*. D'autres essences sont pro-

duites par d'autres pins, et elles contiennent plus ou moins de *pinènes* dextrogyres.

L'essence retirée par distillation des bois résineux (et non des exsudats naturels), tout en ayant quelques caractères communs avec l'essence de térébenthine, en diffère par plusieurs points, notamment par la présence de produits à fonctions aldéhydiques et autres, qui lui donnent des propriétés toxiques. Ce produit n'a pas droit à l'appellation d'*essence de térébenthine*; c'est de l'*essence de pin*.

L'essence de térébenthine présente un ensemble de propriétés, les unes physiques, les autres chimiques, qui permettent de la caractériser, d'établir son origine et de déceler son degré de pureté en même temps que ses falsifications.

Les travaux et recherches faits sur ce corps sont très nombreux; il nous est impossible dans cet article de les passer en revue, et même de les signaler, le but de cette note étant uniquement d'indiquer le mode opératoire que nous utilisons dans les expertises d'essence de térébenthine (1).

Nous avons cherché quelles étaient les déterminations essentielles à effectuer pour reconnaître le degré de pureté et les principales falsifications de cette essence, en utilisant le minimum de produit et le minimum de temps compatibles avec des résultats certains.

Voici l'ordre dans lequel nous procédons aux différentes déterminations que nous effectuons :

1° *Densité à + 15°*. — On la détermine avec quatre décimales, au moyen d'aréomètres sensibles, par la méthode du flacon ou par celle de la balance de Mohr. Nous désignons la densité à + 15°; par [D] (indice densimétrique).

Si la température n'est pas à + 15°, on effectue la correction :

$$D + 15^{\circ} = D \text{ à } t + (t - 15^{\circ}) \times 0,0008.$$

2° *Indice polarimétrique* [IP]. — On le détermine au polarimètre à pénombre à flamme monochromatique jaune, dans un tube de un décimètre; le *nombre de divisions saccharimétriques* est ce que nous appelons l'indice polarimétrique.

1 degré saccharimétrique vaut 0 degré 214 d'arc.

3° *Indice de trouble anilique* [ITA] ou *de miscibilité anilique*. — On mélange, dans un petit tube à essais de 8 à 9 millim. de diamètre, 2 cc. de l'essence à essayer et 2 cc. d'aniline pure et sèche;

(1) Voir : De l'expertise des essences de térébenthine françaises ou des Landes, par M. CH. BLAREZ, in *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1910.

on chauffe avec la main, tout en mélangeant avec le réservoir d'un thermomètre sensible divisé en dixièmes de degrés et gradué de -10° à $+35^{\circ}$; lorsqu'on a obtenu un liquide homogène et limpide, ce qui ne nécessite presque jamais une température supérieure à $+25^{\circ}$, on laisse le tube au repos se refroidir spontanément, ou bien on le plonge dans un bain d'eau plus ou moins refroidie; dans des cas spéciaux, il faut employer des procédés de réfrigération suffisants pour atteindre plusieurs degrés au-dessous de zéro.

A un moment donné, le liquide limpide se trouble; on note l'indication du thermomètre; celle-ci, exprimée en dixièmes de degré, représente ce que nous appelons l'indice de trouble anilique.

4^o Indice réfractométrique [IR]. — Nous le déterminons à la température de $+15^{\circ}$ avec un instrument donnant la quatrième décimale.

Si la température n'est pas à $+15^{\circ}$ au moment de l'observation, on effectue la correction suivante :

$$[\text{IR}] \text{ à } +15^{\circ} = [\text{IR}] \text{ à } \theta + (\theta - 15) \times 0,00045.$$

5^o Indice d'acidité [IA]. — C'est la quantité de potasse (KOH) en grammes nécessaire pour saturer les acides libres de 1 kilogr. d'essence.

On opère sur 10 gr. (ou un volume égal à 10 cc. : D à $+15^{\circ}$), qu'on verse dans un vase à saturation avec 20 cc. d'alcool neutre à 95° et 2 gouttes de phénolphthaléine; on chauffe au bain marie jusqu'à ce que l'alcool commence à bouillir, et l'on neutralise au moyen de la soude décinormale, jusqu'à teinte rosée persistante. Soit N cc. employés.

L'indice d'acidité est égal à $N \times 0,56$.

L'acidité de l'essence étant due principalement aux acides résineux, on peut transformer l'indice d'acidité en *résine* correspondante, en divisant par le facteur 1,7; le résultat est alors rapporté à 100 gr.

Exemple : L'indice d'acidité d'une essence étant 1 gr. par kilogr., cette essence sera supposée contenir $1 : 1,7 = 0$ gr. 58 de résine pour 100 gr.

6^o Point initial d'ébullition et marche de la distillation. — On place, dans un ballon de 200 cc. environ, 100 cc. de l'essence à essayer, avec quelques fragments de tuyaux de pipe. Ce ballon est bouché au moyen d'un bon bouchon de liège percé de deux trous. Dans l'un de ces trous passe un tube de dégagement, qui se retourne à angle droit dès sa sortie du bouchon et qui traverse ensuite un

réfrigérant de Liebig incliné, pour permettre la condensation des vapeurs. Dans l'autre trou, pénètre un thermomètre sensible, dont le réservoir est placé à 1,5 ou 2 centim. au-dessous du commencement du tube de dégagement dont nous venons de parler. Le réservoir de ce thermomètre (dont la graduation doit aller de 0° à 180°) doit être en entier logé dans le col du ballon.

On chauffe avec un bec de gaz en interposant une toile métallique, et assez rapidement pour que 80cc. d'essence distille en 12 à 15 minutes à partir du moment où l'on commence à chauffer ; lorsque le gaz est allumé, l'essence ne tarde pas à entrer en ébullition ; on voit alors les vapeurs monter dans le ballon, atteindre le col puis le réservoir du thermomètre (dont le mercure s'élève rapidement) et enfin pénétrer dans le tube de dégagement, atteindre la courbure et s'y condenser ; on lit alors la température indiquée par le thermomètre ; c'est elle qu'on considère comme étant la température initiale d'ébullition. L'essence distille alors régulièrement, et l'on recueille dans 4 tubes jaugés à 20cc. les fractions qui passent successivement et qu'on désigne par première fraction, deuxième fraction, troisième fraction et quatrième fraction. Au moment précis où la quatrième fraction a distillé, on note la température, qui est celle où les 4/5 de l'essence ont distillé ; on éteint le feu, et le résidu resté dans le ballon constitue la cinquième fraction.

Les différentes fractions de la distillation sont ensuite examinées, et l'on détermine sur chacune d'elles l'indice polarimétrique, l'indice de trouble anilique et l'indice réfractométrique. Dans quelques cas particuliers, on peut effectuer des expériences diverses, telles que l'indice densimétrique, l'indice d'acidité, les réactions chimiques, etc.

Les essences de térébenthine commercialement pures, examinées par les procédés ci-dessus décrits, donnent :

1° *Les essences landaises* provenant du *Pinus maritima*.

ID = de 0,8660 à 0,8720.

IP = de — 140° à — 143°.

ITA = de 170 à 180 ; quelquefois 160 avec les vieilles essences.

IR = de 1,4720 à 1,4730.

IA = 1 gr. 50 au maximum.

Point d'ébullition initial = de 154° à 156° à 760 millim.

Les quatre premiers cinquièmes distillent au-dessous de 164°.

2° *Les essences grecques, algériennes et de Provence (Pinus alepensis)* diffèrent par l'ID, qui est plus faible, mais supérieur

à 0,8542, et par IP, qui est dextrogyre et oscille entre + 177° et + 190°.

3° *Les essences américaines (Pinus palustris et autres)* ont des densités comprises entre celles des précédentes; elles sont tantôt lévogyres et tantôt dextrogyres.

Comme on le voit, les caractères physiques des différentes variétés d'essence de térébenthine, de même que les indices de trouble anilique et réfractométrique, de même aussi que les points d'ébullition, étant sensiblement les mêmes, c'est la densité et l'action sur la lumière polarisée qui permettent de les caractériser.

Avant d'aller plus loin, nous allons indiquer les résultats de l'examen des produits de fractionnement d'une essence landaise, donnant notamment pour ID = 0,9683, pour IP = — 140,8 : pour ITA = 173 et pour IR = 1,4729.

1 ^{re} fraction	IP = — 152°8	ITA = 210	}	IR = 1,4704	}	
2 ^e —	= — 150°7	= 205		790		= 1,4706
3 ^e —	= — 148°0	= 195				= 1,4711
4 ^e —	= — 143°3	= 180				= 1,4716
5 ^e (résidu)	= — 107°0	= 73				= 1,4800

a) Les indices polarimétriques (IP) vont en décroissant de la première à la cinquième fraction; supérieure à — 150° pour la première et à — 100° pour la cinquième.

b) Les indices de trouble anilique vont en décroissant de la première à la cinquième fraction, et, si l'on fait la somme des quatre premières, on a 790.

c) Les indices réfractométriques vont en augmentant. La différence entre ceux de la troisième et de la première, qui est de 7 dans l'exemple ci-dessus, peut normalement osciller entre 0 et 10.

La différence entre 5 et 3, qui est de 89 dans l'exemple ci-dessus, peut atteindre parfois 125.

Les essences de térébenthine mal rectifiées ou vieilles au contact de l'air peuvent, sans être falsifiées, contenir des produits résineux, des matières colorantes, des sels de cuivre et de fer. On tolère, pour des essences non réputées falsifiées, toutefois *non marchandes*, jusqu'à 5 gr. par kilogr. pour l'indice d'acidité et jusqu'à 5 p.100 de produits résineux totaux évalués par la méthode de M. Vèzes, basée sur la différence des indices de réfraction de la troisième fraction avec la cinquième, différence de laquelle on retranche 32 et qu'on divise par 37, d'où :

$$\text{Produits résineux totaux pour 100} = \frac{(\text{IR3} - \text{IR5}) - 32}{37}$$

Au-dessus de ces quantités, et quoique ces produits soient de même origine, l'essence doit être considérée comme fraudée.

Doivent être considérées également comme fraudées toutes les essences de térébenthine renfermant des produits qui ne peuvent pas y être introduits naturellement pendant leur préparation, ou y prendre naissance sous l'influence du vieillissement à l'air; c'est le cas des essences qui contiennent de l'essence de pin, de l'alcool dénaturé, des benzols, des produits pétrolés.

Nous allons rapidement passer en revue la recherche de ces différents adultérants d'origine étrangère.

1^o *Essence de pin*. — Cette essence possède une odeur extrêmement forte et pénétrante, qu'elle communique à l'essence de térébenthine, même lorsqu'elle n'y est ajoutée qu'en faible proportion. La distillation de ce produit est moins régulière que celle de l'essence de térébenthine; elle commence plus tôt, et, lorsque les $\frac{4}{5}$ ont distillé, le thermomètre dépasse 170°. Ce produit est dextrogyre (IP = de + 18° à + 68° selon les échantillons); son indice de trouble anilique est très bas (zéro et parfois bien au-dessous); c'est cet indice qui permet le plus commodément de caractériser cette essence, car toutes les fractions sont notablement abaissées lorsqu'on analyse des mélanges d'essence de pin et d'essence de térébenthine. Enfin, ce produit est riche en aldéhydes et se colore en jaune-verdâtre par agitation avec une solution récente d'acide sulfureux (réaction d'Herzfeld); elle réduit aussi le chlorure d'or à chaud (Valenta). On doit faire ces réactions sur les deux premières fractions de la distillation.

2^o *Alcool dénaturé*. — L'alcool dénaturé, qui est un alcool aqueux, vu son peu de solubilité, ne peut se retrouver qu'en très faible proportion dans l'essence de térébenthine. Il passe dans la première fraction de la distillation et abaisse considérablement le point d'ébullition initial. Il se sépare de la première fraction sous forme de gouttelettes qui adhèrent aux parois ou montent à la surface. On peut le recueillir en agitant avec 2 à 3 cc. d'eau et en laissant celle-ci se déposer; dans l'eau séparée, on peut caractériser l'alcool en le transformant en iodoforme, et l'acétone par la réaction de Legal. Si l'on filtre la couche d'essence, on trouve une très légère diminution de l'indice polarimétrique, par rapport à celui de la deuxième fraction. C'est l'indice de trouble anilique de cette même première fraction qui est le plus modifié; il est très sensiblement abaissé, et il est plus bas que celui de la deuxième fraction.

3° *Benzols*. — Ces produits, retirés des huiles légères de houille, ont des points d'ébullition variant de 110° à 150°; ils passent presque en entier dans la première fraction, et, comme ils sont plus denses, plus réfringents que l'essence et sans action sur la lumière polarisée, ils modifient considérablement les constantes physiques de ce produit; en outre, ils abaissent dans des proportions considérables l'indice de trouble anilique (9,6 pour 1 p. 100 de benzol); c'est ce qui se manifeste principalement dans la première fraction. La somme des indices de trouble anilique des quatre premières fractions est bien inférieure à 780.

4° *Produits du pétrole*. — On utilise les essences de pétrole ordinaire, le pétrole lampant, des mélanges de ces produits et en outre le white spirit, produit pétrolé spécial, non fluorescent, à composition variable.

Les essences de pétrole et les parties les plus volatiles du white spirit, qui sont plus volatiles que l'essence de térébenthine, passent principalement dans la première fraction. Le pétrole lampant ne passe qu'en partie dans la quatrième et reste dans le résidu.

Les produits pétrolés sont moins réfringents que l'essence de térébenthine; ils sont moins denses, inactifs sur la lumière polarisée, et élèvent de 4 à 5 l'indice de trouble anilique lorsqu'ils existent dans la proportion de 1 p. 100.

Les produits très volatils diminuent donc la densité, les indices polarimétrique et réfractométrique de la première et de la deuxième fractions par rapport à la troisième, qui est peu influencée; ainsi la différence entre IR.3 et IR.1 dépasse 10 et est d'autant plus grande que le pourcentage est plus élevé. L'indice polarimétrique de la première fraction est moins élevé que celui de la deuxième. Par contre, il y a élévation des indices de trouble anilique, et la somme de ces indices des quatre premières fractions est supérieure à 800.

Les produits peu volatils du white spirit ou le pétrole lampant influent tout particulièrement sur le résidu et relèvent considérablement l'indice de trouble anilique, sans modifier l'acidité, tandis que les résines abaissent cet indice et augmentent l'acidité.

EVALUATION DES PROPORTIONS D'ADULTÉRANTS.

Pour évaluer les quantités des adultérants principaux de l'essence de térébenthine dont l'analyse aura permis de déceler la présence, grâce aux considérations qui précèdent, le mieux

NUMEROS D'ORDRE		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Désignation des adjuvants ajoutés à l'essence pure à raison de 5 p. 100		Essence non falsifiée	Gomme ou térébenthine	Colophane ou résine	Essence vive brute	Huile de résine ordinaire	Huile de résine blanche	Benzol rectifié	Essence minérale	White spirit.	Pétrole lampant
Indice densimétrique à 15° ID.											
Produit nature.....	ID. N	0,8683	0,8717	0,8794	0,8714	0,8709	0,8739	0,8716	0,8628	0,8618	0,8689
Première fraction.....	ID. 1	0,8634	0,8649	0,8642	0,8635	0,8636	0,8637	0,8687	0,8472	0,8496	0,8559
Cinquième —.....	ID. 5	0,8854	0,8961	0,9220	0,9018	0,8909	0,9098	0,8860	0,8909	0,8896	0,8813
Indice polarimétrique IP.											
Produit nature.....	IP. N	440,8	442,0	425,5	426,8	432,0	412,5	434,5	433,0	433,0	432,5
Première fraction.....	IP. 1	452,5	453,5	452,0	451,2	451,7	452,0	423,0	426,0	435,0	448,4
Deuxième —.....	IP. 2	450,7	451,8	449,8	450,0	450,0	450,0	446,2	449,0	452,0	448,5
Troisième —.....	IP. 3	448,0	449,0	447,0	446,2	447,0	447,5	447,3	441,0	443,7	445,0
Quatrième —.....	IP. 4	443,3	445,0	441,0	439,7	444,3	441,0	443,0	445,0	439,0	440,0
Cinquième —.....	IP. 5	407,0	406,7	29,0	58,0	69,0	42,5	404,0	404,0	96,0	83
Indice de trouble anilique ITA.											
Produit nature.....	ITA. N	473	425	416	465	471	470	425	489	489	498
Première fraction.....	ITA. 1	210	204	205	208	206	205	15	257	237	218
Deuxième —.....	ITA. 2	203	200	200	205	200	200	180	216	218	212
Troisième —.....	ITA. 3	495	495	492	492	490	490	195	200	202	202
Quatrième —.....	ITA. 4	480	481	475	469	476	475	182	485	484	190
Cinquième —.....	ITA. 5	73	155	492	40	87	88	75	88	106	170
Indice de réfraction à 15° IR.											
Produit nature.....	IR. N	1,4729	1,4759	1,4767	1,4752	1,4750	1,4763	1,4743	1,4702	1,4700	1,4715
Première fraction.....	IR. 1	1,4704	1,4707	1,4708	1,4707	1,4702	1,4715	1,4748	1,4592	1,4649	1,4688
Deuxième —.....	IR. 2	1,4706	1,4709	1,4710	1,4709	1,4704	1,4715	1,4718	1,4690	1,4683	1,4693
Troisième —.....	IR. 3	1,4711	1,4712	1,4713	1,4713	1,4706	1,4717	1,4718	1,4708	1,4694	1,4698
Quatrième —.....	IR. 4	1,4716	1,4716	1,4722	1,4721	1,4716	1,4727	1,4720	1,4708	1,4703	1,4708
Cinquième —.....	IR. 5	1,4800	1,4937	1,4939	1,4914	1,4907	1,4905	1,4807	1,4793	1,4788	1,4785
Indice d'acidité.	IA. N	1,000	7,840	9,520	4,560	1,000	1,000	0,950	0,950	0,950	0,950

est de comparer les résultats obtenus avec ceux de types synthétiquement adultérés.

Dans le tableau qui précède, nous avons donné, à côté de l'analyse d'une essence commercialement pure, celles de la même essence additionnée de 5 p. 100 de ces principaux adultérants.

Rien n'est plus facile, en outre, au moyen de ces indications, que de calculer ce que donnerait une essence fraudée à 2,5 p. 100 seulement ou simultanément avec plusieurs adultérants.

Dosage des ferrocyanures et des sulfocyanates,

Par M. Léon RONNET, sous-directeur du Laboratoire municipal et régional de Reims.

La méthode que nous décrivons ci-après nous a donné de bons résultats pour le dosage simultané des ferrocyanures et des sulfocyanates dans des liquides provenant de l'épuration du gaz d'éclairage; un volume déterminé de la solution à analyser, fortement acidifié par HCl, est traité par un léger excès d'une solution chaude de chlorure ferrique; dans ces conditions, il se produit du bleu de Prusse et du sulfocyanate ferrique. On laisse digérer au bain-marie pendant une demi-heure; on filtre et on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que la liqueur filtrée soit neutre et incolore.

Ferrocyanures. — Le filtre contenant le précipité de bleu de Prusse est introduit dans une fiole jaugée et additionnée d'un certain volume d'une solution de potasse à 10 p. 100; on laisse digérer jusqu'au lendemain, en agitant fréquemment. Le volume auquel on amènera la solution de bleu de Prusse, de même que la quantité de potasse à ajouter, varieront, bien entendu, avec l'importance du précipité de bleu qu'on aura à dissoudre.

Après 12 à 16 heures de digestion, on amène à un volume déterminé avec l'eau distillée; on agite et l'on filtre sur un filtre sec; une partie aliquote du filtratum est alors acidifiée par un léger excès de SO^2H^2 à 10 p. 100, et, dans la liqueur tiède, on ajoute goutte à goutte une solution de permanganate de potassium, jusqu'à coloration rose persistante.

Etant donné qu'il faut un équivalent d'oxygène pour oxyder une molécule M de ferrocyanure, on en déduit que 1 cc. de permanganate de potasse N/10 correspond à M/10.000 de ferrocyanure, soit 0gr.0422 de ferrocyanure de potassium cristallisé ($\text{FeCy}^6\text{K}^+ + 3\text{Aq}$) ou 0gr.02866 de bleu de Prusse anhydre [$(\text{FeCy}^6)^3\text{Fe}^4$].

Sulfocyanates. — La liqueur filtrée, séparée du bleu de Prusse,

est amenée à un certain volume; à une partie aliquote de cette solution, on ajoute un léger excès de bisulfite de soude liquide jusqu'à décoloration, et l'on chauffe au bain-marie pendant quelques instants; on ajoute un léger excès de sulfate de cuivre à 10 p.100; on laisse pendant une demi-heure au bain-marie pour rassembler le précipité blanc de sulfocyanate cuivreux; on filtre et on lave à l'eau bouillante jusqu'à disparition du cuivre. ce dont on s'assure à l'aide de ferrocyanure de potassium très dilué.

Le filtre et son précipité sont alors jetés dans une fiole et traités par un faible excès d'ammoniaque au tiers; lorsque le sulfocyanate cuivreux est dissous, on acidifie avec SO^4H^2 dilué, et, dans la liqueur encore chaude, on verse jusqu'à coloration rose persistante de la solution de permanganate de potasse N/10. La fin de la réaction est très nette.

1 cc. de solution N/10 de permanganate de potasse correspond à M/60.000 de sulfocyanate, soit à 0 gr.001616 de sulfocyanate de potassium (CAzSK), à 0 gr.001266 de sulfocyanate d'ammonium (CAzSAzH*), et à 0 gr.00175 de sulfocyanate de calcium (CAzS)²Ca, 3Aq.

Séparation de l'urobiline par le tale; sa recherche,

Par M. C. CARREZ, professeur à la Faculté libre de médecine et de pharmacie de Lille.

Dans la défécation des urines à l'aide du ferrocyanure de zinc, le précipité, au lieu d'être grisâtre ou jaunâtre, prend une teinte plus ou moins rose dans le cas de la présence de l'urobiline. Cette coloration rose du précipité est un excellent indice de la présence de cette substance, et il m'est arrivé plusieurs fois de la trouver dans des urines de diabétiques extrêmement pâles, alors que je n'aurais pas jugé utile de la rechercher, si je n'avais été averti par la coloration en question.

Pour confirmer la présence de l'urobiline, on peut traiter une portion de ce précipité par le réactif d'Oliviero (1) (chlorure de zinc 10 gr., ammoniaque q. s. pour dissoudre, environ 30 gr., alcool à 90° 80 gr., éther acétique 20 gr.), et l'on obtient par filtration la fluorescence verte caractéristique.

On arrive à un résultat bien meilleur en opérant de la manière suivante :

L'urine est déféquée par le sulfate acide de mercure comme l'a indiqué M. Denigès (2); on mélange ;

Urine	45 cc.
Réactif mercurique	30 cc.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 181.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 189.

on agite et l'on filtre ; si le filtratum n'est pas limpide du premier jet, il ne faut pas chercher à l'obtenir clair par refiltration, car ce serait s'exposer à éliminer l'urobiline.

Dès qu'on a recueilli suffisamment de liquide, on prélève 50cc. du filtratum (correspondant à 30cc. d'urine) ; on agite avec environ 1gr. de talc (1), qui entraîne l'urobiline ; on filtre immédiatement, car le filtratum mercuriel ne tarde pas à se troubler, et on lave le talc à l'eau distillée ; l'urobiline, ainsi séparée des autres substances urinaires, n'est pas enlevée au talc par des lavages à l'alcool, à l'éther ou au chloroforme ; elle est facilement dissoute, au contraire, soit par l'alcool ammoniacal, soit par l'alcool chlorhydrique ; on peut, dès lors, suivre deux voies pour la caractériser.

La plus simple et la plus rapide consiste à traiter le talc, sur le filtre même, par 5 à 6 cc. du réactif d'Oliviero ou d'un mélange alcalin analogue (2) ; on obtient immédiatement un liquide présentant une belle fluorescence verte et donnant au spectroscope la bande γ très nette, alors que l'urine, traitée directement par le même réactif, donne à peine quelque chose de perceptible.

Le second moyen, pour caractériser l'urobiline, ne donne pas une réaction moins nette : on traite le talc par 10 cc. d'alcool acidulé par 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, en recueillant la solution alcoolique dans un entonnoir à décantation ; on ajoute ensuite 5 à 6 cc. de chloroforme, puis de 100 à 150 cc. d'eau et l'on agite vivement. Le chloroforme ne s'émulsionne pas et se sépare de l'alcool (qui reste mélangé à l'eau) en entraînant l'urobiline ; on le décante sur un petit filtre lavé au chloroforme ; on ajoute goutte à goutte au soluté chloroformique clair, selon la technique de M. Grimbert (3), une solution alcoolique d'acétate de zinc au 1/1000, jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange limpide. A mesure qu'on ajoute la solution d'acétate de zinc, on voit se produire la fluorescence verte qui ne tarde pas à apparaître dans toute son intensité, et, si l'on examine le mélange au spectroscope, la bande γ est de beaucoup plus nette et plus sombre que celle que donne le soluté chloroformique avant l'addition de la solution alcoolique d'acétate de zinc.

En déterminant la précipitation de l'urobiline par le talc, on peut, en opérant sur un grand volume d'urine déféquée au sul-

(1) La silice donne le même résultat.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 387 : « Caractérisation de l'urobiline par les sels de zinc », par M. Weitz.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 265.

fate mercurique, obtenir une très grande sensibilité dans la recherche de cette substance.

D'autre part, le talc teint par l'urobiline, après avoir été lavé à l'eau, peut être séché et conservé. On a ainsi à sa disposition une provision d'urobiline, ce qui peut rendre service dans les cours et travaux pratiques d'urologie.

Méthode d'analyse des jus et extraits de tabac et des sels de nicotine commerciaux d'après le procédé de M. Ulex, de Hambourg,

PAR M. ESSNER.

La question du dosage de la nicotine dans les solutions de nicotine (jus de tabac ou sels de nicotine) utilisées pour la destruction des insectes nuisibles à la viticulture et à l'horticulture prend de jour en jour plus d'importance, et il n'est pas surprenant que de nombreux procédés de dosage de cet alcaloïde aient été publiés dans ces derniers temps.

Parmi les procédés préconisés, les uns sont trop scientifiques pour être appliqués couramment dans les laboratoires industriels ou commerciaux ; les autres présentent entre eux des écarts de pourcentage assez considérables.

La méthode de Schlössing, dont l'exactitude (1/50 près) serait suffisante, ne donne des résultats précis que si l'on opère par comparaison ou si l'on multiplie les extractions, ce qui prolonge considérablement les manipulations et rend le procédé peu pratique pour un contrôle de fabrication ou pour l'examen de nombreux échantillons.

La méthode de M. Ulex, de Hambourg, sans être précisément une méthode rapide, donne des résultats suffisamment exacts, tout en ne demandant qu'une surveillance relativement minime : pour qu'elle donne des résultats comparables, il est nécessaire que les conditions indiquées par son auteur soient scrupuleusement observées.

En effet, l'entraînement de la nicotine par la vapeur d'eau produite directement par un appareil distillatoire, comme l'indique Ulex, ou bien amenée d'un appareil annexe comme le proposent certains chimistes, constitue toujours une opération très longue ; cet entraînement, faible au début, passe rapidement par un maximum, pour diminuer graduellement et pour ainsi dire insensiblement jusqu'à la fin de l'opération ; il faut compter sur deux litres d'eau pour entraîner la totalité des alcaloïdes contenus dans 10 gr. environ d'un jus de tabac concentré.

Or, d'après les usages commerciaux, on vend les jus ou extraits de tabac, ainsi que les solutions de sels de nicotine, d'après la teneur en nicotine d'un litre de ces produits. Cela implique la nécessité de prendre la densité de ceux-ci avec assez de précision, et ce n'est pas toujours chose commode avec certains jus.

Le procédé Ulex a pour but de séparer la nicotine et les autres alcaloïdes qui l'accompagnent, et de les amener en solution aqueuse. Pour obtenir ce résultat, il faut traiter le jus de tabac par un alcali capable de libérer les alcaloïdes des combinaisons dans lesquelles ils sont engagés. A cet effet, on prend une certaine quantité de chaux caustique, qu'on éteint complètement avec une solution de soude caustique (36° Baumé); il est bon de conserver un léger excès de chaux; après refroidissement, on mélange une partie de cette chaux sodée avec quatre parties de plâtre sec; on brasse le tout au mortier, et l'on tamise au tamis de crin de 220 mailles par centimètre carré; on pèse dans une capsule 40 gr. environ d'extrait ou de jus, qu'on dilue avec quelques cc. d'eau; on ajoute alors par petites portions le mélange alcalin, en mélangeant aussi intimement que possible à chaque fois, et cela jusqu'à ce que le mélange ait acquis une consistance lui permettant de passer au tamis de 220 mailles; après chaque tamisage, ce qui reste sur le tamis est trituré de nouveau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de résidu.

On introduit la poudre ainsi obtenue dans un cristalliseur de grande surface, qu'on place, avec la capsule dans laquelle s'est effectué le mélange, dans un exsiccateur à acide sulfurique; on laisse la poudre nicotinée pendant une heure au moins sous l'exsiccateur, mais on peut l'y laisser plus longtemps sans inconvénient. Cette opération a pour but de favoriser le départ à froid de l'ammoniaque et des autres combinaisons volatiles ammoniacales avant la distillation. On introduit alors la totalité de la poudre dans un ballon de 3 litres, contenant 2 litres et demi d'eau distillée bouillie; on lave avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique la capsule et le cristalliseur, et le liquide de lavage ainsi obtenu est versé dans le ballon; on ajoute environ 10 gr. de soude caustique et 10 à 15 gr. de paraffine (cette dernière a pour but de régulariser l'ébullition), et l'on distille au réfrigérant descendant, on recueille ainsi, par portions de 1.000 cc., 500 cc., 200 cc., 100 cc., 100 cc. et 100 cc., le liquide distillé, et l'on titre successivement chacune de ces six portions, en ajoutant le résultat à celui du titrage précédent.

Ce mode opératoire permet de suivre la neutralisation avec plus de sécurité.

Dans cette distillation, on remarque que 60 à 70 p.100 de la nicotine sont entraînés dans les 1.000 premiers cc.; 85 à 90 p.100 dans les 1.500 premiers cc., et ainsi de suite jusqu'à la fin.

Le titrage se fait en général avec HCl N/2 (mais SO^2H^2 N/5 ou N/10 donnent d'aussi bons résultats) en présence de la teinture de tournesol sensible ou, de préférence, de tournesol d'orcine.

Avec HCl N/2, 1 cc. = 0 gr.081 de nicotine; si l'on emploie un autre acide à un autre titre, il faut évidemment calculer la nicotine correspondante.

Avec ce *modus operandi*, j'ai pu doser la nicotine à 4 gr. près dans des jus de tabac concentré contenant 100 ou 125 gr. de nicotine par litre, et dans des jus dont la densité variait de 1060 à 1450, et dont la consistance était celle d'un véritable cirage.

Avec des jus aussi pâteux, et en opérant avec la méthode de Schlœsing, j'ai obtenu des écarts de 10 à 15 gr., même en augmentant la proportion d'alcali indiquée dans cette méthode.

Le miel et son analyse,

Par M. F. MUTTELET,

(suite et fin) (1).

Réactif de Ley (2). — C'était l'essai colorimétrique le plus répandu en Allemagne avant l'apparition de la réaction de Fiehe. Il consiste à traiter une solution aqueuse de miel par une solution ammoniacale d'oxyde d'argent au bain-marie bouillant et à l'abri de la lumière, puis à observer l'aspect de la masse liquide.

Réactif : 10 gr. d'azotate d'argent sont dissous dans l'eau, et la solution est traitée par la quantité nécessaire de lessive de soude; le précipité d'oxyde d'argent est rassemblé sur filtre, lavé à l'eau distillée, puis redissous dans l'ammoniaque étendue de façon à faire 100 cc. ; ce réactif est stable s'il est conservé à l'abri de la lumière dans un flacon plein et bouché.

Mode opératoire : 1 partie de miel est dissoute dans 2 parties d'eau, et la solution est filtrée; 5 cc. du filtratum sont versés dans un tube à essais et additionnés de 5 gouttes de réactif, en évitant d'en laisser couler sur les parois; on mélange; on bouche avec un tampon de coton, et l'on porte rapidement au bain-marie bouillant pendant 5 minutes, en évitant l'action de la lumière; on observe alors la couleur du liquide.

Les solutions de miels naturels possèdent, après ce traitement,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 299.

(2) Ley, *Pharm. Zeit.*, 1902 (47), p. 603.

une teinte rouge et une fluorescence plus ou moins prononcée ; les succédanés du miel, ou leurs mélanges avec le miel naturel, donnent des liquides brun sale, sans fluorescence, avec formation d'un précipité qui, dans certains cas, envahit tout le liquide et le rend opaque. D'après de récentes recherches, les liquides translucides fluorescents, obtenus avec les miels naturels, sont des solutions colloïdales d'argent (1).

Toutefois, le chimiste ne pourra tirer d'utile indication de cet essai que s'il s'est familiarisé avec sa pratique en l'appliquant à de nombreux échantillons de miel tant naturels qu'artificiels. C'est là, d'ailleurs, une remarque applicable aux différentes parties de l'examen chimique du miel (en ce qui concerne les miels surchauffés, voir la recherche des dérivés du furfurol).

Recherche des dérivés du furfurol. — Ce procédé d'examen des miels est basé sur les faits suivants : lorsqu'on prépare du sucre interverti par voie chimique (emploi d'un acide avec élévation de température), une partie du lévulose formé se décompose et, en se déshydratant, donne naissance au β . oxy.-d. méthylfurfurol, qui, même en quantité extrêmement réduite, donne une coloration rouge-cerise caractéristique avec une solution de résorcine dans HCl concentré.

Cette réaction colorée, indiquée déjà par Seliwanof, a été appliquée pour la première fois à l'examen des miels par le chimiste allemand Fiehe en 1908 (2). Après deux années de polémiques entre analystes allemands, cette réaction, connue en Allemagne sous le nom de *réaction de Fiehe*, a définitivement acquis droit de cité dans l'analyse des miels.

Nous en avons déjà résumé le mode opératoire dans une note parue dans les *Annales des falsifications* (3). Nous rappelons que le réactif de Fiehe ou réactif *résorcine chlorhydrique*, consiste en une solution de 1 partie de résorcine dans 100 parties d'HCl concentré (D = 1,19).

20 gr. de miel, dissous dans 20 gr. d'eau, sont épuisés par 20 cc. d'éther ; après filtration, l'extrait est évaporé lentement, à la température ordinaire, dans une capsule ou une soucoupe de porcelaine ; sur le résidu obtenu on laisse tomber quelques gouttes du réactif résorcine chlorhydrique. Si le miel examiné contient du sucre interverti chimiquement, il se produit immédiatement, grâce à la présence du dérivé furfurolique, une coloration rouge-

(1) KOEGER M., *Chem. Zeitung*, 1908, p. 32, 89.

(2) J. FIEHE, *Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel*, 1908, p. 492.

(3) F. METTELT, *Annales des falsifications*, 1910, p. 206.

orangé, qui passe rapidement au rouge-cerise, avec formation d'un précipité rouge, si le dérivé du furfurole est en quantité notable. Toutefois il est indispensable de ne considérer la réaction comme positive que dans le cas d'une coloration rouge-cerise bien nette ; toute autre coloration, jaune-orangé par exemple, pourrait être obtenue avec un miel surchauffé, et nous ajouterons que la coloration rouge doit persister pendant 24 heures au moins.

Enfin, il est utile de vérifier que l'éther employé ne laisse, par évaporation, aucun résidu pouvant donner, avec le réactif de Fiehe, une coloration quelconque, même jaune, attendu qu'une pointe de rose peut fournir avec ce jaune une coloration orangé plus ou moins intense, qui peut gêner le diagnostic d'un débutant.

Selon nous, la réaction de Fiehe, moyennant ces précautions, constitue un moyen d'investigation dont on ne saurait contester la réelle valeur ; on lui a pourtant reproché de ne pas permettre la distinction entre un miel chargé de sucre interverti artificiellement et un miel surchauffé. Mais, qu'est-ce qu'un miel surchauffé ?

Il nous semble qu'on n'a pas suffisamment dit ce qu'on entend par cette expression et que de là proviennent toutes les polémiques. Il est donc indispensable, tout comme nous l'avons fait pour le *miel naturel*, de dire ce qu'est un *miel surchauffé*.

Nous avons vu que le miel naturel est la substance emmagasinée par les abeilles dans les rayons de la ruche ; il s'agit maintenant, pour les besoins de la consommation, de l'*extraire* de ces rayons.

Il est bien évident que le procédé employé ne doit avoir pour but qu'une simple extraction ; c'est d'ailleurs ce que M. Ronsse-ray, vice-président du Syndicat des produits alimentaires en gros, exposait dans son rapport préliminaire au Congrès international de Paris (octobre 1909). Il s'exprimait ainsi :

« Les opérations régulières doivent se réduire aux manipulations nécessaires au *changement de logement du miel*, pour les besoins de la consommation, et à la *condition expresse qu'elles n'entraîneront aucune modification dans la composition chimique du miel*. Il n'y a pas lieu d'indiquer ou de préconiser telles méthodes ou tels procédés : tous seront bons s'ils ne changent pas la composition du miel et s'ils lui laissent son aspect séduisant, tout en assurant sa conservation » (1).

De son côté, M. Caillas, vice-président de la Société centrale

(1) A. RONSSERAY, *Compte rendu des travaux du deuxième Congrès international pour la répression des fraudes*, Paris, 17-24 octobre, 1909, p. 339.

d'apiculture, émettait, dans son rapport au même Congrès international de Paris (1909), l'opinion suivante :

« La seule opération qui peut être permise est le *chauffage au bain-marie* du miel solidifié pour le ramener à l'état liquide. « *Aucune autre opération ne peut être permise sur le miel.* Aucune addition de glucose, de sirop de sucre, etc., ne peut être autorisée » (1).

Ainsi donc, le mode d'extraction régulier, c'est-à-dire reconnu licite par les apiculteurs et les négociants, doit consister *uniquement dans le changement de logement du miel*, selon la très juste expression de M. Ronsseray.

L'un des meilleurs procédés d'extraction consiste à soumettre les rayons désoperculés à l'action de la force centrifuge dans un appareil approprié : le mélo-extracteur. Le miel ainsi obtenu conserve toutes ses propriétés et ne contient pas de dérivé du furfurool.

A défaut de mélo-extracteur, on a recours à l'action de la chaleur ; dans ce cas, l'apiculteur a bien soin d'éviter une trop longue durée de chauffe ou une trop forte élévation de la température, qui présenteraient les inconvénients suivants :

Durée de chauffe prolongée. — Si l'on maintient, au bain-marie, par exemple, du miel naturel centrifugé, à des températures de 70-80-90°, pendant 1, 2, 3 heures, on constate qu'il perd plus de 40p.100 de son eau et que la masse obtenue ne donne pas avec le réactif de Fiehe, la coloration rouge caractéristique des dérivés du furfurool.

Si le même miel centrifugé est maintenu pendant le même temps à une température de 105-110°, on constate qu'il perd une quantité importante de son eau (plus de 50p.100 après 3 heures), si bien que la masse obtenue ne saurait être vendue sous le nom de miel ; elle en a d'ailleurs perdu complètement l'aspect, la consistance, l'arome, la couleur : *ce n'est plus du miel*, et cependant, cette substance, desséchée, ne donne avec le réactif de Fiehe que de faibles nuances rosées peu stables. Si maintenant nous allons jusqu'à supposer qu'on cherche à utiliser cette masse desséchée en la mélangeant avec un miel riche en eau (25p.100), afin d'obtenir un produit ayant la teneur moyenne des miels commerciaux (18 à 20p.100), on constate que les produits ainsi obtenus ne donnent plus de coloration avec le réactif de Fiehe.

Élévation excessive de la température. — Lorsqu'un miel est sou-

(1) CAILLAS, *Compte rendu des travaux du deuxième Congrès international pour la répression des fraudes*, Paris, 17-24 octobre 1909, p. 340.

mis à une température excessive, c'est-à-dire lorsqu'il est surchauffé, il se caramélise ; cette caramélisation ne peut s'étendre à toute la masse, car le miel serait alors transformé en une substance brune qui ne pourrait être vendue sous le nom de miel. Il nese produit, en réalité, qu'une surchauffe partielle, résultant en quelque sorte d'un *coup de feu* portant sur certains points de la masse. La partie caramélisée se répand dans le produit au moment du brassage et lui communique une coloration brune d'autant plus accentuée que la surchauffe a été plus intense. Il y a donc lieu d'examiner les miels au point de vue de la caramélisation.

A cet effet, on dissout 0gr.2 de miel dans 20gr. d'eau ; on obtient ainsi une solution A, plus ou moins colorée.

D'autre part, on caramélise un miel authentique et de même acidité, et qui, naturellement, ne contient pas de dérivé du furfurol ; on prélève sur la masse obtenue une quantité suffisante pour obtenir une solution témoin B, de même volume et de même coloration que la solution A ; on recherche alors, dans les solutions A et B, les dérivés du furfurol à l'aide du réactif de Fiehe, en s'entourant des précautions que nous avons indiquées.

Il résulte de nos propres recherches que la présence, dans un produit vendu sous la dénomination de miel, de quantités notables de dérivés du furfurol, décelé par la formation d'une couleur rouge-cerise stable, ne provient ni d'un mode licite d'alimentation artificielle, c'est-à-dire temporaire des abeilles (nourissement), ni d'un mode défectueux d'extraction du miel (surchauffe). Elles ne peuvent être attribuées qu'à une addition frauduleuse de sucre interverti par voie chimique, et nous caractérisons ce sucre interverti par l'une de ses impuretés : le furfurol, tout comme nous caractérisons le miel par la présence de substances étrangères : pollen, cire, etc.

Remarquons, d'ailleurs que, dans la très grande majorité des cas, les résultats obtenus, en ce qui concerne les dérivés du furfurol, ne font, en quelque sorte, que confirmer les conclusions tirées de l'examen comparatif des autres résultats de l'analyse.

La réaction de Fiehe est de date relativement récente (1908), et, bien que couramment employée en Allemagne, en Autriche, en Suisse, elle est peu connue en France ; mais on ne saurait contester la valeur des indications qu'elle donne. Quant aux polémiques auxquelles cette réaction a donné lieu, elle sont nées de ce que certains auteurs ont cru pouvoir généraliser des faits observés en quelques cas particuliers. Quant à nous, qui sommes familiarisé avec l'analyse des miels, nous considérons la réaction

en question comme permettant de conclure avec certitude, si l'on a soin, comme nous l'avons dit, d'opérer par comparaison.

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les résultats de l'analyse d'un miel présentant les caractères d'un miel falsifié par une quantité notable de sucre interverti chimiquement.

Examen organoleptique :

Couleur	blonde.
Arome	mal défini.
Solution aqueuse à 1/10.	très peu colorée ; légère opalescence.

Examen microscopique :

Pollen	très faible quantité.
Débris divers	idem.

Examen saccharimétrique :

Déviations saccharimétriques :	
Longueur du tube : 20 cent. T. 20° ; solution au 1/10.	
Avant inversion	— 9°2.
Après inversion	— 41°3.
Sucres réducteurs avant inversion	73,55p.100.
— après inversion	77,88 —
Saccharose	2,33 —

Examen chimique :

Eau	21,70p.100.
Acidité (en acide formique)	0,04 —
Cendres totales	0,19 —
Matières dextriniformes	traces.
Matières albuminoïdes (réaction de Lund).	traces.
Réaction de Ley	liquide opaque, brun chocolat.
Réaction de Fiehe	coloration rouge-cerise intense, stable.
Dérivés du furfurol	quantité notable.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'acide benzoïque. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1914).

— M^{lle} Jonescu a publié (1) un procédé de recherche de l'acide benzoïque consistant à ajouter à une solution aqueuse de cet acide une goutte de perchlorure de fer dilué et une goutte d'eau oxygénée également diluée, qui transforme l'acide benzoïque en acide salicylique, lequel donne une coloration violette avec le perchlorure de fer.

M. Denigès a modifié ce procédé ; à 1 cc. de solution aqueuse d'acide benzoïque, contenu dans un tube à essais, on ajoute

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 352.

0 cc.2 d'acide acétique au cinquième en volume, 0 cc.2 de perchlorure de fer étendu à moitié, et 0 cc.2 d'eau oxygénée à un volume; on porte à l'ébullition pendant 10 à 15 secondes, et l'on obtient une coloration violette, même lorsque la prise d'essai ne contient que 1/2 milligr. d'acide benzoïque par cc. Pour des doses plus faibles, il est bon de procéder par comparaison avec un témoin renfermant de l'eau distillée à la place de la solution dans laquelle on recherche l'acide benzoïque.

Si l'on a à rechercher cet acide dans un benzoate, on traite ce sel par SO_3H^2 ou HCl , afin de libérer l'acide benzoïque; on agite avec un excès d'éther, qu'on décante, qu'on filtre et dont une partie est évaporée dans un tube en présence de 4 cc. d'eau préalablement portée à l'ébullition, et l'on continue l'opération comme il a été dit plus haut.

Si l'on désire rechercher l'acide benzoïque dans un produit alimentaire, on opère comme l'a indiqué M^{lle} Jonescu; on soumet cette matière, si elle est liquide, à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, après acidulation par SO_3H^2 dilué; on agite le distillatum avec de l'éther, qui dissout l'acide benzoïque, et l'on rentre ainsi dans le cas précédent. Si la matière est solide, on la dissout, et l'on procède comme il vient d'être dit.

Réactif hydrostrychnique pour caractériser le brome. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mai 1914). — On peut caractériser le brome avec le réactif suivant, auquel M. Denigès donne le nom de *réactif hydrostrychnique* :

Solution aqueuse à 1p.100 de sulfate de strychnine. 5 cc.
Acide chlorhydrique (D = 1,18 à 1,19) 5 —
Petites lamelles de zinc amalgamé ou grenailles de
zinc chimiquement pur 4 à 5 gr.

Faire bouillir; 10 minutes après la cessation de l'ébullition, refroidir dans un courant d'eau et décanter. Ce réactif doit toujours être de préparation récente.

Si l'on prend 5 cc. d'une solution aqueuse de brome n'en contenant pas plus de 1 gr. par litre (on obtient un tel liquide en diluant au trentième de l'eau bromée saturée), et si on l'additionne de 1 cc. du réactif hydrostrychnique ci-dessus formulé, il se produit une coloration pourpre d'autant plus intense que la solution de brome se rapproche davantage de la teneur ci-dessus indiquée; cette coloration est caractérisée par un spectre d'absorption dans le jaune, à une seule plage formée de deux zones, dont l'une répond au $\lambda = 550$, tandis que l'autre, très faible, s'étend vers le côté des radiations les plus réfrangibles. Si la coloration augmente, la zone éteinte comprend successivement le vert, puis le bleu, mais ne s'étend guère du côté du rouge.

La limite d'appréciation de la teinte est de 1 centième de milligr. par cc. de prise d'essai. Il est avantageux, pour les doses voisines de cette limite, d'ajouter à la solution essayée, avant de verser le réactif, 1 goutte de solution de soude ou de potasse à 2 ou 4p.100, et de comparer le liquide avec un témoin contenant la même quantité d'alcali, 5 cc. d'eau et 1 cc. de réactif.

On ne doit faire la comparaison des colorations qu'après un contact d'une minute au moins ; de plus, on ne tiendra aucun compte de la coloration rosée éphémère que produit souvent le réactif hydrostrychnique au contact de l'eau alcalinisée.

Cette réaction ne peut être confondue avec celle que fournissent à chaud, au contact du réactif hydrostrychnique, les acides nitreux, nitrique, chromique, permanganique, chlorique, le perchlorure de fer et l'eau oxygénée ; avec ces oxydants, la coloration grenadine qu'on obtient est caractérisée par deux bandes d'absorption : l'une, dans le vert, dont le milieu de la plus intense répond à $\lambda = 510$, tandis que le milieu de l'autre bande, plus faible, répond à $\lambda = 495$.

Le chlore donne la coloration des corps oxydants ; l'iode ne fournit rien de semblable.

La coloration fournie par le brome disparaît par addition de chlorure d'étain.

Une goutte de réactif hydrostrychnique se colore rapidement en pourpre si elle est portée à l'aide d'une baguette de verre dans une atmosphère de brome, par exemple à l'orifice d'un flacon de brome.

Réactif hydrostrychnique pour la recherche rapide des nitrates et des nitrites. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mai 1911).—

Le réactif hydrostrychnique mentionné dans l'article précédent peut servir à caractériser des traces de nitrites et de nitrates dans les eaux potables ; si l'on ajoute 1/2 cc. du réactif en question à 10 cc. d'une eau renfermant des nitrites, on obtient une teinte rose ou grenadine ; cette teinte est encore appréciable lorsque l'eau ne contient pas plus de 1 dixième de milligr. d'acide nitreux par litre. La teneur quantitative peut être déterminée par comparaison avec des solutions étalons.

A la teinte rose ou grenadine succède, au bout de quelques heures, une coloration jaune.

Si l'eau renferme des nitrates, quelle qu'en soit la dose, on n'observe aucune coloration, mais si l'on ajoute au liquide la moitié de son volume de SO_3H^2 ($D = 1,84$) exempt de produits nitreux (soit 5 cc. pour 10 cc. d'eau à essayer), il se développe, après agitation, une teinte rose plus ou moins intense. La limite de sensibilité est de 1/2 milligr. d' AzO^3H par litre.

Dans le cas de présence simultanée de nitrites et de nitrates,

ou bien si ces derniers sont plus abondants, comme c'est généralement la règle, l'augmentation de la teinte permet de conclure. Si, au contraire, les proportions de ces deux sels sont à peu près semblables, pour tenir compte de la propriété que possède SO_4H^2 d'exalter la teinte que fournit, avec les nitrites, l'addition seule du réactif, il convient, soit d'opérer par comparaison, soit d'éliminer les nitrites.

Dans le premier cas, les nitrites ayant été déterminés quantitativement par colorimétrie après addition simple du réactif, on prend 10 cc. d'une solution de nitrite de soude correspondant, comme titre, à l'eau examinée ; on ajoute 1/2 cc. du réactif, et, après agitation, 5 cc. de SO_4H^2 , puis on agite encore.

On opère d'une manière identique avec 10 cc. de l'eau à examiner et l'on compare la coloration du contenu des deux tubes. S'il y a identité, on peut en déduire l'absence de nitrates ; si la teinte correspondant au tube à eau potable est plus intense que celle du témoin, c'est que cette eau est nitratée.

Dans le deuxième cas, 10 cc. de l'eau à examiner sont évaporés à siccité au bain-marie, après avoir été additionnés de 2 gouttes d'ammoniaque et de 3 à 4 gouttes d'acide acétique ; le résidu, repris par 10 cc. d'eau distillée, ne doit pas se colorer par addition de 1/2 cc. de réactif hydrostrychnique, mais doit fournir une teinte rouge plus ou moins intense lorsqu'on ajoute 5 cc. de SO_4H^2 pur s'il contient des nitrates. Cette deuxième méthode, moins rapide que la première, nécessite souvent 2 ou 3 évaporations successives, après reprise par l'eau, car il est difficile d'éliminer complètement les nitrites.

La présence des chlorures ne gêne pas la réaction ci-dessus indiquée.

Ptomaïnes des conserves de poisson et de crustacés. — MM. DESGREZ et CAÏUS (*Bulletin commercial* d'avril 1911). — La présence des ptomaïnes dans les conserves alimentaires intéresse le chimiste et l'hygiéniste ; MM. Desgrez et Caïus ont examiné des boîtes de conserves de thon, de sardines, de maquereaux à l'huile, de harengs et de maquereaux au vin blanc, de homard et de saumon.

Pour l'extraction des ptomaïnes, ils ont employé la méthode de Stas-Otto, après épuisements successifs par l'éther, le chloroforme et l'alcool amylique pur. Parmi les réactifs généraux, celui de Bouchardat leur a paru le plus sensible.

Pour caractériser les ptomaïnes, ils ont eu recours à la réaction de Selmi (formation de bleu de Prusse par le perchlorure de fer étendu et le ferricyanure de potassium), et à la réaction par l'acide nitrique et l'ammoniaque, qui donne une coloration jaune plus ou moins foncée.

Les ptomaïnes des conserves examinées sont, en presque tota-

lité, solubles dans l'éther ; elles constituent des liquides huileux, de couleur jaune pâle, d'odeur aromatique très variable ; MM. Desgrez et Caïus ont dosé les ptomaïnes à l'état de chlorhydrates.

Les conserves analysées, dès l'ouverture des boîtes, renfermaient toutes des ptomaïnes dans la proportion de 20 à 60 centigr. par kilo. Pour une même conserve, la proportion est à peu près constante. La proportion est plus considérable lorsque le poisson est employé avec la peau et les arêtes.

Dans les boîtes à contenu plus homogène (thon et saumon), la proportion de ptomaïne est plus considérable au centre qu'à la périphérie, ce qui résulte de ce que les parties centrales n'ont pas subi aussi complètement l'influence de la stérilisation. Lorsque les poissons sont entiers (harengs, sardines, maquereaux), on a constaté des variations d'un individu à l'autre.

Ces ptomaïnes ne commencent à augmenter de façon appréciable que deux jours après l'ouverture des boîtes ; lorsque les boîtes sont ouvertes, l'huile n'entrave pas la formation des ptomaïnes ; elle semble même la favoriser.

A l'ouverture des boîtes, MM. Desgrez et Caïus n'ont trouvé de gaz, surtout de gaz putrides, que dans quelques cas ; ce fait semble indiquer que les ptomaïnes s'étaient formées avant la mise en boîtes des conserves. Il importerait, d'ailleurs, de savoir si une fraction des bases ainsi constatées n'existe pas dans le poisson frais et si ces bases n'ont pas pris naissance avant ou pendant la préparation de la conserve.

Les bases qu'ont isolées MM. Desgrez et Caïus sont relativement peu toxiques ; ingérées à faible dose, elles paraissent exercer sur l'appétit et sur la nutrition générale une action favorable.

Ptomaïnes et conserves. — M. BLANC (*Annales des falsifications* de mai 1911). — MM. Caïus et Desgrez ont appelé récemment l'attention des experts sur les dangers de conclure à l'altération de conserves de viandes, de poissons, etc., sous prétexte que ces produits renferment des ptomaïnes (1). M. Blanc partage la même opinion.

C'est à tort, dit-il, qu'on a considéré pendant longtemps comme avariée ou putréfiée toute substance alimentaire de laquelle on pouvait isoler un corps précipitant les réactifs généraux des alcaloïdes. Il n'est pas un seul produit d'origine animale duquel on ne puisse extraire des proportions plus ou moins considérables de ptomaïnes. M. Blanc a constaté qu'une conserve de viande de bœuf, fabriquée avec les plus grandes précautions avec des animaux en bon état et abattus depuis 24 heures à peine en hiver,

(1) Voir l'article qui précède.

contenait, entre autres produits, une ptomaïne possédant une odeur très marquée de seringa. Il ne faut voir là qu'un phénomène absolument naturel, les ptomaïnes qu'on observe dans les cultures n'étant autre chose que des produits de l'hydrolyse des albuminoïdes, hydrolyse qui se manifeste à peu près de la même façon au cours de la maturation des viandes. Cette maturation n'est autre chose qu'une sorte d'autodigestion amicrobienne due à l'influence des diastases contenues dans les éléments histologiques.

MM. Caïus et Desgrez ont rencontré des ptomaïnes dans les conserves de thon ; c'est tout naturel. En effet, les thons sont souvent pêchés à 100 milles des côtes, et, bien que vidés et nettoyés immédiatement après leur capture, ils n'arrivent à l'usine où se fait la conserve que 5 à 6 jours après. Les phénomènes de maturation ont donc largement le temps de se produire. D'ailleurs, dans ces conditions, M. Blanc n'a jamais observé la moindre altération due à des bactéries.

En définitive, on ne doit jamais se baser sur la présence des ptomaïnes pour conclure à une altération des produits d'origine animale. Une conserve avariée est celle dans laquelle on trouve des microbes et qui présente les caractères d'une véritable culture microbienne.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des gaz par condensation. — M. R. FRESENIUS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 763). — E. Erdmann et H. Stoltzenberg ont tiré leur procédé d'analyse des gaz des observations suivantes : deux gaz dont les points d'ébullition sont suffisamment éloignés l'un de l'autre peuvent être séparés par un refroidissement convenable, qui liquéfie ou solidifie le gaz dont le point d'ébullition est le plus élevé. Si l'on fait passer un mélange de gaz mesuré sur le mercure dans un appareil à condensation intercalé entre un tube gradué et une éprouvette à gaz, et plongeant dans un bain à température convenable, le gaz à plus haut point d'ébullition se condense. La séparation du gaz non condensé se fait par aspiration. Le volume de chacun des deux gaz est mesuré dans un tube gradué.

La burette à gaz A est en relation avec la boule niveau E, et la burette à gaz B avec la boule F. Ces boules sont à la fois reliées entre elles et avec l'appareil à condensation D au moyen d'un robinet à trois voies H. L'appareil à condensation communique aussi avec un tube gradué C. Comme le robinet J est percé de deux canaux parallèles, la burette C peut être reliée d'un côté

avec un condensateur et de l'autre avec l'air extérieur ; le tube gradué C est relié à la manière habituelle avec le tube à pression G.

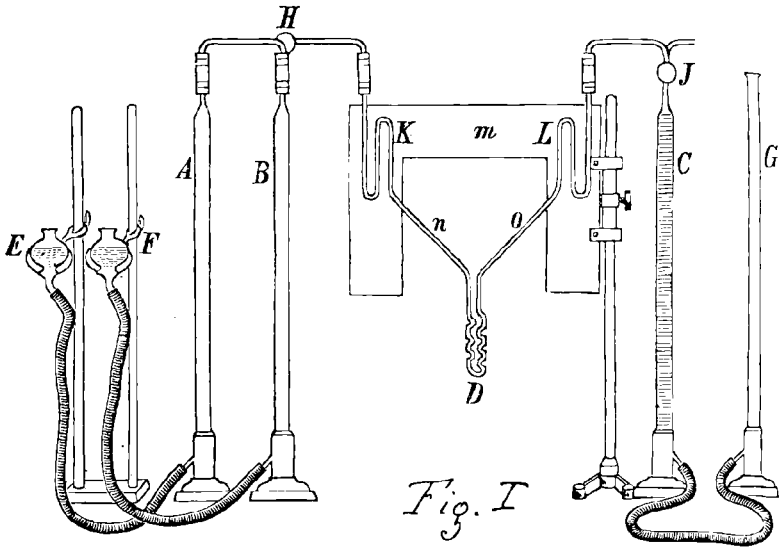


Fig. I

L'appareil à condensation D est constitué par deux tubes capillaires K et L, courbés en forme d'S, qui se continuent en N et O par un tube à parois minces de 2 millim. 5 de diamètre et par le serpentin D ou condensateur ; si l'on plonge le condensateur dans un bain réfrigérant, le gaz liquéfié se rassemble dans le serpentin. L'appareil est supporté, comme le montre la figure, par un cadre en bois m.

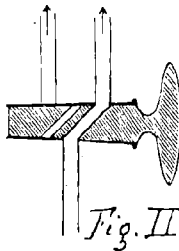


Fig. II

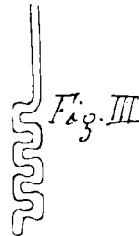


Fig. III

Pour faire l'analyse, on remplit les burettes et l'appareil à condensation avec du mercure en élevant les boules à niveau jusqu'à ce que le mercure sorte par J ; on fait passer le mélange des deux gaz dans le tube gradué C, après l'avoir desséché sur l'anhydride phosphorique, et on lit le volume à la manière habituelle,

après avoir égalisé les niveaux dans le tube gradué et dans le tube à pression ; on fait alors passer le gaz par D dans la burette B ; en élevant et abaissant plusieurs fois les boules niveaux F et E (quatre fois suffisent), on fait aller et venir le mélange de gaz, en prenant soin qu'il ne pénètre pas de mercure dans le tube capillaire K et L ; en élevant le tube à pression, on remplit complètement le tube gradué avec du mercure et l'on ferme le robinet J ; en abaissant la boule niveau F, on pompe le gaz non condensé dans la burette A, et l'on pompe à nouveau jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de gaz ; le gaz non condensé se trouve donc en A.

Après avoir enlevé le bain réfrigérant, le gaz condensé est à nouveau évaporé ; on relie B et D ; on chasse le gaz en élevant F et on lit son volume ; on peut alors le faire passer par J dans un autre vase où on le conserve pour des essais de pureté ; on fait de même passer le gaz non condensé de A en C, et on le mesure.

N. B.

Titrage des carbonates alcalins en présence des alcalis caustiques ou des bicarbonates. — MM. J. TILLMANN et O. HENBLEIN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 874).

— Pour titrer les carbonates en présence d'alcalis caustiques, on fait généralement un titrage jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine, puis jusqu'à virage du méthylorange. Küster a constaté que cette méthode n'est pas tout à fait exacte, le virage de la phénolphthaléine, dans ces conditions, étant incertain ; il faut généralement un excès d'acide pour obtenir la décoloration. Lunge a confirmé ces observations et constaté qu'on arrive à une exactitude assez rapprochée dans le cas où il y a peu de carbonate en présence de beaucoup d'hydroxyde, mais non dans le cas inverse. D'après Lunge et Lohöfer, on obtient des chiffres plus exacts après addition de NaCl.

D'après les auteurs, ces différences sont dues à la perte de CO^2 pendant l'addition d'acide ; la formation de bicarbonate n'est pas intégrale. La non-visibilité du dégagement de CO^2 n'est pas une preuve suffisante ; on peut mettre cette perte en évidence en faisant passer le gaz du ballon dans l'eau de baryte.

Pour y parer, il faut opérer dans une fiole facile à boucher avec un bon bouchon de caoutchouc ; après chaque addition d'acide titré, on bouche rapidement, et l'on agite pour réabsorber CO^2 .

Cette explication est d'accord avec l'observation de Lunge et Lohöfer, d'après laquelle les résultats sont d'autant moins exacts qu'il y a plus de carbonate, c'est-à-dire plus de CO^2 à retenir.

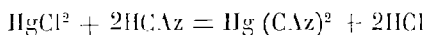
Lorsqu'il y a des bicarbonates, la précaution indiquée ne

suffit pas d'une façon absolue ; cependant les chiffres obtenus sont encore suffisamment approchés pour la pratique.

On peut aussi opérer par titrage en retour ; on titre d'abord l'alcalinité au méthylorange, puis, dans une seconde prise d'essai, on ajoute la dose totale d'acide trouvée en une seule fois ; on bouche ; on mélange avec précaution, et l'on retitre l'acide carbonique mis en liberté par la soude en présence de la phénolphthaleïne ; le virage est alors beaucoup plus net.

E. S.

Dosage de l'acide cyanhydrique. — M. ROSENTHALER (*Archiv der Pharmacie*, 1910, p. 529). — L'auteur applique le procédé d'Andrews légèrement modifié au dosage de l'acide cyanhydrique ; ce procédé consiste à appliquer la réaction suivante



et à faire un simple dosage acidimétrique.

Les réactifs nécessaires sont : une solution N/10 de potasse ; une solution N/10 de SO_4H^2 ; une solution de sublimé contenant 54 gr. 20 de sublimé et 23 gr. 4 de chlorure de sodium pour 1 litre d'eau ; une solution alcoolique d'iodéosine à 0,2 p. 100.

On modifie les détails du procédé lorsqu'on veut doser l'acide cyanhydrique libre et celui qui est combiné, comme c'est le cas pour l'eau de laurier-cerise, qui contient de la benzaldéhydecyanhydrine.

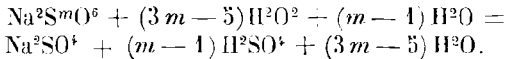
Andrews employait comme indicateur le p-nitrophénol ; M. Rosenthaler préfère se servir de l'iodéosine.

Dosage de l'arsenic. — M. L. L. KRICKHAUS (*Eng. and Mining Journal*, 1910, p. 307). — On prend de 0 gr. 25 à 1 gr. du produit à analyser ; on l'additionne de 3 à 4 gr. d'un mélange contenant 75 p. 100 d'oxyde de zinc et 25 p. 100 de carbonate de sodium ; on introduit le tout dans un creuset de porcelaine, en couvrant avec un peu du mélange ; on chauffe pendant 15 à 20 minutes au moufle, à une température supérieure à celle de la coupellation ; on laisse refroidir, et l'on introduit le mélange calciné dans un bécher avec 50 cc. d'eau chaude ; on chauffe presque à l'ébullition, afin de dissoudre l'arséniate de sodium ; on filtre ; on lave à l'eau chaude ; on évapore à 50 cc., et l'on ajoute un égal volume d'HCl ; après refroidissement, on additionne de 10 cc. d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium ; on agite ; on ajoute 100 cc. d'eau froide, et l'on titre la solution avec une solution d'hyposulfite de sodium. La présence de l'antimoine n'affecte pas les résultats ; il en est autrement pour le chrome et le phosphore. Le manganèse est éliminé avant filtration par oxydation avec l'eau oxygénée.

P. T.

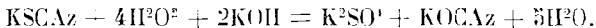
Analyse de quelques acides inorganiques du soufre. — M. A. CASOLARI (*Gazz. chim. Italiana*, 1910, p. 22). — Les polythionates sont déterminés en traitant les solutions neutres par l'eau oxygénée et un volume connu d'alcali N/10, chauffant au bain-marie pendant une demi-heure et titrant l'excès d'alcali.

Chaque molécule d'un polythionate avec m atomes de soufre forme $m - 1$ molécules de SO^2H^2 :



Les sulfocyanures peuvent être déterminés d'une manière analogue, mais la solution alcaline est chauffée pendant une heure ; on ajoute une quantité d'acide N/10 égale à la quantité d'alcali employée ; on fait bouillir la solution pendant quelques minutes pour décomposer les cyanates, qui gêneraient la fin du titrage.

La réaction est la suivante :



Les hyposulfites peuvent aussi être dosés ainsi, une molécule d'hyposulfite donnant une molécule d'acide sulfurique.

Un mélange de sulfocyanure et d'hyposulfite peut être dosé en convertissant d'abord l'hyposulfite en tétrathionate, par titrage avec l'iode pur, déterminant le tétrathionate et le sulfocyanure par oxydation avec l'eau oxygénée, comme il est décrit ci-dessus.

P. T.

Dosage du sucre dans l'urine par la safranine. — MM. HASSELBOCH et LINDHARD (*Biochim. Zeit.*, 1910, p. 273). — Le procédé de dosage colorimétrique du sucre que les auteurs ont imaginé utilise l'emploi de la safranine, qui présente l'avantage de n'être pas influencée par les substances réductrices de l'urine autre que le sucre. Ce procédé est basé sur la propriété que possède une solution de safranine de n'être pas altérée par addition d'un alcali ou par ébullition avec un alcali ; si l'on ajoute du glucose à une solution de safranine alcalinisée et préalablement chauffée à l'ébullition, on obtient une réaction colorée qui consiste en ce que la couleur rouge disparaît pour passer à une nuance faiblement jaunâtre.

La réaction qui se produit sur le glucose n'a pas lieu sur d'autres substances telles que l'urée, le saccharose, l'amidon, etc. La réaction est inversement proportionnelle à la concentration de la solution de safranine. Elle n'a pas lieu en liqueur acide ou neutre.

On opère de la façon suivante : à l'aide d'une pipette ou d'une burette, on verse dans une capsule parties égales d'une solution de safranine à 1 p.10.000 et d'une lessive de potasse à 1 p.100 ;

on porte la capsule au bain-marie bouillant ; on ajoute goutte à goutte l'urine à essayer jusqu'à coloration faiblement jaunâtre. 1 cc. de solution de safranine, d'après les auteurs, est réduit par 0 gr.025 de glucose.

Si l'urine est albumineuse, il n'est pas nécessaire de séparer préalablement l'albumine.

Cette méthode donne avec une grande approximation la teneur en glucose de l'urine.

Le réactif à la safranine est stable ; son titre est établi par un essai avec une solution de glucose d'un titre connu.

Essence de céleri. — (*Bulletin semestriel Schimmel et Cie*, avril et octobre 1910). — L'essence de fruits de céleri se compose en majeure partie de terpènes, principalement de *d*-limonène. Les éléments qui donnent à l'essence son odeur caractéristique et qui n'en forment qu'une minime portion sont les suivants : la sédanolide (qui est la lactone de l'acide sédanolique), l'anhydride de l'acide sédanonique, deux phénols, un hydrocarbure $C^{15}H^{24}$ et l'acide palmitique.

MM. Schimmel ont repris l'étude de l'hydrocarbure $C^{15}H^{24}$, auquel ils ont donné le nom de *sélinène* et qui n'est identique à aucun carbure sesquiterpénique connu. C'est un liquide pâle, d'odeur agréable, ne se solidifiant pas par refroidissement, bouillant à 270°, formant un chlorhydrate cristallisé avec les vapeurs de gaz chlorhydrique. L'essence de céleri contient environ 10p.100 de ce sélinène.

BIBLIOGRAPHIE

L'Année sucrière (1^{re} année, 1909-1910). *Revue générale annuelle des progrès réalisés dans l'industrie du sucre en France et à l'étranger*, par R. TEYSSIER. 1 vol de 312 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 12 fr. 50. — Il n'existait pas jusqu'ici en France de livre comparable au *Jahres-Bericht* édité en Allemagne depuis fort longtemps. Ce livre, qui, sous une forme concise et méthodique, relate tous les ans les progrès accomplis dans la technique sucrière, est toujours accueilli avec le même succès. S'inspirant de cet exemple, M. Teyssier a cru rendre service à tous les praticiens de l'industrie du sucre et à tous ceux qui s'intéressent à elle en publiant *L'Année sucrière*, destinée à suivre graduellement l'évolution qui se produit, à décrire les progrès réalisés dans les méthodes de travail, enfin à donner la description des appareils nouveaux des constructeurs français et étrangers.

Nous ne doutons pas que les industriels et les techniciens sucriers ne réservent bon accueil à cet ouvrage et qu'ils n'encouragent cette initiative, permettant ainsi à l'auteur de poursuivre cette publication les années suivantes et de la perfectionner.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant les méthodes à employer dans les laboratoires agréés pour l'analyse des chocolats et des cacao. — Le *Journal Officiel* du 21 juillet 1911 publie l'arrêté suivant, par lequel le ministre de l'Agriculture fixe la méthode que doivent suivre les laboratoires agréés pour l'analyse des chocolats et des cacao.

L'analyse des chocolats et cacao (méthode de Bordas-Touplain) comporte le dosage de l'humidité, des matières minérales, de la matière grasse et des matières solubles et insolubles dans l'eau. Elle doit être complétée par l'étude qualitative de la matière grasse et l'examen microscopique des matières insolubles dans l'eau.

Préparation de l'échantillon. — On rape finement 50 gr. environ de chocolat.

Humidité et cendres. — 10 gr. de chocolat ou de cacao, pesés dans une capsule de platine tarée, sont maintenus pendant 6 heures à l'étuve à 100-105°.

Si la masse fond, recommencer, en ajoutant à la prise d'essai un poids connu de sable fin calciné (8 à 10 gr.).

Peser après refroidissement sous un exsiccateur.

L'humidité des chocolats commerciaux est toujours inférieure à 2 p.100. L'amande torréfiée de cacao, réduite en pâte, contient généralement de 2 à 4 p.100 d'eau. L'humidité des cacao traités par les alcalis est en moyenne de 2 p.100 plus élevée que celle des poudres non traitées.

La capsule contenant la prise d'essai précédente est chauffée avec précaution au rouge sombre, pour éviter les pertes par entraînement ou par volatilisation de chlorures.

Lorsque tout dégagement de vapeur empyreumatique a cessé, on laisse refroidir; on humecte la masse charbonneuse avec 10 cc. d'eau; on sèche sur le bain de sable, et l'on calcine doucement au rouge sombre; on répète autant de fois qu'il est jugé nécessaire cette série d'opérations: refroidissement, humectation, dessiccation et calcination. Les cendres devenues blanches sont pesées; leur poids est rapporté à 100 gr. de matières.

Les cendres n'excèdent pas en général 4 p.100 de la pâte de cacao, soit 9 p.100 du cacao sec et dégraissé.

Examen des cendres. — Les cendres pesées sont reprises par l'eau bouillante; la partie soluble est séparée par filtration sur filtre Berzélius; la partie insoluble, lavée, puis séchée et calcinée avec le filtre, est pesée.

Les cendres contiennent 65 à 73 p.100 de leur poids d'insoluble. On connaît la partie soluble par différence.

Quand la proportion de matière insoluble est élevée, il convient d'en déterminer la nature.

Addition de substances alcalines aux cacao. — Des réactions secondaires se produisent au cours de l'incinération du cacao et de la reprise des cendres par l'eau. Le titrage de l'alcalinité de la solution aqueuse provenant des cendres ne permet donc aucune évaluation précise de la quantité des produits alcalins qui ont pu être ajoutés au

cacao. Par contre, la mesure du total des fonctions basiques déplacées par une solution sulfurique étendue à la température de l'ébullition donne de bons résultats.

Au moyen d'eau distillée bouillante, on entraîne dans une fiole conique la totalité des cendres provenant de 10 gr. de cacao ; on y ajoute 10 cc. exactement mesurés de liqueur sulfurique normale, et l'on élève la température jusqu'à une douce ébullition, qu'on maintient pendant 10 minutes ; on mesure alors l'acidité restante par un titrage en présence de la phénolphthaléine, en versant avec la burette, dans le liquide encore chaud, une solution potassique normale.

On exprime le résultat ainsi trouvé en carbonate de potassium, et on le rapporte à 100 gr. de cacao supposé sec et dégraissé. Ce pourcentage, correspondant au total des fonctions basiques déplacées par SO_4H^2 dilué, dans les conditions sus-indiquées, n'est jamais supérieur à 2,75 p. 100 dans les produits qui n'ont reçu aucune addition d'alcali. Il ne doit, par suite, jamais dépasser $2,75 + 5,75$, soit 8,50 p. 100 du cacao supposé sec et dégraissé, lorsqu'il s'agit de cacaos solubilisés préparés conformément à l'article 18 du décret du 18 décembre 1910.

Dosage de la matière grasse. — 3 gr. de matière sont introduits dans un tube métallique à centrifugation ; on les délaye avec un agitateur en ajoutant 25 cc. d'éther anhydre à 66° ; après 10 minutes de contact, on centrifuge, en portant la vitesse de rotation entre 2 500 et 3 000 tours par minute, pendant 5 minutes au moins. L'éther, ainsi débarrassé des matières en suspension, est décanté dans un fiole conique tarée (1).

On répète une seconde fois cette série d'opérations sur le résidu : délayage dans 25 cc. d'éther, contact de 10 minutes, centrifugation. L'éther du second épuisement est réuni au premier.

L'éther est chassé par distillation ; à cet effet, la fiole est maintenue pendant une demi-heure à l'étuve à 100-105°, puis pesée.

La matière grasse représente 52 à 56 p. 100 des fèves torréfiées et concassées qu'on soumet au broyage, ou de la pâte de cacao qui résulte de ce broyage.

Le résidu dégraissé ou *tourteau*, adhérent au fond du tube, est mis à sécher sur la plaque du bain-marie.

Procédé sans centrifugation. — 3 gr. de substance pulvérisée sont placés dans un petit mortier de verre et triturés avec 10 cc. de benzine ; après 5 minutes de contact, on décante le liquide sur un entonnoir garni d'un filtre plat, arrivant à un centimètre du bord et disposé au-dessus d'un récipient taré ; on répète cette opération 5 fois avant d'entraîner sur le filtre la totalité du précipité ; on lave encore 5 fois sur filtre, de 5 en 5 minutes, en employant chaque fois 10 cc. de benzine et en ayant soin de couvrir l'entonnoir avec un disque de verre entre chaque lavage ; on reprend le récipient taré ; on chasse le solvant et l'on pèse lorsque toute odeur de benzine a disparu.

Examen de la matière grasse. — On garde autant que possible la matière grasse extraite, pendant trois jours, à l'obscurité, avant de déterminer son point de fusion et sa déviation au réfractomètre.

On détermine, en outre, l'indice d'iode et l'indice de saponification

(1) Les grandes vitesses de centrifugation nécessaires pour obtenir de bonnes séparations dans l'épuisement des chocolats et cacaos par l'eau exigent l'emploi de tubes métalliques polis en argent, en métal blanc ou en nickel.

chaque fois qu'on aura obtenu un chiffre anormal comme point de fusion ou comme déviation. A cet effet, une quantité suffisante de matière grasse (5 gr. au moins) sera extraite par la benzine.

Si l'indice de saponification est élevé, l'indice d'iode, la déviation et le point de fusion étant faibles, il convient d'effectuer sur la matière grasse le dosage des acides volatils insolubles, comme sur un beurre, ce qui exige l'extraction d'une nouvelle quantité de matière grasse de 5 gr. au moins.

Se reporter, pour cela, à la méthode d'analyse des matières grasses.

Matières solubles dans l'eau. — La matière dégraissée provenant du dosage précédent est délayée soigneusement avec 40 cc. d'eau ; on ajoute ensuite 15 cc. d'eau, et on laisse digérer pendant un quart d'heure ; on centrifuge comme il est dit plus haut.

On fait un second épuisement identique au premier.

Les solutions aqueuses sont reçues dans un ballon de 150 cc. ; leur volume est complété jusqu'au trait de jauge, et l'on agite pour rendre homogène ; 25 cc. de ce liquide, correspondant à 1/2 gr. de matière, sont évaporés à siccité dans un cristalliseur à bords rodés de 7 centimètres de diamètre et 2 centimètres de hauteur ; ce récipient ayant été préalablement taré avec un disque de verre capable de le couvrir, on devra déterminer très exactement son augmentation de poids après dessiccation sur le bain-marie et séchage d'une heure dans l'étuve à 100-105°.

On aura soin de couvrir le cristalliseur pendant le refroidissement et pour la pesée.

On exprime le résultat en déduisant, du poids total des matières solubles ainsi obtenu, la quantité totale des sucres déterminée comme il est dit ci-après.

Procédé sans centrifugation. — L'entonnoir est porté avec le filtre contenant la matière traitée par la benzine à l'étuve jusqu'à dessiccation complète ; le résidu est alors détaché du filtre et trituré dans un verre conique avec 25 cc. d'eau ; on laisse reposer pendant un quart d'heure ; l'entonnoir et le même filtre sont disposés au-dessus d'un ballon jaugé de 150 cc. ; on y décante le liquide aqueux surnageant ; on répète encore une fois cet épuisement avant d'entraîner, au moyen d'un jet de pissette, le dépôt sur le filtre, où il est lavé une dernière fois ; on complète le volume à 150 cc., et l'on évapore 25 cc. de la solution aqueuse correspondant à 1/2 gr. de matière, dans un cristalliseur à bords rodés, comme il a été dit plus haut.

Dosage des sucres. — *Dosage par la liqueur de Fehling.* — 100 cc. de l'extract aqueux, correspondant à 2 gr. de matière, sont versés dans un ballon jaugé à 100-110 cc. ; on ajoute 5 gouttes d'une solution de tannin à 8 p. 100 ; on agite, puis on ajoute 8 à 10 gouttes de sous-acétate de plomb, et l'on agite de nouveau ; on complète le volume à 110 cc. et l'on filtre.

Sucres réducteurs. — On essaye le filtratum avec 1 cc. de liqueur de Fehling ; on n'observe généralement pas de réduction ; s'il y a réduction, on procède au dosage des sucres réducteurs en employant 5 cc. de liqueur de Fehling.

Saccharose. — Dans un ballon jaugé de 100 cc., on place 50 cc. de la solution déféquée précédente avec 1/2 cc. d'HCl pur ; on obtient l'inversion en laissant ce ballon pendant 20 minutes sur le bain-

marie bouillant ; après refroidissement, on complète le volume à 100 cc., et l'on titre sur 10 cc. de liqueur cupropotassique.

On tient compte du pouvoir réducteur constaté avant inversion, et l'on exprime le résultat en saccharose.

Dosage du sucre au saccharimètre. — Lorsqu'on dispose d'une quantité suffisante de matière, le dosage du saccharose doit toujours être fait sur une prise d'essai spéciale suivant la méthode décrite ci-après.

Deux ballons jaugés respectivement à 100 et 200 cc. reçoivent chacun 10 gr. de chocolat ; on effectue la dissolution avec de l'eau tiède à 40° environ, puis on débèque par 4 cc. de sous-acétate de plomb à 10 p.100 ; après refroidissement, on complète les volumes à 100 et 200 cc., puis on filtre après avoir laissé les liqueurs en repos pendant quelques instants, et l'on examine les liqueurs filtrées au polarimètre.

Les deux lectures permettent de connaître exactement le volume de l'insoluble. Les résultats lus A et B satisfont à la relation :

$$A (100 - x) = B (200 - .x),$$

x étant le volume de l'insoluble, et l'on tire

$$x = \frac{100 (A - 2 B)}{A - B} ;$$

la teneur en saccharose p.100 sera donnée par la formule :

$$A \left(\frac{100 - x}{100} \right) \times 1,629,$$

16,29 grammes étant le poids de sucre correspondant à 100 degrés saccharimétriques.

Si la déviation A est lue en degrés d'arc et en secondes centésimales, on emploie la formule suivante :

$$A \left(\frac{100 - x}{100} \right) \times 1,629 \times 4,615.$$

1° polarimétrique = 4°615 saccharimétriques.

Il y a lieu de tenir compte, pour l'interprétation des résultats, de la présence normale du saccharose dans le cacao : elle peut atteindre 3 à 4 p.100 du cacao sec et débeurré.

Matières insolubles dans l'eau. — Le résidu des épuisements successifs par l'éther et par l'eau étant porté dans son tube, sur la plaque du bain-marie, on saisit le moment où la dessiccation est presque complète pour le réduire en poudre et éviter son agglomération en un seul morceau. Dans ces conditions, les dernières traces d'humidité sont aisément chassées ; après une heure d'étuve à 100-105°, on laisse refroidir et l'on pèse.

L'examen microscopique, opéré sur ce résidu, comme il est dit plus loin, indique si l'on est en présence de cacao pur.

Dans la méthode sans centrifugation, le filtre contenant le résidu insoluble est étalé sur une soucoupe et pesé dans un pèse-filtre après dessiccation complète. Les matières insolubles restées sur le filtre sont soumises à l'examen microscopique.

Le cacao en pâte, non débeurré, contient à peu près le tiers de son poids de matières insolubles ; le cacao supposé complètement dégraissé et sec en renferme environ 77 p.100.

Dosage de l'amidon. — Ce dosage sera effectué chaque fois que

l'examen microscopique aura révélé la présence d'une matière amyliacée étrangère au cacao. On procédera de la manière suivante : épuiser 3 gr. de cacao ou 10 gr. de chocolat par l'éther anhydre ou par la benzine, et trois fois par l'alcool à 50°; introduire le résidu dans un ballon au moyen de 50 cc. d'eau; ajouter 1 cc. de SO^*H^2 à 66° Baumé; placer le ballon avec un bouchon de caoutchouc muni d'un long tube de verre, pour éviter la concentration, pendant 3 heures dans le bain-marie bouillant.

Après saccharification, filtrer le liquide au dessus d'une fiole jaugée de 150 cc.; laver l'insoluble; neutraliser par un peu de lessive de soude (1) et décolorer au noir animal; laisser refroidir; affleurer au trait avec l'eau distillée; agiter pour rendre homogène et filtrer.

On dose le glucose par la liqueur de Fehling, et l'on exprime le résultat en amidon, en multipliant le chiffre trouvé par 0,9.

CHOCOLATS AU LAIT.

Humidité, cendres, matière grasse. — On opère comme dans le cas des chocolats ordinaires.

Caséine, lactose, saccharose et autres matières solubles dans l'eau.

— Le résidu du dosage de la matière grasse est traité 3 fois par une solution de phosphate trisodique à 1 p. 1000; on emploie chaque fois 30 cc. de réactif; on laisse en contact pendant une demi-heure en élevant la température à 60° et en agitant de temps à autre; on centrifuge pendant 15 minutes, et l'on réunit les liquides dans une fiole jaugée de 150 cc.; on laisse refroidir à 15°, et l'on complète le volume à 150 cc.

Lactose. — 50 cc. du liquide phosphatique, placés dans un ballon jaugé de 100 cc., sont additionnés de quelques gouttes de sous-acétate de plomb; le volume ayant été complété à 100 cc., on filtre; on dose le lactose par réduction de la liqueur de Fehling en opérant sur 2 cc. de ce réactif, additionnés de 5 cc. d'eau; on procède autant que possible par comparaison avec une solution de lactose pur. Le résultat est exprimé en lactose hydraté.

Saccharose. — 50 cc. du liquide déféqué ci-dessus, correspondant à 1 gr. de matière, sont versés dans un ballon jaugé à 50-55 cc. avec 1/2 cc. d'HCl; on obtient l'inversion en laissant ce ballon pendant 10 minutes sur le bain-marie bouillant. L'augmentation du sucre réducteur trouvé, multipliée par 0,95, donne le saccharose.

Caséine. — 50 cc. de la solution phosphatique sont placés dans un vase à précipiter; on ajoute 50 cc. d'eau et 1 cc. d'acide trichloracétique à 50 p. 100; on porte à 100°; on recueille le précipité sur un filtre taré; on le lave avec 50 cc. d'eau chaude; on le sèche à 100°, puis on le pèse en tenant compte de la tare.

Matières solubles. — 25 cc. de la solution phosphatique sont placés dans un cristalliseur et évaporés à siccité comme dans le cas ordinaire. Du poids d'extrait trouvé, on retranche les poids de lactose, de saccharose et de caséine dosés, et le poids de phosphate contenu dans 25 cc. du réactif.

Evaluation du cacao. — La matière insoluble, après épuisement

(1) Il convient, pour obtenir une bonne décoloration, d'opérer sur un liquide très légèrement acide.

par l'éther et par la solution de phosphate trisodique, permet d'évaluer la proportion de cacao qui entre dans le chocolat considéré, en se basant sur les proportions moyennes données précédemment.

Les chocolats au lait sont caractérisés par la présence du lactose et de la caséine ; la matière grasse présente des caractères intermédiaires entre le beurre de cacao et le beurre de vache.

Examen microscopique des cacaos et chocolats (d'après M. Eugène Collin). — L'examen direct ne donnerait que des résultats incertains et présenterait de grandes difficultés :

Il est nécessaire, pour obtenir les meilleures indications, de dégraisser, de trier, puis de décolorer les éléments constitutifs du cacao.

A cet effet, une prise d'essai de 3 gr. environ est dégraissée par deux traitements à l'éther, le résidu, délayé dans l'eau, est passé à travers un tamis de soie n^o 240, démontable ; on aide le tamisage par un petit courant d'eau et par l'action des doigts ; les parties fines sont recueillies avec l'eau dans une capsule de porcelaine, et les parties qui restent sur le tamis sont récupérées soigneusement en démontant celui-ci.

Les parties fines sont surtout constituées par l'amidon et les parties bien écrasées des cotylédons, avec une très minime proportion de coques et de germes en tout petits fragments.

Les parties grosses, recueillies sur tamis, proviennent presque exclusivement des germes et des coques, la pulvérisation des éléments provenant de ces parties de la graine étant très difficile.

A première vue et avant tout examen, on se fait déjà une idée de la pureté du produit. Les germes se distinguent des coques par une teinte plus foncée et par leur densité plus élevée, qui les fait tomber au fond du récipient.

En préparant des chocolats additionnés de quantités connues de germes ou de coques, broyés aussi bien que possible au mortier, on peut faire des comparaisons. Dans les cas où la quantité de ces sous-produits est un peu élevée, la pesée des parties grosses est une bonne indication.

L'eau étant décantée, les éléments gros et fins sont recouverts de liqueur de Labarraque officinale, qui les décolore peu à peu.

Après ce traitement, les fragments de germes, très riches en amidon, apparaissent d'un blanc intense. Les fragments de coques sont translucides ; leur structure se montre dans toute sa netteté.

La solution d'hypochlorite de soude sera préparée avec 40 gr. de chlorure de chaux sec et 20 gr. de carbonate de sodium cristallisé pour 450 gr. d'eau distillée ; le chlorure de chaux est trituré au mortier avec une partie de l'eau ; le CO^3Na^2 est dissous dans le reste de l'eau ; on mélange les deux solutions ; on laisse déposer et l'on filtre.

Observation. — A 1 gr. d'insoluble obtenu correspondent, dans les produits commerciaux, en chiffres ronds :

2 gr. de cacao en poudre, contenant 33 p.100 de beurre de cacao.

3 gr. de pâte de cacao, contenant 55 p.100 de beurre de cacao.

9 gr. de chocolat normal à 66 p.100 de saccharose.

Les impuretés insolubles accidentelles ou volontairement introduites se trouvent donc, suivant les cas, inégalement concentrées dans la matière observée sous le microscope.

Si l'on additionne un chocolat normal de 1 gr. de telles impuretés (féculs, germes, coques, tourteau d'amande) pour 100 gr. de ce pro-

duit, on trouvera sous le microscope environ 9 p.100 de ces matières.

Si l'on avait falsifié dans la même proportion un cacao en poudre, la matière examinée apparaîtrait relativement quatre ou cinq fois moins impure.

Bien que le microscope ne soit pas un instrument quantitatif, on devra tenir compte de ces faits dans l'interprétation des résultats de l'analyse.

Interdiction de l'emploi de la glycérine dans la fabrication des boissons, gelées, bonbons, etc. —

Quelques industriels ayant demandé au ministre de l'Agriculture s'il leur était permis de faire usage de la glycérine dans la confection des sirops et des gelées, dans la préparation des pâtes destinées à faire des boules de gomme dans le but d'en éviter le durcissement, ainsi que dans la fabrication des limonades gazeuses, M. le Ministre a cru devoir consulter le Conseil supérieur d'hygiène publique de France, qui, dans sa séance du 8 mars 1911, a adopté les conclusions du rapport de M. le professeur Pouchet, ainsi conçues :

« Sans pouvoir, d'une façon absolue, être considérée comme un aliment, la glycérine peut cependant jouer un rôle accessoire assez important dans l'alimentation, à condition de n'y figurer que dans de faibles proportions et occasionnellement. Son élimination constante par les reins et le foie pourrait, comme l'ont montré les expériences de Dujardin-Baumelz et Audigé, ne pas être sans inconvénients. En définitive, c'est bien plus un médicament qu'un aliment, et son emploi pourrait ne pas être sans inconvénients au point de vue de l'hygiène. En conséquence, votre rapporteur vous propose d'émettre l'avis de ne pas autoriser l'emploi de la glycérine dans la fabrication des boissons, gelées, bonbons. »

Fromages de margarine fabriqués en Italie. —

L'industrie laitière s'est considérablement développée en Italie, ce qui a déterminé l'accroissement de la production fromagère; le beurre trouvant facilement un débouché, les fabricants italiens ont été amenés à faire des fromages dans lesquels ils substituent la margarine à la crème du lait. Les éleveurs italiens ayant signalé cette fraude au gouvernement, celui-ci obligea les fabricants de cette nouvelle sorte de fromages à les revêtir d'une marque spéciale.

Cette mesure protectrice contribua à déprécier sur place les fromages margarinés, et alors on songea à les exporter en France; à la frontière ou dans certaines villes du sud-est de la France, on fait disparaître la marque indiquant la margarination et l'on vend ces fromages comme fromages de pur lait, sous la forme des fromages du Cantal ou de Laguiole.

La législation française est très sévère pour la substitution de la margarine au beurre; mais rien n'a été prévu relativement à la substitution de la margarine à la crème de lait dans les fromages. Il est impossible que le gouvernement français ne prenne pas les mesures nécessaires pour protéger les fabricants de fromages du Plateau central, du Cantal et de l'Aveyron contre la concurrence déloyale que leur causent les fromages de margarine de provenance italienne.

Musée technique des Industries, arts et métiers de Vienne (Autriche). — Il a été récemment créé à Vienne, en face le palais de Schœnbrunn, un musée technique des industries, des arts et des métiers, édifié par l'industrie avec le concours financier de l'Etat et de la ville de Vienne. Le musée occupe une superficie de 20.000 mètres carrés. La première pierre avait été posée le 20 juin 1909.

On doit réunir dans ce musée, construit pour répondre aux mêmes besoins que le Conservatoire des arts et métiers de Paris, tous les ustensiles, machines, appareils, matériaux, modèles, plans, dessins, livres, traités, manuscrits, illustrations se rapportant à toutes les branches de l'industrie et à tous les travaux techniques.

Des expositions périodiques permettront de mettre en relief les progrès réalisés.

L'Administration du musée fait appel à tous ceux qui pourraient lui donner des documents, appareils, machines ou objets quelconques, destinés à enrichir les collections du musée technique. Les noms des donateurs seront inscrits sur les objets eux-mêmes et sur un catalogue spécial.

Pour renseignements, s'adresser à l'Administration du musée technique, Ebendorferstrasse, n° 6, Vienne (Autriche).

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^e.

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^e.

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^e.

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

ON DEMANDE pour Nice à partir d'octobre prochain un remplaçant pour laboratoire d'analyses médicales et industrielles, de préférence élève de l'Institut Pasteur. — Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales H. C.

LABORATOIRE A CÉDER à céder très ancien laboratoire parisien ayant petite clientèle; on accepterait fusion avec un ancien laboratoire de la place. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales C. A. E.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

L'acide racémique comme réactif d'analyse,

Par M. André KLING.

La très grande insolubilité des racémates de calcium ou de strontium dans l'eau ou les solutions acétiques peut être avantageusement mise à profit, dans certains cas, pour rechercher ces métaux alcalino-terreux ou pour les séparer des mélanges complexes qui les renferment.

I. — EMPLOI DE L'ACIDE RACÉMIQUE EN ANALYSE QUALITATIVE.

La recherche rapide du baryum en présence du strontium ou du calcium se fait aisément, comme on le sait, à l'aide des solutions de sulfate de calcium ou de strontium, mais l'opération inverse est beaucoup plus délicate. Or, nous avons constaté que l'emploi de l'acide racémique permet d'effectuer cette dernière opération avec une exactitude tout à fait satisfaisante. En effet, le racémate de baryum, bien que peu soluble, ne se précipite pas lorsqu'on mélange des solutions froides et pas trop concentrées (3 à 5 p.100) d'acétate de baryum et d'acide racémique (10 p.100), et ce n'est qu'après plusieurs heures qu'apparaissent des cristaux assez volumineux de racémate de baryum. Par contre, dans les solutions acétiques, même très étendues (à 1/10.000, par exemple), d'acétate de calcium ou d'acétate de strontium, l'acide racémique détermine, au bout de quelques instants, un précipité cristallin, nettement perceptible.

En présence de quantités notables de baryum, la sensibilité de la réaction est un peu diminuée (solution à 1/20.000 pour le calcium ou à 1/5.000 pour le strontium), mais elle est encore, en somme, assez sensible pour permettre de retrouver aisément 1/500.000 de calcium ou 1/20.000 de strontium dans un sel de baryum.

Pour effectuer l'essai, on opère sur une solution contenant environ 4 à 5 p.100 du sel à essayer ; on la neutralise par le carbonate de sodium, et on l'additionne d'une quantité d'acétate de sodium plus que suffisante pour transformer les sels alcalino-terreux en acétates, puis de quelques gouttes d'acide acétique ; on y verse enfin une solution à 10 p.100 d'acide racémique pur. S'il ne se produit pas de précipité, c'est que la solution analysée ne con-

OCTOBRE 1914.

tient ni calcium, ni strontium ; dans le cas contraire, le précipité renferme les racémates de ces deux métaux.

Malheureusement, ces racémates entraînent toujours avec eux des quantités non négligeables de baryum, qu'on ne parvient pas à séparer complètement en redissolvant les racémates dans HCl et les reprécipitant ultérieurement par l'acétate de sodium. Aussi cette méthode ne peut-elle s'appliquer rigoureusement qu'à la recherche du calcium ou du strontium en présence du baryum, mais non à la séparation et au dosage des deux premiers métaux en présence du troisième.

Il n'en est pas de même dans les cas où le calcium ou le strontium se trouvent dans des solutions en présence de l'acide phosphorique, de la magnésie et de l'acide citrique et même, pour le calcium, en présence du fer ou de l'aluminium. Dans de pareilles conditions, on peut, ainsi qu'on va le voir par les essais relatés ci-dessous, non seulement rechercher, mais encore séparer et doser exactement le calcium ou le strontium à l'aide de l'acide racémique.

II. — EMPLOI DE L'ACIDE RACÉMIQUE EN ANALYSE QUANTITATIVE.

(A) *Séparation du calcium.*

Ainsi que l'avait déjà constaté Bronsted (1), l'acide racémique précipite complètement le calcium d'une solution d'acétate de calcium.

Même dans le cas où il s'agit de séparer et de doser le calcium dans des sels solubles dans l'eau, sa précipitation à l'état de racémate n'est pas sans intérêt, car ce racémate, presque aussi insoluble que l'oxalate, se filtre et se lave beaucoup plus aisément que ce dernier. Mais c'est surtout lorsqu'il s'agit de mélanges renfermant, à côté du calcium, de l'aluminium, du fer, du magnésium, de l'acide phosphorique, de l'acide citrique, c'est-à-dire des substances qui gênent la précipitation du calcium, soit qu'elles le suivent dans sa précipitation, soit qu'elles rendent celle-ci incomplète, qu'il est commode de séparer le calcium à l'état de racémate ; on effectue cette séparation de la façon suivante :

La prise d'essai, contenant de 0 gr.2 à 0 gr.3 de calcium, est amenée à 100 cc. environ, puis additionnée de 10 cc. d'une solution acétique d'acétate de sodium (acétate de sodium 10 p.100, acide acétique 10 p.100), enfin de 10 à 20 cc. d'une solution

(1) *Zeits. f. analyt. Chemie*, t. 44, p. 15.

d'acide racémique pur à 10 p. 100. Au bout d'une demi-heure, la précipitation est complète; on recueille le précipité sur un filtre, et on le lave à l'eau froide. Dans le liquide filtré, on s'assure, par une nouvelle addition d'acétate de sodium et d'acide racémique, que tout le calcium est précipité. Quant au précipité, on peut, soit le transformer par calcination en chaux vive, qu'on pèse, soit le dissoudre dans SO_3H^2 étendu et chaud et titrer cette solution bouillante à l'aide d'une solution de permanganate de potassium dont le titre aura été fixé par rapport à une quantité connue d'acide tartrique (150 gr. d'acide tartrique correspondent à 40 gr. de Ca).

Dans certains cas, qui seront spécialement indiqués par la suite, il est nécessaire de redissoudre le précipité de racémate dans HCl, puis de le reprécipiter à l'ébullition par l'acétate de sodium acétique, *en présence d'une petite quantité d'acide racémique*. De cette façon, on le débarrasse des éléments étrangers qu'il a pu entraîner lors de sa première précipitation. Pour cette redissolution et cette reprécipitation, il est commode d'employer des solutions d'HCl et d'acétate de sodium de titre approximativement connu et se correspondant à peu près, de façon à être certain de ne pas laisser subsister d'HCl libre dans le liquide de reprécipitation. La filtration de ce dernier ne doit naturellement être effectuée qu'après refroidissement complet de la liqueur, et le lavage du racémate ne doit être pratiqué qu'à l'eau froide, afin d'éviter les pertes.

RÉSULTATS DONNÉS PAR CETTE MÉTHODE.

1^o Sel de calcium pur (CaCl^2).

	Trouvé		Introduit.
	Pondéralement.	Volumétriquement.	
Ca }	0,0981	»	0,098
	0,127	0,128	0,128

Le racémate, ayant été dissous dans HCl, a été reprécipité par un excès d'acétate de sodium acétique.

Ca trouvé volumétriquement = 0,116; Ca introduit = 0,128.

Mais cette même reprécipitation ayant été effectuée en présence de quelques gouttes d'une solution d'acide racémique à 10 p. 100, on a alors obtenu :

Ca trouvé volumétriquement = 0,6140; Ca introduit = 0,6144.

On voit que la reprécipitation est complète, mais à la condition expresse de l'effectuer en présence d'un peu d'acide racémique en excès.

2° *Sel de calcium en mélange avec l'acide citrique.*

A condition d'employer un notable excès d'acide racémique, la précipitation du calcium est totale, même en présence de l'acide citrique.

Dans des solutions contenant 0 gr.5 d'acide citrique, le dosage du calcium par l'acide racémique a donné :

		Trouvé		
		Pondéralement.	Volumétriquement.	Introduit.
Ca }	»		0,676	0,670
		0,129	»	0,128

3° *Sel de calcium en mélange avec un phosphate alcalin.*

(Solution à 0 gr.150 p.100 de P²O⁵).

Sur la solution chlorhydrique, neutralisée aussi exactement que possible par le carbonate de sodium, on opère comme il a été dit plus haut. Dans le précipité de racémate de calcium calciné, on n'a plus retrouvé d'acide phosphorique par la réaction au molybdate d'ammoniaque nitrique.

		Trouvé		
		Pondéralement.	Volumétriquement.	Introduit.
Ca }	»	0,127	»	0,128
		»	0,643	0,644

Quant à l'acide phosphorique, il a été dosé, sur la liqueur débarrassée du racémate de calcium, 1° par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, 2° par titrage à l'urane.

Trouvé {	par le phosphate ammoniaco-magnésien	0,154	} au lieu de	0,150
	par l'urane	0,148		

4° *Sel de calcium en présence de sel de magnésium.*

(Ca = 0,1285 ; Mg = 0,685).

En opérant le dosage de Ca sur le précipité obtenu directement, on obtient des nombres trop forts de 3 à 4 milligr. ; cet excès de poids est dû à l'entraînement, dans le racémate de calcium, d'une petite quantité de magnésium que l'analyse qualitative du précipité permet de retrouver après calcination.

Mais si l'on redissout le racémate et qu'on le reprécipite par l'acétate de sodium acétique et un peu d'acide racémique, on obtient alors un précipité exempt de magnésium.

Trouvé : Ca = 0,126 au lieu de 0,1285

Quant au dosage du magnésium, il peut être effectué à l'état de phosphate ammoniac-magnésien sur le liquide séparé du racémate de calcium.

Trouvé : Mg = 0,690 au lieu de 0,685

5° *Sel de calcium en présence du fer ou de l'aluminium.*

La présence de sels de fer et surtout de sels d'aluminium rend incomplète la précipitation du racémate de calcium ; l'addition d'un grand excès d'un racémate alcalin ou mieux encore d'un tartrate neutre alcalin permet néanmoins d'obtenir une réaction plus complète. Les meilleures conditions sont réalisées lorsqu'on ajoute à la solution primitive une quantité de tartrate neutre de sodium 10 à 15 fois supérieure à celle du fer ou de l'aluminium existant dans la liqueur. De cette façon, on forme une combinaison alumino ou ferritartrique qui n'agit plus sur l'acide racémique, lequel peut alors se combiner avec le calcium pour le précipiter. Comme le précipité de racémate de calcium entraîne toujours avec lui une petite quantité d'aluminium et surtout de fer, il est utile de le redissoudre et de le reprécipiter comme il a été dit ci-dessus.

En présence de 0,273 de Al pour 100 cc. de solution :

Ca trouvé volumétriquement $\left\{ \begin{array}{l} 0,639 \\ 0,643 \end{array} \right\}$ au lieu de : 0,6425

En présence de 0,268 de Fe pour 100 cc. de solution :

Ca trouvé volumétriquement : 0,639 au lieu de 0,6425

6° *Sel de calcium en présence simultanée de P^2O^5 , Al^2O^3 , Fe^2O^3 , MgO , acide citrique.*

La précipitation effectuée en présence du tartrate neutre de sodium en excès (ajouté pour former les combinaisons alumino et ferritartriques), fournit un précipité qui renferme la totalité du calcium, mais souillé par entraînement d'une petite quantité d'éléments étrangers. Par redissolution dans HCl et reprécipitation par l'acétate de sodium acétique additionné d'un peu d'acide racémique, on obtient alors le racémate de calcium pur ;

Ca trouvé $\left\{ \begin{array}{l} 0,127 \\ 0,125 \end{array} \right\}$ au lieu de 0,128

En résumé, on voit que, pour certains cas complexes vis-à-vis desquels les procédés habituels sont plus particulièrement en défaut, la séparation du calcium à l'état de racémate et le dosage de celui-ci, soit pondéralement après calcination, soit volumétri-

quement par le permanganate de potasse, donnent de bons résultats et peuvent être avantageusement employés.

(B) *Séparation du strontium.*

Pour la séparation et le dosage du strontium par l'acide racémique, nous n'aurions qu'à répéter tout ce que nous avons dit ci-dessus à propos du dosage du calcium.

Nous ajouterons néanmoins que le dosage pondéral du strontium a été effectué en incinérant le racémate, reprenant le résidu par AzO^3H et pesant la strontiane résultant de la calcination du nitrate.

En effectuant une série d'essais analogues à ceux décrits à propos du dosage du calcium, nous sommes arrivé aux résultats consignés dans le tableau ci dessous :

	Sr trouvé		Introduit.
	Pondé- ralement.	Volume- triement.	
Solution de $SrCl^2$	0,159	0,156	0,161
» + P^2O^5 (0,150)	0,157	0,156	»
» + acide citrique (0,50)	0,159	0,156	»

En présence d'un excès de tartrate neutre de Na.

Solution de $SrCl^2$ + Al^2O^3 (0,167 Al)	0,104	0,105	»
» + Fe^2O^3 (0,117 Fe)	0,144	0,142	»
» + Al^2O^3 (0,167) et citrate alcalin (2 gr.)	0,165	0,150	0,187

L'examen de ces résultats montre qu'en l'absence du fer ou de l'aluminium, la séparation et le dosage du strontium par l'acide racémique, bien qu'encore possibles, sont notablement moins précis que ceux obtenus avec le calcium et que même en présence d'un grand excès de tartrate neutre de sodium ou d'un citrate alcalin, il n'est pas possible de précipiter totalement le strontium en présence de quantités notables de fer et surtout d'aluminium.

(Travail effectué au laboratoire d'analyses de l'Ecole de physique et chimie industrielle).

Quelques observations sur l'identification de l'acide diéthylbarbiturique (véronal),

Par M. A. JONISSEN, professeur à l'Université de Liège.

Pour l'identification, au point de vue chimique, de l'acide diéthylbarbiturique (diéthylmalonylurée ou véronal), les éditions récentes de diverses Pharmacopées ne mentionnent guère que la réaction des sels de mercure et l'action des alcalis, soit en solu-

tion: soit à l'état de fusion. Ce traitement par les bases fortes, provoquant un dégagement d'ammoniaque, a spécialement pour but de mettre en évidence l'existence de l'azote qui entre dans la constitution de la molécule du médicament.

La Pharmacopée allemande spécifie que, si l'on fait bouillir, pendant 3 ou 4 minutes, 5 cc. de la solution d'hydrate potassique en présence d'acide diéthylbarbiturique, les vapeurs qui se dégagent bleussent le papier de tournesol. Comme l'indique le texte, la molécule du véronal résiste assez longtemps à l'action de l'alcali, la formation de l'ammoniaque ne se manifestant, semble-t-il, que lorsque la solution est arrivée à un certain degré de concentration, ainsi que l'avaient du reste remarqué MM. Molle (1) et P. Lemaire (2) il y a longtemps déjà.

La quatrième édition de la Pharmacopée helvétique indique l'essai suivant, qui permet de déceler à la fois l'azote et d'autres produits résultant de l'action des alcalis en fusion sur la diéthylmalonylurée.

« Si l'on introduit 0 gr.2 de diéthylmalonylurée dans environ 3 gr. de potasse caustique en fusion, il se dégage de l'ammoniaque; si l'on dissout le produit dans l'eau et si l'on ajoute à cette solution SO_4H^2 dilué, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on perçoit une odeur d'acides gras volatils ».

Rappelons qu'à propos de la recherche toxicologique du véronal, G. et H. Frerichs (3) conseillent, pour déceler l'azote, la fusion du produit isolé avec du sodium métallique, et que, d'après M. P. Lemaire (4), « Tagliarini a recommandé de fondre le véronal avec de la potasse caustique et du soufre; on reprend le mélange par l'eau distillée, et l'on chauffe avec HCl assez longtemps pour chasser l'hydrogène sulfuré formé; on obtient, avec le perchloreure de fer, une coloration rouge de sulfocyanure de fer ».

M. Molle (5), qui a étudié spécialement l'action des alcalis en fusion sur le véronal, rapporte que, si l'on soumet à la fusion une notable quantité d'un mélange d'une partie d'acide diéthylbarbiturique et de 10 parties d'hydrate potassique, non seulement on constate le dégagement d'ammoniaque, mais encore, on peut déceler, dans le produit de la fusion, la présence de l'acide diéthylacétique. Afin d'identifier ce composé, on dissout la masse

(1) *Archiv der Pharmazie*, CCXLII, 1904, p. 401.

(2) *Répertoire de pharmacie*, 1907, p. 104.

(3) *Archiv der Pharmazie*, CCXLIV, 1906, p. 86.

(4) *Répertoire de pharmacie*, 1907, p. 104.

(5) *Archiv der Pharmazie*, CCXLII, 1904, p. 401.

refroidie dans l'eau ; on acidule et l'on extrait par l'éther ; l'acide diéthylacétique se caractérise par l'odeur de beurre rance qu'il dégage, par sa faible solubilité dans l'eau et par la composition de son sel d'argent.

En répétant les divers essais dont il est question plus haut, nous avons eu l'occasion de constater que, en modifiant légèrement le traitement décrit par la Pharmacopée helvétique, il serait facile de tirer parti de deux réactions dont les indications donneraient plus de précision à l'identification chimique du véronal.

Lorsqu'on acidule par SO^2H^2 dilué le liquide obtenu en reprenant par l'eau le produit de la fusion du médicament en présence de l'hydrate potassique, on perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique en même temps que l'odeur d'acides gras volatils à laquelle la Pharmacopée helvétique fait allusion ; de plus, si l'on agite le soluté acide avec de l'éther, suivant les prescriptions de M. Molle, et si l'on évapore le dissolvant à basse température, on obtient, comme résidu, des gouttelettes huileuses se mêlant difficilement à l'eau et dont l'odeur rappelle l'acide butyrique. Lorsqu'on ajoute à ce résidu, repris par un peu d'eau tiède, une goutte d'une solution diluée de chlorure ferrique, le liquide se trouble et prend une coloration rouge lie de vin.

0 gr.3 de véronal suffisent pour mettre en évidence la formation du cyanure alcalin et du composé se colorant en rouge. On opérera de préférence d'après les indications suivantes :

Dans une capsule en nickel, on fond, sur une petite flamme, 3 gr. environ de potasse caustique sèche ; on ajoute, par portions successives, à l'alcali maintenu en fusion 0 gr.3 de véronal, et l'on continue à chauffer de la même façon pendant 2 minutes ; on laisse refroidir, puis on reprend la masse par 10 cc. d'eau ; à 5 cc. de la solution, on ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate ferreux ; on agite ; on laisse en contact pendant 5 minutes, puis on sursature par HCl ; le liquide se colore en vert-bleuâtre et abandonne peu à peu un précipité de bleu de Berlin ; le restant de la solution aqueuse du produit de la fusion est additionné d'un léger excès de SO^2H^2 dilué ; un vif dégagement d'anhydride carbonique se manifeste tout d'abord ; on agite le liquide avec de l'éther ; on sépare le dissolvant, et l'on évapore ce dernier à basse température ; des gouttelettes huileuses dégageant l'odeur de beurre rance tapissent l'intérieur de la capsule ; on ajoute 1 cc. d'eau tiède, qu'on promène sur les parois, puis on verse le liquide dans un tube à essais ; par addition d'une goutte d'une solution diluée de chlorure ferrique (la solution officinale de perchlorure

de fer diluée de 9 vol. d'eau), le contenu du tube se trouble et prend une coloration lie de vin.

Ces essais, répétés à diverses reprises, ont toujours donné les résultats indiqués.

Mentionnons encore une réaction dont on peut tirer parti, tout au moins à titre d'essai préliminaire, pour la diagnose du véronal.

Si l'on triture une partie d'acide diéthylbarbiturique avec 3 parties d'oxyde calcique, et si l'on chauffe ensuite au moyen d'une petite flamme, sur la lame de platine, quelques centigr. de ce mélange récemment préparé, les vapeurs qui se dégagent s'enflamment et, pendant la combustion, la poudre prend une coloration rouge-cinabre. Si l'on éteint rapidement la flamme par insufflation, en cessant de chauffer, le résidu reste coloré en rouge. Ce caractère permet de distinguer facilement le véronal de plusieurs autres médicaments susceptibles d'être sublimés.

Butyromètre pour la détermination de la matière grasse du lait, de la crème ou des fromages, d'après la méthode de Gottlieb-Röse,

Par M. CH. BRIOUX,

Directeur de la station agronomique de la Seine-inférieure.

Ayant souvent à effectuer des séries de dosages de matière grasse dans des échantillons de lait et de crème, d'après la méthode de Gottlieb-Röse, qui fournit assez rapidement des résultats très précis, nous avons cherché à modifier avantageusement l'appareil utilisé primitivement par l'auteur de cette méthode, de façon à rendre son emploi plus pratique.

Nous avons, tout d'abord, adapté à la partie inférieure du butyromètre, comme Röehrig, une tubulure latérale munie d'un robinet en verre bien rodé, destinée à soutirer une partie aliquote de la solution éthéro-alcoolique de matière grasse; cela dispensait des siphonnages et des lavages, mais nous avons dû renoncer à ce dispositif, parce que les robinets de verre, si bien rodés qu'ils soient, finissent, au bout d'un certain temps, par laisser échapper la solution éthérée.

Nous avons, en définitive, donné à l'appareil la forme ci-après.

Le butyromètre, coudé à la partie inférieure, au-dessous de l'ampoule centrale destinée à faciliter l'agitation et à diminuer la longueur de l'appareil, peut être incliné pour permettre la

décantation de la plus grande partie de la solution étherée, sans aucun entraînement du sérum aqueux sous-jacent.

L'écoulement se fait d'une façon rapide par un dispositif analogue à celui des flacons compte-gouttes.

Pour le bouchage de l'appareil, nous pouvions utiliser avantageusement un bouchon à l'émeri bien rodé, car il n'y a pas alors de fuites à redouter pendant la courte durée des agitations, et un bouchon de verre n'offre pas l'inconvénient des bouchons de liège, qu'on aurait dû choisir très longs et qui se déforment rapidement.

Au-dessus et au-dessous de l'ampoule centrale, le tube du butyromètre est gradué en dixièmes de centimètre cube, ce qui permet d'apprécier très exactement le volume total de la solution éthéro-alcoolique de matière grasse et le volume de la partie aliquote qui est prélevée (1).

Nous indiquerons brièvement le mode opératoire à suivre pour effectuer un dosage :

1° Introduire dans le butyromètre, à l'aide d'une pipette graduée, 10 cc. de lait, puis 1 cc. d'ammoniaque ordinaire ; agiter pendant une minute environ, pour bien solubiliser la caséine ;

2° Ajouter 10 cc. d'alcool à 95° et agiter de nouveau en amenant le mélange dans

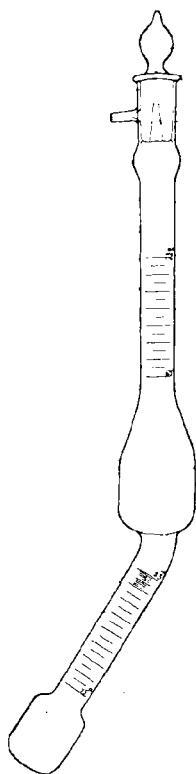
l'ampoule centrale, mais sans renverser complètement le butyromètre ;

3° Ajouter 25 cc. d'éther ordinaire préalablement saturé d'eau ; boucher l'appareil, en ayant soin que les sillons du bouchon rodé ne correspondent pas avec les ouvertures du tube, et agiter fortement le mélange en renversant plusieurs fois l'appareil ;

4° Ajouter 25 cc. d'éther de pétrole de densité voisine de 0,65 et agiter de nouveau énergiquement.

Le butyromètre, placé verticalement sur un support approprié, est abandonné pendant 1 heure ou deux, puis on détermine, par deux lectures, le volume total de la solution éthéro-alcoolique.

(1) Ce butyromètre est construit par la maison Brewer, 76, boulevard Saint Germain, à Paris.



Pour faire la lecture dans la tubulure inclinée, on penche l'appareil jusqu'à ce que celle-ci devienne verticale et que la ligne de séparation du liquide aqueux et du liquide étheré soit parallèle aux graduations du butyromètre.

Pour prélever une partie du liquide étheré, on tourne le bouchon à l'émeri de façon à faire coïncider ses deux rainures avec la tubulure d'écoulement et avec l'orifice de rentrée d'air, et, en penchant suffisamment le butyromètre, on recueille dans un vase taré un volume de liquide étheré tel qu'en redressant l'appareil, le niveau du liquide restant affleure l'une quelconque des divisions de la tubulure inférieure, et l'on fait une nouvelle lecture.

On a ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer, après évaporation de la partie aliquote prélevée et dessiccation suffisante, la quantité de matière grasse contenue dans la totalité de la solution éthero-alcoolique et, par conséquent, dans 10 cc. de lait.

Analyse des crèmes et fromages. — Le butyromètre que nous venons de décrire permet aussi le dosage exact de la matière grasse contenue dans la crème ou dans les fromages.

Pour la crème, il est indispensable de la rendre tout d'abord très homogène en la faisant passer, en s'aidant du vide, à travers une toile métallique très fine ; on en pèse 4 à 5 gr. dans une petite capsule, et l'on ajoute 2 cc. d'ammoniaque et 6 à 7 cc. d'eau ; après avoir mélangé, à l'aide d'un petit agitateur, on introduit le tout dans le butyromètre, et on lave la capsule à plusieurs reprises, en utilisant les 10 cc. d'alcool à 95°, puis on continue le dosage comme pour le lait.

Lorsqu'il s'agit d'un fromage, nous adoptons le mode opératoire établi par M. Weibull (1), qui donne des résultats très supérieurs, comme exactitude, aux méthodes par épuisement, surtout pour les fromages maigres.

On opère alors de la manière suivante : le fromage étant broyé ou râpé finement, on en introduit 1 ou 2 gr. dans le butyromètre, avec 10 cc. d'ammoniaque à 30 p. 100 environ ; on agite doucement, et l'on place au bain-marie dont la température est élevée graduellement à 70-75° ; on agite de temps à autre jusqu'à dissolution complète de la caséine. Si cette dissolution est lente, on l'accélère en ajoutant de suite les 10 cc. d'alcool, et l'on maintient au bain-marie à 70° en agitant fréquemment.

(1) *Moniteur scientifique*, 1908, p. 249.

Après disparition des grumeaux, on refroidit, et l'on continue le dosage comme pour un lait, en ajoutant l'éther ordinaire et l'éther de pétrole.

M. Weibull a montré qu'en chauffant dans les conditions ci-dessus du beurre pur fondu avec 10 cc. d'ammoniaque à 20 p. 100 et 10 cc. d'alcool à 95°, il ne se produit aucune saponification de la matière grasse.

Note sur l'huile de soja,

par M. N. CHERCHEFFSKY,

Ingénieur-chimiste (E. P. C.)

Expert près les tribunaux et près la douane.

Ayant eu à analyser une huile importée d'Angleterre, sous le nom d'huile de soja, il nous a paru intéressant d'en publier les résultats en raison des conclusions auxquelles nous avons été amené.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons réuni en trois colonnes les caractères de :

- 1° l'huile examinée,
- 2° l'huile de soja pure,
- 3° l'huile de colza.

'CONSTANTES	Huile examinée	Huile de soja pure	Huile de colza
Densité à 15°.....	0,914	0,9250 à 0,9260	0,914 à 0,917
Indice de réfraction à 15°...	1,4755	1,4762 à 1,4765	1,4720 à 1,4737
Degré oléoréfractométrique à 22°.....	+ 18	—	+ 15 à + 20
Indice de Maumené.....	61	59 à 61	49 à 64
Indice de saponification.....	168	121 à 124	167 à 178
Indice d'iode.....	99,5	130 à 140	84 à 105
Degré de fusion des acides gras.....	16°	17° à 19°	16° à 20°
Degré de solidification des acides gras.....	12°	+ 13° à + 15°	11°7 à 17°
Indice d'iode des acides gras.	103,3	129 à 137	96 à 106

Les autres caractères de l'huile examinée ont été :

Insaponifiable 0,40 p. 100
 Réaction neutre
 Couleur jaune d'or

Recherche de l'huile de colza par { réaction de Diesel } positive
 { — — Valenta }
 { — — Behrens }

Recherche de l'huile de coton	} négative
» » de sésame	
» » de lin	
» » de noix	
» » d'arachide	
» des huiles animales	

Il résulte de l'examen de ces divers résultats que l'huile examinée n'était qu'une huile de colza épurée.

La question m'a paru présenter un intérêt spécial, cette huile étant destinée à l'alimentation et étant vendue dans ce but sous la désignation frauduleuse d'huile de soja.

Sur quelques nouvelles applications de l'aluminium amalgamé et de son utilisation en analyse chimique,

Par M. E. KOHN-ABREST,
Docteur ès sciences physiques (1).

J'ai signalé, il y a quelques années, l'action que l'aluminium exerce sur les alcools et les rhums commerciaux, et montré quelle est l'affinité de l'aluminium pour le tannin renfermé dans les solutions alcooliques.

Les résultats obtenus par le contact de l'aluminium avec les solutions aqueuses ou hydroalcooliques de tannin sont encore beaucoup plus remarquables lorsque le métal est légèrement amalgamé.

Avant de chercher à cette propriété de l'aluminium une utilisation pratique, j'ai repris d'assez près l'étude de l'action du bichlorure de mercure sur l'aluminium. Cette action a été indiquée par plusieurs auteurs, qui ont mis en évidence la formation d'épais flocons d'alumine, au contact de l'air humide, sur une lame d'aluminium ayant fixé une trace de mercure.

I. — *Action sur l'eau.* — J'ai cherché, de plus, si cette action de l'eau sur l'aluminium amalgamé est susceptible de se prêter à quelques mesures permettant d'en tirer un parti en vue du remplacement de l'alumine ou des sels d'aluminium dans certains de leurs usages par l'aluminium faiblement amalgamé, par exemple pour l'épuration de certaines eaux résiduaires chargées de tannin, de matières colorantes, etc. Deux séries d'expériences ont été faites; dans l'une, on a étudié comment l'aluminium plus ou moins amalgamé se comporte dans l'eau pure; dans l'autre, comment il se comporte en présence de solutions de tannin. Ces

(1) Communication faite au Congrès des chimistes de sucrerie et de distillerie de Paris, avril 1911.

recherches ont été exécutées grâce au concours et à la collaboration de MM. Trouard-Riolle et E. Bonjean, membres de la Commission des eaux résiduaires au Ministère de l'Agriculture.

Pour toutes ces expériences, j'ai fait choix d'un métal assez ancien, provenant de Froges, pour lequel l'analyse donnait :

Aluminium métallique	98,70
Aluminium oxydé	0,14
Fer	0,30
Silicium	0,40
Azote	0,10
Total	<u>99,64</u>

Avec l'habile concours de notre préparateur, M. René Renault, nous avons déterminé les pertes de poids des lames d'aluminium plus ou moins amalgamées, la quantité d'oxyde formé, la quantité de mercure fixée par la lame. Les recherches du mercure ont été faites par électrolyse dans l'alumine de précipitation, sur la lame d'aluminium et dans le liquide.

On ne retrouve jamais de mercure dans le liquide lui-même ; on n'en retrouve généralement que des traces sur la lame ; enfin, on constate que la plus grande partie du mercure est finalement incorporée à l'alumine, en partie à l'état de globules métalliques et en partie sous une forme soluble dans HCl moyennement étendu.

Le dosage du mercure a été conduit de la manière suivante : après dissolution dans HCl des lames ou de l'alumine, le liquide a été évaporé à siccité ; le résidu a été repris par l'eau et soumis à l'électrolyse ; pour les faibles quantités de mercure mises en jeu, le courant était fourni par quatre éléments Leclanché. La cathode était constituée par une lame d'or et l'anode par un fil de cuivre ; le volume de l'électrolyte ne dépassait pas 15 cc., renfermant en solution quelques décigr. d'aluminium. La durée d'une électrolyse a été de 5 heures en moyenne ; on a constaté, à l'aide de l'hydrogène sulfuré, que la précipitation mercurielle était complète.

Le mercure a été ensuite séparé par sublimation de la cathode en or ; le sublimé mercuriel a été transformé en bi-iodure au moyen d'une trace d'iode et pesé sous cette forme ; on a recherché et dosé également le mercure dans les résidus insolubles dans HCl, après leur dissolution dans l'eau régale, etc.

Les quantités totales de mercure qui se fixent sur l'aluminium et qui sont suffisantes pour produire l'oxydation *complète* de ce

métal dans l'eau, sont des plus minimes ; elles correspondent à quelques millièmes (1 à 4 p.1000) de la matière première.

Une lame d'aluminium pesant 0 gr.7517 a été oxydée au $\frac{4}{5}$, au bout d'un séjour dans l'eau de 30 heures, après quatorze amalgamations successives ; la quantité de mercure retrouvée correspondait en totalité à environ 0 gr. 001 de mercure (les amalgamations ayant été effectuées chaque fois par immersion de six secondes dans une solution de bichlorure de mercure à 1 p. 100 (1).

Les quantités de mercure fixées par l'alumine, pour faibles qu'elles soient, varient cependant avec la concentration des solutions mercurielles et avec la durée de l'immersion des lames d'aluminium dans les solutions de bichlorure de mercure. Ainsi, les quantités de mercure fixé sont nulles au bout d'un séjour prolongé pendant 6 minutes dans du sublimé à 1 p.10.000 ; elles sont à peine décelables pour le sublimé à 1 p.1.000 ; elles sont de quelques millièmes pour les solutions à 1 p.100 ; par contre, elles atteignent 15 à 20 p.100 du poids de la lame d'aluminium pour les solutions saturées de bichlorure de mercure. Les lames d'aluminium traitées par ces dernières solutions se recouvrent d'un enduit de mercure ; celui-ci se détache sous forme de globules lorsqu'on plonge la lame dans l'eau.

L'altération dans l'eau des lames d'aluminium mises en contact pendant des fractions de temps comprises entre 6 secondes et 6 minutes avec des solutions de bichlorure de mercure est nulle au bout de 2 à 3 heures avec le sublimé au $\frac{1}{10.000}$; elle est faible (2 p.100 environ) avec le sublimé à 1 p.1000 ; elle croît assez régulièrement avec la concentration et devient intégrale pour les lames d'aluminium qui ont été plongées dans les solutions saturées de bichlorure de mercure (4 à 5 p.100).

La vitesse de la décomposition de l'eau par l'aluminium dépend de la durée préalable de l'immersion des lames d'aluminium dans les solutions mercurielles. Ainsi le montre l'expérience suivante : une lame d'aluminium de 0 gr.7517 a été oxydée au $\frac{4}{5}$ dans l'eau, en 30 heures, après quatorze amalgamations successives dans un bain de bichlorure de mercure à 1 p.100 ; la durée de l'immersion dans le mercure était de 6 secondes chaque fois.

Un lame d'un poids sensiblement égal a été oxydée entière-

(1) Après chaque amalgamation, la lame est soigneusement essuyée ou rincée à l'eau pure.]

ment au bout de seize heures, après huit amalgamations successives, dont chacune était obtenue au moyen d'une immersion de 60 secondes dans la solution mercurielle.

Ces essais montrent, en résumé, que l'oxydation de l'aluminium peut être réglée à volonté en modifiant les différents facteurs : concentration des solutions mercurielles, durée de l'immersion des lames, surface des lames. Au point de vue pratique, on peut, avec des quantités insignifiantes de mercure, obtenir la production désirée d'alumine hydratée et floconneuse.

Je me suis rendu compte que la vitesse de dégagement de l'hydrogène peut être également réglée. Ce dégagement est des plus violents lorsqu'on met dans l'eau de la grenaille d'aluminium ayant été en contact pendant une minute avec une solution saturée de bichlorure de mercure. Au contraire, il est très régulier et se prolonge pendant plusieurs heures, lorsque la solution mercurielle employée pour l'amalgamation est à 1 p.200.

On peut de même arrêter à sa guise l'effet produit par une amalgamation, c'est-à-dire la production d'alumine. Il suffit de plonger la lame d'aluminium amalgamé dans l'acide nitrique à demi-volume; il est probable que cette action est due à une solubilisation du mercure, qui se trouve ainsi séparé de l'aluminium.

L'action si singulière de traces de mercure sur l'aluminium, qui a été signalée par Bailhe et Féry, Jehn, Hintze, Tissier, Lebon, etc., peut s'expliquer ainsi simplement par la constatation que j'ai faite que les faibles proportions de mercure nécessaires à l'oxydation complète d'une lame d'aluminium se trouvent, à la fin de la réaction, sous une forme soluble dans HCl. On peut admettre, dans ces conditions, qu'il resterait, à la fin de la réaction, non plus du mercure métallique, mais de l'oxyde de mercure soluble dans les acides. Dans ce cas, l'action de traces de mercure sur l'aluminium s'effectuerait suivant un processus oxydasique, le mercure s'oxydant d'abord dans les conditions de l'expérience; l'oxyde de mercure formé, étant réduit par l'aluminium, le mercure s'oxyderait de nouveau, puis serait de nouveau réduit, et ainsi de suite.

Le mercure se comporterait donc comme un *ferment* minéral; cependant son action est soumise à des règles quantitatives que j'ai pu mettre en évidence.

II. — *Action de l'aluminium faiblement amalgamé sur les solutions de tannin.* — Ces expériences ont été effectuées, ainsi que je l'ai dit plus haut, avec la collaboration de MM. Trouard-Riolle et Ed. Bonjean. On trouvera, dans les recueils publiés par le Minis-

tère de l'Instruction publique (1910), le mémoire que nous avons publié sur ce sujet. Il en résulte que la précipitation du tannin s'effectue très rapidement de ses solutions. Ainsi, on peut, en 5 heures, au moyen de 0gr.2 d'aluminium, et même moins, précipiter à l'état de tannate d'alumine le tannin de 100cc. d'une solution à 1 p.100. La quantité de mercure mise en jeu est de $\frac{1}{4}$ milligr. ; on le retrouve entièrement dans l'alumine sous une forme soluble dans HCl.

Rappelons à ce sujet que Wislicenius (1) a précipité le tannin de ses solutions au moyen de l'oxyde qu'il préparait par action de l'aluminium amalgamé sur l'eau. Cet oxyde, qui est mis en vente dans le commerce depuis une dizaine d'années, est d'une finesse extrême ; il possède un certain nombre d'emplois : polissage des métaux, précipitation du tannin, etc. ; sa constitution n'est pas encore tout à fait connue. D'après certains auteurs (Wislicenius et Kaufmann (2), Bailhe et Féry), ce serait de l'alumine hydratée ; d'autre part, Jourdan (3) voit en lui un hydrocarbonate ayant des propriétés spéciales. Cette intéressante question n'est pas encore tout à fait élucidée.

C'est donc par une voie différente de celle de Wislicenius que nous nous sommes proposé de précipiter le tannin de ses solutions ; nous opérons avec l'aluminium très faiblement amalgamé, et non pas avec son oxyde. Depuis la publication de nos premières expériences, j'ai entrepris des essais sur d'assez grands volumes de liquides provenant de macérations d'écorce de chêne dans l'eau froide.

Je ne donnerai pas les détails de ces essais, mais un résultat obtenu : 10 kilogr. d'écorce de chêne en fragments grossiers, épuisés à quatre reprises, chaque fois par 30 litres d'eau froide, ont donné des liquides rouge foncé ; ces liquides ont été complètement décolorés et clarifiés après le traitement par l'aluminium, l'usure des lames d'aluminium étant de 120gr. et le précipité obtenu pesant un kilogr.

Les propriétés de l'aluminium très faiblement amalgamé trouveraient encore d'utiles applications pour l'épuration de certaines eaux résiduaires industrielles. Je rappelle, à ce propos, que le mercure se retrouve, non dans les liquides épurés, mais dans les oxydes précipités. L'action sur les matières colorantes mérite d'être étudiée ; certaines sont précipitées, d'autres résistent à

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1904, p. 804.

(2) *Berichte, deutsch. Chem. Ges.*, 1895, p. 4323 et 1933.

(3) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1910.

l'action combinée de l'hydrogène et de l'oxyde d'aluminium naissant.

III. — *Application à l'analyse chimique.* — On peut prévoir une foule d'applications l'analyse chimique et l'emploi de l'aluminium faiblement amalgamé, qui, dans un très grand nombre de cas, sur lesquels je reviendrai plus tard et que j'étudie actuellement, peut remplacer le sous-acétate de plomb dans la purification des liquides variés.

L'examen des mélanges de principes végétaux : tannin, extrait de campêche, etc., et de sels minéraux ou autres, colorés ou non, n'est pas sans présenter certaines difficultés. Je préconiserai la méthode suivante pour leur analyse : on épuise par l'eau le mélange ; le liquide obtenu, qui est généralement très coloré (surtout s'il s'agit d'extrait de campêche), est mis en contact avec l'aluminium. J'emploie de l'aluminium en tournure, que je plonge pendant 3 minutes dans une solution de bichlorure de mercure à 1 p. 200. Cette solution peut servir pendant très longtemps, vu les proportions très faibles de mercure nécessaires pour donner l'activité à l'aluminium.

Le métal ainsi préparé est lavé à grande eau, pour le débarrasser du sel mercuriel, et abandonné avec le liquide à examiner. Prendre par exemple 3 gr. d'aluminium pour 200 cc. de liquide ; l'effet produit par une seule amalgamation se manifeste alors pendant 6 à 7 heures.

La liqueur ne tarde pas à s'éclaircir et à se dépouiller du tannin coloré ; parfois ce résultat est atteint en quelques minutes ; on filtre, et, dans le liquide filtré, tout à fait incolore, la recherche des substances dissoutes se poursuit par les procédés connus de l'analyse chimique.

Appareil à extraction perfectionné, permettant d'éviter les émulsions,

Par M.-Eimm. Pozzi-Escot,

Directeur du Laboratoire national de microbiologie et de vaccins du Pérou.

La formation des émulsions dans l'extraction des solutions à l'aide d'un solvant non miscible est un accident très fréquent qui prolonge indéfiniment les opérations analytiques.

Dans la majorité des cas, cet accident peut être évité par l'emploi de l'entonnoir à extraction que construit, selon mes instructions, la maison Poulenc frères. Cet entonnoir ne diffère de ceux généralement en usage dans les laboratoires que par l'adjonction d'un dispositif permettant de faire le vide avant de

procéder à l'agitation : le bouchon est percé d'une lumière qui coïncide avec une ouverture munie d'une courte tubulure disposée sur le col de l'entonnoir. On relie cette tubulure avec la trompe et l'on fait le vide ; celui-ci une fois obtenu, il suffit d'une légère rotation du bouchon pour obstruer l'ouverture de la tubulure. On agite alors aussi longtemps et aussi vivement qu'il est nécessaire, et l'on ouvre ensuite brusquement l'entrée d'air ; le choc de l'air extérieur sur le liquide suffit à faire disparaître la légère émulsion qui a pu se produire.

L'emploi de ce dispositif est également commode pour extraire les liquides oxydables ; il rend les plus grands services dans les dosages de cocaïne, et c'est afin de détruire les émulsions oxydantes qui se produisent à cette occasion que j'ai été amené à l'adopter.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique.

Nous avons publié, dans le numéro d'août 1914 de ce Recueil, une note de M. Wuyts, auteur d'un article sur le *dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique* qui a paru en avril dernier, lequel prétend que, lorsqu'il a fait paraître l'article en question, il n'aurait pas eu connaissance des recherches faites au même moment sur le même sujet par MM. Guerry et Toussaint. M. Wuyts ajoutait dans sa note que son article avait déjà paru en 1910 dans les *Annales de pharmacie de Louvain*, que MM. Guerry et Toussaint en avaient reçu un tiré à part et qu'ils s'étaient bien gardés de protester à cette époque auprès du journal scientifique local, préférant adresser leur réclamation à un journal étranger. Nous aurions désiré ne plus revenir sur les affirmations contradictoires des deux parties en cause, le débat engagé entre elles ne présentant pour nos lecteurs aucun intérêt et n'ayant pas nous même qualité pour donner raison à l'une ou à l'autre ; mais MM. Guerry et Toussaint nous requièrent d'insérer une réponse à la note de M. Wuyts. Dans la lettre qu'ils nous adressent, ils reconnaissent que l'article, objet du différend, ne présente en lui-même d'autre importance que celle que lui donne l'incorrection des procédés de son auteur. Ils réclament néanmoins l'insertion, de quelques mots établissant que M. Wuyts savait pertinemment avant de commencer ses essais, que le même sujet était étudié par eux et devait faire l'objet d'une publication ultérieure.

Ils protestent aussi contre l'assertion de M. Wuyts prétendant qu'ils ont gardé le silence après la publication de son article dans

les *Annales de pharmacie de Louvain*. Le contraire résulte d'une correspondance échangée avec le directeur de ce journal, correspondance dont M. Wuyts a eu connaissance, ainsi qu'il serait facile à MM. Guerry et Toussaint de le prouver.

Sur ce, nous considérons comme définitivement clos ce débat, que nos lecteurs estimeront, comme nous, avoir assez duré.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Action de l'eau de Seltz sur le plomb, l'étain et l'antimoine. — M. BARILLÉ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 31 juillet 1911). — M. Barillé a fait des expériences ayant pour but de rechercher l'action exercée par l'eau de Seltz sur le plomb, l'étain et l'antimoine ; voici les résultats observés après un contact de 6 mois de ces métaux avec l'eau de Seltz :

Plomb pur. — Une lame de plomb pur a cédé à un litre d'eau de Seltz une quantité de métal correspondant à 0 gr.0625 de sulfate de plomb.

Etain pur. — Une lame d'étain pur a cédé une quantité de métal correspondant à 0 gr.0125 d'acide stannique.

Têtes de siphon contenant 77,52 p.100 d'étain et 19,47 p.100 de plomb. — Un litre d'eau de Seltz dissout une quantité de plomb correspondant à 0 gr.0905 de sulfate de plomb et une quantité d'étain correspondant à 0 gr.0381 d'acide stannique.

Têtes de siphon contenant 58,76 p.100 d'étain et 40,10 p.100 de plomb. — Un litre d'eau de Seltz dissout une quantité de plomb correspondant à 0 gr.110 de sulfate de plomb et une quantité d'étain correspondant à 0 gr.0308 d'acide stannique.

Etain vendu comme renfermant 0,519 p.100 de plomb. — Un litre d'eau de Seltz a dissous une quantité de plomb correspondant à 0 gr.106 de sulfate de plomb et une quantité d'étain correspondant à 0 gr.0325 d'acide stannique.

Ces résultats montrent que le plomb pur et l'étain pur abandonnent à l'eau de Seltz des quantités plus faibles que les alliages de plomb et d'étain, ce qui résulte de l'absence de toute action électrolytique.

Les quantités de plomb et d'étain dissous deviennent sensiblement constantes au bout de six mois, quelle que soit la composition centésimale de l'alliage.

Il semble qu'on doive admettre que la vitesse de diffusion du plomb dans l'eau de Seltz est d'autant plus considérable que les alliages sont plus riches en plomb, et, si l'expérience dure un cer-

tain temps, ces stades d'enrichissement progressif font place à un état d'équilibre déterminé, le même pour tous les alliages.

Il en est de même pour l'étain.

Il ne faut pas en déduire que la quantité de plomb entrant dans la composition d'un alliage n'ait qu'une importance relative. Un étain au titre légal de 0,50 p.100 de plomb est aussi dangereux qu'un étain allié à une forte proportion de plomb, d'où il résulte que la tolérance admise est encore trop élevée.

En contact avec des alliages d'étain et de plomb, l'eau de Seltz attaque plus fortement le plomb que l'étain.

L'eau de Seltz stannifère a une saveur désagréable, qui attire l'attention ; le métal qu'elle renferme est certainement nocif. Quant au plomb, aucune saveur spéciale ne révèle sa présence, et il est permis de penser que des accidents toxiques d'origine inconnue peuvent être avec raison attribués au plomb existant dans les têtes de siphon.

En Allemagne, les têtes de siphon doivent contenir au maximum 1 p.100 de plomb ou être composées d'un alliage de 90 p.100 d'étain et 10 p.100 d'antimoine.

Il est vraiment extraordinaire qu'on trouve encore en France des têtes de siphon contenant 40 p.100 de plomb.

Quant à l'antimoine, il se dissout également dans l'eau de Seltz; au bout de 2 mois, M. Barillé a pu précipiter ce métal à l'état de sulfure et le doser sous forme d'oxyde; il en a trouvé 0gr.457 par litre d'eau de Seltz. Ce métal se dissout également sous l'influence d'une action électrolytique qui le transforme en sous-oxyde ou en d'autres combinaisons toxiques.

M. Barillé a trouvé en même temps du plomb et des traces d'arsenic provenant des impuretés de l'antimoine commercial.

Ces expériences prouvent que les fabricants d'eau de Seltz devraient être mis dans l'obligation de garnir intégralement la partie métallique intérieure des têtes de siphon soit d'un revêtement protecteur en verre ou en porcelaine fine, soit d'un vernis siliceux approprié, inattaquable, et ne se fendillant pas à l'usage; le tube central devrait être en verre.

Le seul moyen de se prémunir contre les dangers d'intoxication que présentent les têtes de siphon en étain plombifère consiste à ne consommer que de l'eau de Seltz récemment fabriquée ou contenue dans des récipients à l'abri de tout contact métallique.

Détermination de la proportion de soufre sublimé dans un mélange de différents sulfures. — MM. TAUREL et GRIFFET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1^{er} mai 1911). — Le soufre sublimé ou fleur de soufre se présente sous forme d'utricules ou globules microscopiques, à peu près sphériques, parfois isolés, souvent réunis en grappes, cons-

titués par un noyau de soufre cristallin soluble dans le sulfure de carbone, noyau qui est entouré d'une pellicule amorphe insoluble dans le sulfure de carbone. L'épaisseur de cette pellicule et, par suite, la proportion pondérale de soufre insoluble varie de 12 à 40 p.100 suivant les conditions de la fabrication et aussi suivant son ancienneté, le soufre insoluble se transformant progressivement en son état allotropique plus stable de soufre soluble.

Au contact d'un excès de sulfure de carbone, la pellicule en question, soit par porosité, soit à cause de l'existence de petites fissures, laisse pénétrer le liquide; le soufre cristallin du noyau se dissout, et l'enveloppe, rigide, conserve sa forme et ses dimensions premières.

Cette persistance de la forme et des dimensions de la pellicule a amené MM. Taurel et Griffet à supposer qu'elle pourrait servir à déterminer assez exactement la proportion de fleur de soufre contenue dans un mélange de soufre sublimé et de soufre trituré.

Ils ont pris 2 tubes de centrifugeuse à fond plat, finement gradués et de diamètre bien égal; dans l'un de ces tubes, ils ont introduit 35 cc. d'essence de pétrole et 15 gr. de l'échantillon de soufre à examiner, et dans le deuxième le même volume de sulfure de carbone, avec le même poids de soufre; ils ont agité de manière à désagréger le soufre; ils ont centrifugé les 2 tubes ensemble pendant 10 minutes à la vitesse de 1.500 à 1.800 tours. Après un repos de quelques instants, ils ont pris le volume occupé par le soufre dans chaque tube. Les chiffres trouvés ne donnent jamais la proportion exacte de soufre insoluble, mais seulement la proportion de fleur de soufre (soufre utriculaire) contenue dans le mélange essayé.

L'épaisseur de l'enveloppe de l'utricule, et par suite la proportion de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, n'influe pas sur le dosage. Les fleurs de soufre contenant 12 p 100 d'insoluble donnent, par conséquent, le même résultat que des fleurs contenant 33 et même 40 p.100 d'insoluble, à condition qu'elles ne contiennent pas plus de débris cristallisés étrangers aux utricules.

Présence de l'arsenic dans le foie des chevaux emphysémateux. — M. BONN (*Annales des falsifications* d'avril 1911). — Le nombre des chevaux abattus en 1906 dans les abattoirs de Lille a été de 1.500, et, sur ce nombre, 225, soit 15p.100, étaient des chevaux emphysémateux ou poussifs; or les chevaux atteints de pousse sont généralement soumis à la médication arsenicale; étant donnée la facilité avec laquelle l'arsenic se localise dans le foie, on s'est demandé si les foies des chevaux poussifs qui sont vendus dans les boucheries hippophagiques ne contiendraient pas une dose d'arsenic susceptible de déterminer des accidents.

On a alors traité un cheval emphysemateux en lui faisant prendre chaque jour, pendant 3 jours, 1 gr. d'acide arsénieux; cet animal a été abattu, et son foie contenait 0 gr.038 d'arsenic, soit 0 gr.03 d'acide arsénieux par kilo.

On a dosé, d'autre part, l'arsenic dans le foie d'un cheval emphysemateux amené à l'abattoir; ce foie contenait 0 gr.011 d'arsenic, soit 0 gr.014 d'acide arsénieux par kilo, ce qui prouve que l'animal avait dû être soumis à la médication arsenicale.

Il est évident qu'on ne pourrait pas consommer tous les jours une viande contenant une telle proportion d'arsenic; il y a donc lieu pour les pouvoirs publics d'intervenir pour interdire la mise en vente des foies des chevaux emphysemateux.

Méthode biologique pour la recherche de la viande de cheval dans les produits de charcuterie.

— M. G. BLANC (*Annales des falsifications* de février 1911). — Le principe de la méthode proposée par M. Blanc est le suivant : le sérum de lapin qui a reçu en injection intraveineuse ou intrapéritonéale des doses répétées de sérum de cheval précipite *in vitro* les macérations de viande de cheval.

La méthode comprend deux opérations : 1^o la préparation du sérum de lapin, qu'on appelle *antisérum*; 2^o la préparation de la macération de la viande à essayer et la précipitation de cette macération par l'antisérum.

Préparation de l'antisérum. — On injecte, au moyen d'une seringue stérile, dans la veine marginale de l'oreille d'un lapin adulte et bien nourri, en observant les précautions voulues, 4 à 5 cc. de sérum de cheval stérile et frais; l'injection doit être poussée lentement; on répète l'opération 4 à 5 fois à 5 jours d'intervalle; à ce moment, on peut voir si l'on a un antisérum suffisamment actif. A cet effet, on fait une prise de 1 à 2 cc. de sang au moyen d'une pipette stérile; le lendemain, après rétraction du caillot, on enlève le sérum; c'est là l'antisérum dont on doit essayer l'activité. D'autre part, on prend une série de 4 tubes en verre très clair, bien nettoyés avec l'acide sulfurique, rincés à grande eau, puis à l'eau physiologique (8 gr. 5 de chlorure de sodium par litre); on verse dans chacun de ces tubes 1 cc. des dilutions obtenues en mélangeant 1 cc. de sérum de cheval avec 500 gr., 1.000 gr., 2.000 gr. et 5.000 gr. d'eau physiologique; on introduit alors dans chacun des 4 tubes 1/10 de cc. de l'antisérum ci-dessus préparé, en ayant soin de le faire couler avec précaution à la surface de la dilution de sérum de cheval; l'antisérum, à cause de sa densité, gagne le fond des tubes; on roule ceux-ci dans la main, de manière à mélanger imparfaitement leur contenu; on voit alors les stries de l'antisérum monter dans le liquide; on se place en face d'une fenêtre dans laquelle est placé un écran noir montant un peu plus haut que la table

de travail, et l'on observe les tubes sur cet écran. La lumière artificielle ne convient pas pour cet examen.

Dans les tubes où la réaction se produit, on aperçoit, au bout de 2 à 3 minutes, dans la partie où l'antisérum a été mêlé à la dilution de sérum de cheval, un louche opalescent de couleur bleutée, qui augmente progressivement; au bout d'un quart d'heure, on examine les tubes; si l'on a un fort trouble dans les trois premiers tubes, et s'il ne se produit aucune réaction dans le quatrième tube, qui contient du sérum de cheval dilué aux deux millièmes, on dit que l'antisérum est actif au 1/2000.

Cette activité est insuffisante, attendu que, pour ce genre de recherches, un antisérum très sensible est nécessaire, et cela parce que les macérations de viande à examiner doivent être très étendues; elles doivent être étendues pour annihiler l'action des sels (chlorure de sodium, nitrate de potasse, borates, etc.) et des condiments qui se trouvent dans les produits à examiner. M. Blanc opère avec un antisérum ayant une activité de 1/20000.

La sensibilité du sérum qu'on vient d'essayer étant insuffisante, on doit faire au lapin de nouvelles injections, qui sont suivies de nouveaux essais pratiqués de la même façon que le précédent.

Il est bon de savoir qu'il existe beaucoup de lapins dont l'antisérum ne peut jamais acquérir une activité de 1/20000; on ne trouve guère qu'un lapin sur 10 susceptible de donner un antisérum convenable.

Lorsque le lapin est à point, on le saigne soit dans les carotides ou dans le cœur, si l'on veut obtenir tout son sang, soit dans la jugulaire ou la veine marginale de l'oreille, si l'on tient à conserver l'animal; on recueille le sang dans un récipient stérile; on laisse le sang au repos pendant 2½ heures, pour permettre au caillot de se rétracter; on recueille le sérum dans des pipettes, et on le répartit dans des petits tubes de 2 cc. environ, qu'on scelle à la lampe et qu'on dépose dans une glacière. Si l'on a bien opéré, cet antisérum peut conserver son activité pendant six mois au moins. Il peut se produire dans les tubes un précipité de fibrine; quelquefois l'antisérum est opalescent; cela tient à ce que l'animal a été saigné en état de digestion, ce qu'on doit éviter. On ne peut pas conseiller de le filtrer à la bougie, car cette opération diminue l'activité de l'antisérum.

Cet antisérum est rigoureusement spécifique du cheval, ainsi qu'on peut s'en assurer par des essais faits avec de la viande de bœuf ou de porc. Avec ces deux viandes, il ne se forme pas de précipité, même au bout de plusieurs heures.

Préparation de la macération et réaction précipitante. — Pour préparer la macération, on procède différemment suivant qu'on opère sur un produit cru ou sur un produit cuit.

Produits crus (saucissons de Lyon, d'Artes, de Lorraine, de ménage,

mortadelle ou tous produits prélevés en cours de fabrication. — On prend un échantillon de 50 à 75 gr. environ, qu'on dépose sur une feuille de papier neuf manipulée avec des mains très propres, qu'on doit laver au savon lorsqu'on change d'échantillon (pour cette opération on ne doit travailler qu'avec des instruments, pinces, ciseaux, etc., très propres et stériles ne contenant pas la moindre particule de produit provenant d'un échantillon antérieurement essayé); s'il s'agit d'un saucisson sec, on le coupe en rondelles de 1/2 centimètre d'épaisseur, en ayant soin d'éliminer la première, puis on enlève 1/2 centimètre d'épaisseur de la partie extérieure, afin de n'opérer que sur la partie interne n'ayant subi aucun contact avec d'autres produits.

Lorsqu'on a isolé la partie qu'on doit faire macérer, on la débarrasse le plus possible du gras qu'elle renferme au moyen d'une pince et d'un scalpel, puis on la découpe finement avec des ciseaux, et l'on en pèse 25 gr., qu'on place dans un bécherglas stérile, rincé avec l'eau physiologique, et qu'on recouvre de 30 gr. d'eau physiologique stérile. Pour les produits très secs et durs, on en prend 40 gr.; on place le bécherglas, recouvert d'un verre de montre, pendant 48 heures dans un local très froid; ce délai écoulé, on décante le liquide dans un autre bécherglas également rincé à l'eau physiologique, et la partie solide est renfermée dans une toile neuve qu'on a fait bouillir dans l'eau distillée; on exprime cette partie solide à l'aide d'une petite presse à viande très bien lavée et stérilisée à chaque essai, et l'on réunit les liquides obtenus, qui sont louches et contiennent de la graisse en suspension; on centrifuge ces liquides dans un centrifugeur faisant de 8.000 à 10.000 tours à la minute; au bout de 1 à 2 minutes, le liquide se sépare en trois couches, dont la première est constituée par la graisse; la solution opalescente occupe la position intermédiaire, et les parties lourdes sont au fond du tube. On prélève avec précaution 1 cc. de la partie intermédiaire, et l'on étend à 20 cc. avec de l'eau physiologique; à cette dilution, la réaction de précipitation est constamment très nette. Cette dilution est, en effet, plus que suffisante pour que les éléments étrangers (sels, aromates, etc.) soient sans action; dans ce liquide, la spécificité caractéristique est conservée, et il est suffisamment riche en albuminoïdes pour donner un louche avec un antisérum sensible au 1/20000, et en moins d'une minute.

On peut ainsi reconnaître un produit contenant 20 p.100 de viande de cheval; la réaction est encore nette avec un produit n'en contenant que 5 p.100, quantité d'ailleurs trop faible pour être profitable aux fraudeurs.

Afin de s'assurer qu'en diluant au vingtième la macération du produit à essayer on a atteint le degré convenable de dilution, on prélève 1 cc. de cette macération diluée, qu'on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition, mais sans l'atteindre; si le liquide

se trouble et si l'on voit nager dans son sein de petites particules de matière albuminoïde coagulée, on peut s'en tenir là ; si, au contraire, ces particules sont abondantes et se rassemblent à la surface du liquide, il faut augmenter la dilution ; généralement la dilution au vingtième suffit.

Il faut maintenant clarifier la macération de façon à obtenir un liquide limpide ; on fait une deuxième centrifugation.

On prend alors quatre tubes ; dans les deux premiers, on introduit 1 cc. de la macération diluée ; dans un troisième, on met de la macération de viande de porc pur, et dans le quatrième de la macération de viande de porc et de bœuf. Dans les tubes 1, 3 et 4, on verse 1/10 de cc. d'antisérum ; dans le tube n° 2, on verse 1/10 de cc. de sérum normal de lapin ; le contenu des tubes 2, 3 et 4 reste limpide pendant plusieurs heures ; si le produit essayé contenait de la viande de cheval, il se produit, dans le tube n° 1, au bout de 1 à 2 minutes, un louche opalescent très apparent, qui augmente d'intensité pendant 15 à 20 minutes ; peu à peu ce louche disparaît pour faire place à un précipité.

Si le produit ne contient pas de viande de cheval, le contenu du tube n° 1 reste limpide pendant plusieurs heures ; toutefois, il est possible que les globulines de l'antisérum précipitent ; aussi ne doit-on tenir aucun compte du trouble qui se produirait après 1/2 heure.

Produits cuits (saucissons de Bretagne, cervelas, saucissons de Strasbourg, de Francfort, etc.) — Ces produits sont cuits à une température oscillant entre 70 et 90°, pendant un temps variable, puis fumés ; les précipitines étant détruites par la chaleur, on est certain de ne pas avoir de réaction avec la partie périphérique de ces produits ; mais, comme la température n'atteint jamais le centre, c'est sur cette partie qu'on opère, après avoir enlevé les parties périphériques ; la partie centrale est alors traitée comme dans le cas précédent ; toutefois, la macération, après une première centrifugation, est seulement étendue à 1/2, puis centrifugée à nouveau.

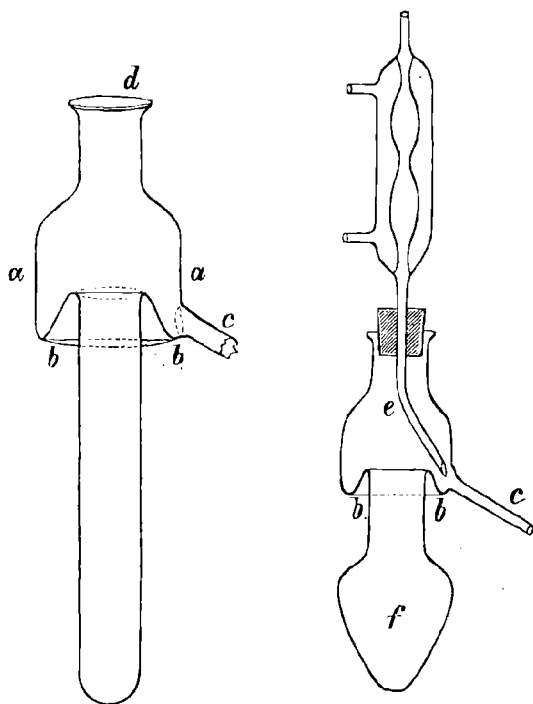
Pour les produits stérilisés à l'autoclave, il est inutile de se livrer aux recherches ci-dessus décrites, attendu que le résultat serait complètement négatif.

Si le produit essayé est avarié et en voie de décomposition, la centrifugation est plus difficile, mais non impossible.

On doit aussi déterminer la réaction que présente la macération du produit essayé ; cette réaction peut être fortement acide ou alcaline, ce qui troublerait la réaction de précipitation, laquelle ne se produit qu'en milieu neutre. Dans ce cas, on neutralise la macération avec l'acide chlorhydrique étendu ou avec la soude diluée.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour microdistillation. — M. A. GAWALOWSKI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 744). — Pour la distillation de très faibles quantités de liquide, l'auteur se sert depuis très longtemps de l'éprouvette et du ballon à distillation représentés par les figures ci-dessous. La petite éprouvette, qui est représentée à moitié de sa grandeur, présente en *aa* un élargis-

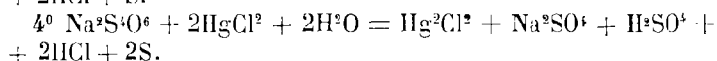
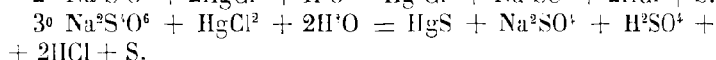
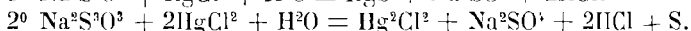
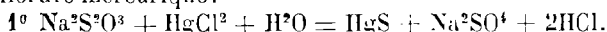


sement formant bourrelet et disposé de telle sorte que le liquide condensé se rassemble dans la rigole *bb* et s'écoule par la tubulure *c* dans le micropicnomètre. L'ouverture supérieure *d* est fermée soit par un petit entonnoir, soit par une boule de verre, soit par un réfrigérant à reflux représenté au tiers de sa grandeur; le liquide condensé s'écoule par le tube *e* en *b* et, de là, il sort par la tubulure *c*. La forme habituelle du ballon *f* est en quelque sorte une fiole d'Erlenmeyer renversée. On chauffe soit au bain-marie, soit au bain de vapeur, soit au bain d'huile. La fermeture se fait par une substance ne pouvant être altérée par le

produit de la distillation ; ce sera, suivant les cas, du liège, du caoutchouc ou du verre.

N. B.

L'hyposulfite de sodium employé comme substance étalon en alcalimétrie. — M. W. FELD (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 1161). — L'auteur a déjà fait connaître diverses réactions intéressantes des hyposulfites et polythionates avec le chlorure mercurique.



C'est la réaction n° 2 qui est utilisée pour l'étalonnage des liqueurs titrées alcalines ; on part d'une quantité connue d'hyposulfite de sodium de pureté éprouvée, qui met en liberté une quantité d'acide fixée par l'équation, sur laquelle on ajuste la liqueur. On peut ainsi n'avoir qu'une seule substance pour régler les liqueurs alcalimétriques et iodométriques. Pour empêcher la précipitation d'oxyde jaune de mercure lorsqu'on ajoute de la soude, on ajoute du chlorure d'ammonium *après* que la réaction entre $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ et HgCl^2 est réalisée ; si on l'ajoutait auparavant, la réaction serait incomplète. On opère comme suit : on verse la solution d'hyposulfite dans un excès suffisant de chlorure mercurique ; le précipité doit être blanc ; s'il est jaune ou noir, c'est qu'il n'y a pas assez de chlorure et il faut recommencer. Quand la réaction, qui se fait à froid ou après ébullition, est terminée, on ajoute une solution de chlorure d'ammonium (30 cc. de solution 4N pour 10 cc. de solution de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ N/10 et 15 cc. de HgCl^2 en solution saturée). On titre l'acidité avec la lessive de soude N/10 en présence du méthylorange. Le virage est très net dans le liquide laiteux.

D'après les résultats indiqués par l'auteur, ce procédé de titrage est d'une très grande exactitude.

On peut prendre comme type l'hyposulfite de sodium pur de Merck.

E. S.

Dosage du silicium dans le vanadium et le molybdène-métal et leurs ferro-alliages. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 635). — La séparation *exacte* du vanadium et du molybdène d'avec le silicium n'est pas réalisable par la méthode classique de dosage de la silice : attaque jusqu'à siccité par les acides oxydants (1). L'auteur a pu néan-

(1) Voir *Das Vanadin*, par FRITZ EPHRAÏM, p. 104 ; Stuttgart, 1904.

moins utiliser ce procédé pour établir une méthode suffisante au point de vue *technique*.

La difficulté réside dans la façon dont MoO_3 et V_2O_5 sont retenus par le précipité de silice ; on surmonte les difficultés en chauffant longtemps le résidu au bain-marie avec HCl concentré dans le cas du vanadium et avec HCl et AzO^3H dans le cas du molybdène.

Lorsque le vanadium est entièrement dissous, ce qui, d'après l'auteur, demande au plus une demi-heure, on dilue avec de l'eau ; on filtre ; on décante deux fois la silice avec de l'eau distillée additionnée de 10 p. 100 d' HCl , et l'on jette finalement tout le précipité sur le filtre ; en présence d' HCl , la couleur verte due au vanadium disparaît du précipité retenu aux parois de la capsule. La solution se dissocie quand il n'y a pas assez d'acide, et il se forme une combinaison insoluble.

Finalement on lave le précipité et le filtre, qui sont bien blancs ; on calcine, et l'on pèse.

On opère de même dans le cas du molybdène ; on dissout dans l'eau régale ; on évapore ; on laisse reposer au bain de sable, et l'on reprend par HCl avec un peu d' AzO^3H ; on chauffe ; on dilue et l'on opère comme ci-dessus. Ici, il semble qu'il ne se sépare pas d'acide molybdique en cas de manque d'acide pourvu qu'on opère assez vite ; mais il est préférable de décanter dans HCl dilué à 5 p. 100.

L'auteur cite quelques analyses et donne les chiffres obtenus par la méthode qui vient d'être décrite, ainsi que ceux obtenus après purification complète des précipités ; les différences n'affectent généralement que la seconde décimale ; il n'est pas indiqué en présence de quelles quantités de V et de Mo les analyses en question ont été faites.

E. S.

Dosage du sélénium dans la pyrite. — MM. A. GRABE et J. PETREN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 2229, d'après *Papierfabrikant*, t. VIII, p. 663 et 690). — 10 gr. de pyrite, tamisée au tamis de 0 millim. 25, sont traités par un mélange à parties égales d' HCl ($D = 1,19$) et d' AzO^3H ($D = 1,4$) ; à la fin de la réaction, on fait bouillir jusqu'à dissolution complète ; on ajoute 15 gr. de carbonate de soude anhydre ; on évapore à siccité, et l'on chauffe le résidu pendant plusieurs heures à $100-105^\circ$; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d' HCl ($D = 1,19$) ; on fait bouillir jusqu'à disparition de vapeurs rouges, et l'on évapore presque jusqu'à siccité. L'ébullition et l'évaporation avec HCl sont répétées jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore ; on dilue avec 100 cc. d'eau ; on filtre ; on additionne le filtratum peu à peu avec 10 à 15 cc. de chlorure stanneux (1 kgr. de SnCl_2 dans 1 litre) jusqu'à réduction complète du fer ; on ajoute encore quelques cc. du réactif ; on porte peu à peu à l'ébullition et l'on maintient

celle-ci pendant plusieurs heures jusqu'à ce que le précipité de sélénium soit bien déposé; on filtre sur de l'amianté, puis on place le précipité et le filtre dans un vase à précipitation; on dissout dans 10 cc. d'HCl (D = 1,19), qu'on additionne de 2 gouttes d' AzH^3H (D = 1,4); on chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur de chlore; on dilue à 150 cc. environ; on ajoute 5 cc. de solution d'hyposulfite de soude (0 gr. de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ + 2 gr. de $(\text{AzH}^3)^2\text{CO}^3$ par litre), de l'empois d'amidon, et l'on titre l'excès d'hyposulfite par une liqueur d'iode (6 gr. 4, d'iode et 25 gr. d'iode de potassium pour 1 litre).

La couleur rouge qui prend naissance par formation de sélénium colloïdal pendant la réduction par le chlorure stanneux peut être utilisée pour faire un dosage colorimétrique. Le sélénium est précipité comme ci-dessus et transformé en acide sélénieux; on reprécipite à froid avec du chlorure stanneux. La coloration est comparée avec une solution titrée de sélénium (1 milligr. pour 1 cc). La présence du tellure fausse la méthode.

E. S.

Oxydation des sels ferreux. — MM. BASKERVILLE et STEVENSON (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 99). — De nombreuses expériences, effectuées, soit sur une solution de sulfate de fer ammoniacal, soit sur le sulfate ferreux, soit sur une solution d'hématite réduite par le zinc, ont démontré que l'oxydation du sel ferreux en solution acide ou neutre est tellement lente à la température ordinaire qu'il n'y a pas à se préoccuper de l'action de l'air dans les titrages au permanganate de potasse.

A. D.

Point d'ébullition de quelques métaux. — M. H. C. GREENWOOD (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 231).

Cuivre . . .	2.310°	Bismuth. . .	4.440°
Etain . . .	2.275°	Antimoine . . .	4.420°
Argent . . .	4.955°	Magnésium. . .	4.120°
Plomb. . .	4.525°		

A. D.

Titration des phosphates. — MM. W. STRECKER et P. SCHIFFER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 495). — On a publié depuis quelque temps beaucoup de travaux sur le dosage de l'acide phosphorique; étant donné que ce dosage est un des plus fréquents qu'on ait à exécuter, il y aurait un très grand intérêt à établir une méthode volumétrique; les auteurs ont commencé l'étude des procédés connus; ils publient quelques résultats pour prendre date. Ils n'ont opéré jusqu'ici que sur une solution de phosphate disodique.

Le titrage par l'urane, en se servant, comme indicateur, du ferrocyanure de potassium pulvérisé, déposé sur du papier à filtrer, donne des résultats rigoureusement exacts. La sensibilité est telle qu'on peut arriver à 0cc.05 près à régler la fin de la réaction.

Des chiffres aussi précis sont obtenus par la méthode basée sur la précipitation de l'acide phosphorique par le nitrate d'argent en solution acétique, avec titrage en retour du nitrate d'argent par le sulfocyanure. On se sert, comme indicateur, d'une solution d'alun de fer additionnée d' AzO^3H concentré et bouilli.

Les auteurs feront connaître ultérieurement la conclusion de leur étude. E. S.

Dosage de l'acide hypophosphoreux. — M. K. FEIST (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 672). — Le procédé de Treadwell, qui consiste à précipiter par le chlorure mercurique la solution d'hypophosphite, légèrement acidulée par HCl, donne de meilleurs résultats lorsqu'on ajoute quatre fois plus de chlorure mercurique que la quantité théorique.

Il faut laisser le mélange en digestion pendant 24 heures à 65°.

Ce procédé n'est pas applicable aux sirops, car le sucre exerce une action réductrice sur le sel mercurique. Il faut, dans ce cas, évaporer le sirop à siccité, en présence du vanadate d'ammonium et d' AzO^3H , et doser le phosphate dans le résidu par la méthode au molybdate.

A. D.

Digitale. — M. A. BARENSTEIN (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 711). — Le dosage de la digitoxine par la méthode de Keller-Fromme donne, pour les feuilles radicales, de 0,527 à 0,531 p.100 ; pour les fleurs, de 0,563 à 0,585 p.100, et, pour les semences, de 0,215 à 0,225 p.100.

A. D.

Dosage de la cellulose dans le poivre blanc. — M. E. J. PARRY (*Chemist and Druggist*, 1911, II, p. 167). — Le dosage de la cellulose dans le poivre blanc donne des résultats très différents suivant les divers auteurs :

Burcker	6,08 p. 100.
Richardson . . .	8,0 —
Winton	4,25 —
Doolittle	7,65 —
Stock	9,6 —
Heisch	6,7 —
Rabourdin	17,5 —
Stokes	13,8 —
Moor et Pearmain .	9,5 —

Les chiffres élevés indiqués par Rabourdin et Stokes proviennent de la méthode employée (traitement par l'acide non suivi du traitement par l'alcali).

La meilleure méthode consiste à faire bouillir 2 gr. de poivre en poudre avec 200 cc. de SO^2H^2 dilué contenant 2 cc.5 de SO^2H^2 pur; on emploie un appareil à reflux, et l'ébullition est prolongée pendant 30 minutes. Le liquide est filtré; l'insoluble, lavé à l'eau, est remis dans l'appareil et soumis à une nouvelle ébullition de 30 minutes avec 200 cc. de solution alcaline de potasse à 1,25 p.100. L'insoluble est filtré, lavé, séché et pesé. La cellulose obtenue est incinérée et le poids des cendres est déduit.

Les chiffres limites sont :

Poivre noir . Cellulose 10 à 18 p.100 (cendres, moins de 7 p.100).
Poivre blanc. Cellulose 3,5 à 9,5 p.100 (cendres, moins de 3 p.100).
A. D.

Moyen de caractériser le salvarsan. — M. le Dr ABE-LIN (*Apotheker Zeit.*, 1911, p. 387). — Le procédé que recommande l'auteur consiste à dissoudre une petite quantité de salvarsan à l'aide de 3 ou 4 gouttes d'HCl dilué; lorsque le mélange est refroidi, on ajoute 3 ou 4 gouttes de nitrite de sodium à 3,50 p.100; il se forme un diazoïque doué d'une fluorescence jaune-verdâtre; on verse alors dans la solution quelques gouttes de solution aqueuse de résorcine au dixième additionnée de carbonate de sodium; il se produit une coloration rouge. Il est indispensable d'opérer en milieu alcalin.

Avec le diazoréactif d'Ehrlich (acide sulfanilique et nitrite de sodium), le salvarsan donne une coloration rouge-brun; or, il est bon d'en être averti pour le cas où l'on appliquerait la diazoréaction d'Ehrlich à l'urine des malades traités par le salvarsan.

Pour rechercher le salvarsan dans l'urine, on prend 7 à 8 cc. d'urine, qu'on acidule avec HCl, et l'on opère comme il est indiqué ci-dessus; si l'on verse avec précaution la solution alcaline de résorcine et sans mélanger, une coloration rouge se produit à la séparation des deux couches de liquide.

Si l'urine ne contient pas de salvarsan, la coloration est jaune.

L'atoxyl donne, comme le salvarsan, une coloration rouge, mais moins intense.

Jaunissement des solutions alcooliques de potasse. — M. R. GAZE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 2327). — D'après les expériences de l'auteur, on peut employer indifféremment l'alcool à 95° ou l'alcool absolu pour la préparation des lessives potassiques; la filtration n'altère pas la solution; il faut éviter autant que possible l'élévation de la température pendant

la dissolution ; enfin, les liqueurs doivent être conservées à l^a lumière.

Il recommande le procédé suivant pour la préparation de la liqueur normale de potasse : dans une *solution refroidie* de 66 gr. de potasse à l'alcool dans 66 gr. d'eau contenue dans une fiole de 1 litre, on verse peu à peu et en agitant de l'alcool absolu, et l'on affleure au trait de jauge ; après mélange convenable, on laisse reposer pendant 24 heures, et l'on filtre ; on titre et l'on conserve dans une bouteille en verre blanc exposée à la lumière.

On peut rendre utilisables des solutions alcooliques de potasse colorées en les agitant avec du noir animal ; le titre doit être établi à nouveau après ce traitement.

E. S.

Brais, asphaltés et bitumes. Composition et essai des résidus de la distillation des corps gras. — M. J. MARCUSSON (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 1297). — Il était presque impossible jusqu'ici de déceler la présence du brai d'huile minérale dans les résidus de distillation des corps gras employés dans l'asphaltage. Cette caractérisation a un intérêt commercial fiscal, les droits d'entrée en Allemagne étant plus élevés pour les premiers que pour les seconds.

Eléments saponifiables des résidus de distillation des corps gras. — MM. Holde et Marcusson (1) ont indiqué un procédé pour la différenciation des résidus de distillation des graisses proprement dites et des huiles minérales, basé sur ce que les premiers contiennent encore des traces de graisses. 5 gr. de brai sont dissous dans 25 cc. de benzol exempt de thiophène et portés à l'ébullition pendant 1 heure au réfrigérant à reflux avec 25 cc. de solution alcoolique de potasse N/4. Après refroidissement, on ajoute 200 cc. d'alcool à 96° neutralisé, pour précipiter la plus grande partie de la matière colorante noire du brai ; on ajoute à la solution, sans filtrer, 3 cc. de solution de phénolphtaléine à 1 p.100 et 3 cc. de solution alcoolique à 3 p.100 de bleu alcalin 6B. L'emploi de deux indicateurs facilite le titrage en retour de l'alcool en excès par HClN/2 ; il y a passage du rouge phtaléique au vert correspondant à l'acidité du bleu 6B. Les indices de saponification des brais de graisse ne sont jamais inférieurs à 33 et peuvent atteindre 106 ; ceux des brais d'huiles minérales ne dépassent jamais 21. On a modifié la méthode de la façon suivante : 20 gr. de brai de graisse sont dissous dans 80 cc. d'éther, précipités par 80 cc. d'alcool à 96° neutralisé ; on titre le filtratum après addition de bleu alcalin ; on évite ainsi l'ébullition alcoolique.

Parties insaponifiables des résidus de la distillation des graisses.

(1) Communications de la station royale d'essais techniques, 1900, p.147.

— Les éléments non saponifiables sont différents selon leur origine. Si l'on filtre le liquide neutralisé dans le dosage précédent, on trouve dans la fiole un résidu poisseux, dont la quantité et la consistance correspondent presque absolument à celles du brai non saponifié. Avec les résidus de graisses, on a obtenu, dans quelques cas, un résidu poisseux; dans d'autres, le résidu était absolument pulvérulent. La première catégorie correspond aux résidus à faible indice de saponification; les autres (asphaltes) ont des résidus qui sont poisseux parce qu'ils contiennent des oxyacides dont les éthers et anhydrides, corps insaponifiables, n'ont pas pris naissance, la décomposition étant restée incomplète à la distillation.

Les hydrocarbures, formés en petite quantité à côté des asphaltes par la décomposition des restes de graisses, se dissolvent à la saponification alcoolique. On peut les extraire par agitation avec la benzine par le procédé Spitz et König.

On a également recherché les différences existant dans les teneurs en éléments huileux; 10 gr. de brai sont dissous dans 15 cc. de benzol, et la solution est additionnée de 80 cc. d'éther de pétrole bouillant à 80°; le précipité est essoré; le filtratum est agité trois fois avec 15 cc. de SO^2H^2 concentré pour éliminer les parties colorantes, puis lavé avec de l'eau et une lessive alcoolique (50°) de potasse exempte d'acides minéraux; après distillation de l'éther de pétrole, il reste les éléments huileux du brai, exempts d'asphalte, autant que le traitement à l'acide les a épargnés.

La proportion de ces huiles variait de 3,3 à 11,8 p.100 dans les brais de stéarine, de 15,4 à 40 p.100 dans les brais de suint, soit des quantités beaucoup moindres que dans les brais mous, résidus d'huiles minérales (40 à 60 p.100). Les huiles obtenues des résidus de graisses animales ont des indices d'iode et de saponification plus élevés; les indices de réfraction des huiles obtenues de brais de stéarine sont plus faibles que ceux des résidus d'huiles minérales (1,501 à 1,511 contre 1,516 à 1,543).

Le même indice pour le brai de suint se rapproche de celui des produits minéraux.

A noter également que les parties obtenues des brais de graisses se séparent nettement de la paraffine à la température ordinaire.

Différenciation des brais de suint et de stéarine. — On fait bouillir 10 gr. de brai pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux avec 50 cc. de lessive alcoolique de potasse N/2; on observe si, par le refroidissement, il se forme un dépôt cristallin au-dessus de la partie insoluble du brai; ce dépôt caractérise le brai de suint, dont on peut déceler la présence dans le brai de stéarine lorsque la proportion atteint 25 p.100.

Recherche du brai d'huile minérale dans le brai de graisse. —

Si l'indice de saponification est nettement inférieur à 33, on peut conclure à l'addition de brai minéral ou d'autres éléments étrangers. Au-dessus de 100, la pureté est certaine. Il peut y avoir des mélanges douteux donnant des chiffres intermédiaires. D'autres éléments d'appréciation résultent de l'examen de la partie insaponifiable pratiqué conformément aux indications précédentes. Si le résidu est nettement pulvérulent, il n'y a pas de brai minéral; il en est de même lorsque le résidu huileux extrait après traitement par la benzine et SO^2H^2 est inférieur à 15 p.100 et que son indice de réfraction à 15° est au-dessous de 1,510.

La recherche est plus nette en faisant l'essai de précipitation au bromite de mercure : 10 gr. de produit sont dissous à chaud dans 25 cc. de benzol; après refroidissement, on ajoute 30 cc. de lessive alcoolique de potasse N/2; on agite et l'on dilue rapidement avec 200 cc. d'alcool à 96°; après un repos de quelques minutes, on décante la solution alcoolique, qui renferme à l'état de sels alcalins les acides gras contenus dans le brai et qui doit être alcaline à la phénolphthaléine; le résidu poisseux est lavé à l'alcool, essoré à la trompe, desséché au bain-marie, puis à l'étuve à 105°.

Ce résidu, enrichi par l'extraction des acides gras libres, est dissous dans 100 cc. d'éther en chauffant au réfrigérant à reflux. Pour retenir l'eau, on recommande d'ajouter quelques grains de chlorure de calcium. Lorsque tout est dissous ou tout au moins bien désagrégé, on laisse refroidir; on filtre, après dépôt suffisant de l'asphalte insoluble, dans un grand verre à réaction; on additionne la liqueur de 20 cc. de solution de bromite de mercure (5 gr. dans 250 cc. d'éther) et on laisse reposer pendant une nuit. Le peu de dépôt qui se forme est filtré, lavé à l'éther et dissous sur le filtre avec du benzol chaud. S'il s'était séparé du bromure de mercure, il reste insoluble. Après évaporation du dissolvant, on obtient la combinaison double de bromite de mercure sous forme d'une masse noire ou brun foncé, dure. Pour en vérifier l'identité on la recueille dans une capsule en porcelaine avec quelques cc. d' AzO^3H fumant, puis, après que la réaction, d'abord vive, a cessé, on chasse AzO^3H au bain-marie; le résidu est repris par l'eau, et, dans la solution aqueuse, on recherche SO^2H^2 , Br et Hg. La formation de cette combinaison double est due à l'existence dans les asphaltes de composés sulfurés qui donnent lieu à la formation d'un produit d'addition. On peut identifier jusque 10 p.100 de brai minéral, mais la sensibilité à 20 p.100 serait suffisante, car le mélange à plus faible proportion est sans intérêt.

Lorsqu'il y a beaucoup de brai minéral, on peut éviter la séparation des acides gras; on peut extraire directement par l'éther.

Les brais de goudron de houille se comportent comme les brais d'huile minérale,

Le procédé est applicable à l'essai des papiers de couverture du commerce, imprégnés avec des résidus de distillation des graisses ou d'huiles minérales. On reconnaît dans ces produits l'absence de goudron de houille par épuisement au benzol; le papier ainsi débarrassé du bitume contient, dans le cas où il y aurait du goudron, une quantité notable de corps analogue à du charbon finement divisé.

E. S.

Les matières grasses entrant dans l'alimentation des vaches ne se retrouvent pas dans le lait. —

M. M. MONNIER (*Journal de pharmacie d'Anvers* du 15 mars 1911). — Certains producteurs de lait, accusés d'avoir introduit frauduleusement dans leur lait des matières grasses étrangères, ont prétendu que ces matières grasses provenaient des substances employées dans l'alimentation des vaches et passaient dans le lait avec les caractères qui leur sont propres.

L'auteur a entrepris des expériences ayant pour but de vérifier l'exactitude de cette assertion, expériences consistant à nourrir des vaches pendant plusieurs semaines avec des tourteaux de coco et des tourteaux de lin et à soumettre à l'analyse le lait prélevé avec toutes les garanties d'authenticité nécessaires.

De l'ensemble de ses expériences, l'auteur conclut que, si les corps gras étrangers, surtout le beurre de coco et l'huile de lin contenus dans les tourteaux, passent dans le lait par voie d'assimilation biologique, ils ne s'y trouvent pas avec les caractères qui leur sont propres. Ces matières grasses subissent dans l'organisme de l'animal un travail physiologique qui les transforme sans qu'il soit possible d'y retrouver les caractères qui les distinguent des autres corps gras.

L'auteur conclut que, si un beurre ou un lait présente nettement les caractères microscopique et microcristallographique du beurre de coco ou de l'huile de lin, cela tient à ce que le beurre ou le lait ont été additionnés de beurre de coco ou d'huile de lin.

Dosage de la santonine dans les tablettes au chocolat. — M. HENRARD (*Annales de pharmacie de Louvain* de janvier 1911). — Le dosage de la santonine dans les tablettes au chocolat présente des difficultés parce qu'elle est soluble dans le beurre de cacao et qu'on ne la sépare pas aisément de cette matière grasse.

L'auteur propose le procédé suivant, consistant à transformer la santonine en santoninate de soude, à précipiter ensuite l'acide santoninique, qui est très peu soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool, très soluble dans le chloroforme.

On prend plusieurs tablettes, qu'on pulvérise et qu'on traite dans un ballon par 150 cc. d'un mélange d'éther et de chloro-

forme (4 parties de chloroforme et 6 parties d'éther); on agite; au bout d'une heure, on décante sur un filtre sec; on ajoute sur le dépôt 50 gr. du mélange éther-chloroforme; on agite; on verse le contenu du ballon sur le filtre; on lave le ballon plusieurs fois avec 10 gr. du mélange éther-chloroforme; on verse chaque fois ce liquide sur le filtre; le filtratum est soumis à la distillation; on ajoute au résidu butyreux 20 cc. d'une solution de soude à 10 p. 100 et 5 cc. d'alcool à 94°; on chauffe au bain-marie bouillant jusqu'à saponification complète; on dissout le savon formé dans 100 cc. d'eau chaude, et l'on ajoute ensuite 50 cc. d'une solution de chlorure de sodium à 25 p. 100; on continue à chauffer jusqu'à séparation du savon; après refroidissement, on filtre; on recueille le savon, qu'on malaxe avec de l'eau salée et qu'on exprime chaque fois; les liquides réunis sont additionnés d'HCl dilué jusqu'à réaction franchement acide; on évapore à siccité au bain-marie; on reprend le résidu par 50 gr. du mélange éther-chloroforme; on filtre; on lave le résidu avec de nouvelles portions du mélange éther-chloroforme; on évapore; on reprend deux fois le résidu par 5 cc. d'alcool; on évapore le liquide alcoolique au bain-marie bouillant; on dessèche dans un exsiccateur en présence de l'acide sulfurique, et l'on pèse; le poids du résidu, multiplié par le coefficient 0,872 donne la teneur en santonine des tablettes mises en œuvre.

Ce procédé a donné des résultats exacts avec des tablettes contenant un poids connu de santonine.

Variations de la teneur de plusieurs plantes médicinales en principes actifs. — M. J. BURMANN (*Journal suisse de pharmacie*, 1911, p. 6). — Les années 1909 et 1910 ayant été pluvieuses, humides et froides, l'auteur a recherché si plusieurs plantes (aconit, belladone, colchique, digitale, seigle ergoté), récoltées pendant ces années contenaient autant de principes actifs que dans les années normales. Le tableau suivant indique le résultat des essais qu'il a effectués sur des plantes récoltées dans les mêmes endroits et au même degré de maturité.

	Principe dosé	1907	1908	1909	1910
Aconit.	Aconitine	0,104 p. 100	0,100 p. 100	0,012 p. 100	0,054 p. 100
Belladone	Atropine	0,094 —	0,082 —	0,045 —	0,046 —
Colchique (semences).	Colchicine	0,193 —	0,169 —	0,144 —	0,118 —
Digitale pourprée.	Digitaline	0,078 —	0,053 —	0,043 —	0,037 —
Seigle ergoté	Corнатine	0,29 —	0,26 —	0,25 —	0,22 —

L'auteur attribue la diminution des principes actifs, non à l'humidité elle-même, mais à l'abaissement de la température et à la diminution de l'intensité lumineuse qui sont la conséquence de la pluie.

Essai du camphre. — M. W. LENZ (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 454). — Le point de fusion serait, d'après l'auteur, un critérium très important pour apprécier la pureté du camphre. La rotation optique est de moindre valeur à ce point de vue, les impuretés que contient le camphre contribuant ordinairement à augmenter le pouvoir rotatoire; l'essai polarimétrique permet toutefois de savoir si l'on se trouve en présence du camphre naturel. Un bon moyen de reconnaître la pureté du camphre consiste dans l'analyse du résidu de la volatilisation, mais il demande trop de temps. On ne peut guère recommander la transformation en oxyme; bien que l'auteur ait perfectionné cette méthode au point d'obtenir un rendement correspondant à 93 p.100 du rendement théorique, il considère cet écart comme étant encore trop important. La coloration rouge que donne le camphre avec la vanilline HCl peut assurément servir à caractériser le camphre naturel, mais cette réaction a moins de valeur que l'emploi de HCl pur à 38 p.100. La quantité du résidu insoluble obtenu dans 40 parties de cet acide concentré est un bon indicateur de la pureté du camphre. En général, on peut dire qu'une seule réaction est insuffisante pour donner des indications précises et que c'est seulement par l'ensemble de plusieurs réactions qu'on peut être édifié sur la valeur réelle d'un échantillon de camphre déterminé.

A. B.

Teneur en eau et en cendres de quelques extraits.
— MM. K. C. ALLEN et Th. BREWIS (*Pharmaceutical Journal*, 1911, II, p. 172).

	Eau à 100-105°	Cendres
Aloès des Barbades	6,74 p.100	4,63 p.100
Belladone (a'coolique)	23,7 —	3,01 —
Cascara sagrada	13,32 —	5,54 —
Colchique	33,1 —	8,59 —
Coloquinte	14,81 —	4,97 —
Ergot de seigle	22,5 —	14,55 —
Fève de Calabar	9,51 —	1,27 —
Gentiane	27,1 —	4,22 —
Jalap	25,58 —	4,83 —
Jusquiame	25,89 —	17,57 —
Noix vomique	22,13 —	2,69 —
Opium	22,16 —	3,6 —
Ratanhia	10,34 —	3,29 —
Réglisse	33,54 —	6,35 —
Rhubarbe	13,64 —	5,78 —
Stramoine	22,13 —	8,93 —
Strophantus	4,89 —	0,08 —

A. D.

on complète le volume de 150 cc., et l'on filtre sur du noir animal.

Si l'urine est albumineuse, on en prend 150 cc., qu'on additionne de 2 gr. de chlorure de sodium ; on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ; on chauffe au bain-marie pendant 1/2 heure ; après refroidissement, on complète 150 cc., et l'on filtre sur du noir animal.

Détermination de la valeur de la racine et du suc de réglisse. — Mlle ELLA ERIKSON (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 210). — Le goût sucré caractéristique de la racine et du suc de réglisse est dû à trois corps sucrés : d'abord la glycyrrhizine, puis le saccharose et enfin le glucose. Pour apprécier la drogue, le dosage de la glycyrrhizine tient donc le premier rang ; pourtant les quantités des deux autres substances sucrées sont assez importantes pour qu'on soit obligé de les prendre aussi en considération.

Pour le dosage des substances sucrées, l'auteur conseille d'opérer de la manière suivante :

1° On détermine d'abord le glucose à l'aide de la liqueur de Fehling à froid en laissant en contact pendant 15 heures ;

2° On filtre, afin de séparer l'oxyde cuivreux précipité ; on chauffe le filtratum pendant quelques instants, et l'on dose le saccharose ;

3° On filtre de nouveau, et, dans le filtratum, on détermine, après une ébullition prolongée de la liqueur de Fehling, l'acide glycuronique résultant du dédoublement de la glycyrrhizine. On prépare la substance à analyser soit en traitant par percolation la poudre de réglisse, soit en dissolvant le suc.

D'après l'auteur, les quantités de substances sucrées sont très variables dans la réglisse et surtout dans le suc. Elles oscillent entre 6,49 et 8,15 p.100 dans la racine, et entre 9,85 et 23,9 p.100 dans le suc.

Il semble que la glycyrrhizine subit des transformations au cours de la préparation du suc.

A. B.

Dosage de l'acide urique dans l'urine, le sang, etc.

— M le Dr AUFRECHT (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1911, p. 62). — L'auteur prend, dans une capsule de porcelaine, 25 cc. d'urine, qu'il chauffe au bain-marie et qu'il réduit à un volume de 5 cc. environ ; l'urine ainsi concentrée est introduite dans un tube à centrifugation à fond arrondi et pourvu de deux traits ; on ajoute de l'eau jusqu'au trait inférieur et une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'au trait supérieur ; on centrifuge pendant 3 à 5 minutes, suivant la vitesse de l'appareil ; on décante le liquide limpide qui surnage le dépôt amorphe, jaune-

brunâtre ; on verse sur ce dépôt 5 cc. d'une solution de sulfate d'ammoniaque, et l'on centrifuge de nouveau ; pour avoir un dépôt dépourvu de chlore, on répète encore une fois le lavage. Le sédiment est constitué par de l'urate d'ammoniaque ; on le mélange avec 10 cc. d'une solution de carbonate de soude à 1 p. 100 ; on ajoute au mélange 5 cc. de SO_3H^2 ; on chauffe jusqu'à ébullition, et l'on titre rapidement avec une solution de permanganate de potasse, qu'on ajoute jusqu'à coloration violette. Chaque cc. de solution de permanganate correspond à 0 gr. 70 d'acide urique.

Si l'urine contient de l'albumine, on doit préalablement l'en débarrasser en la faisant bouillir après addition d'acide acétique.

On procède de même pour le dosage de l'acide urique dans le sang ou dans les autres liquides de l'organisme.

Essence d'anis ancienne. — M. A. KNAPP (*Südd. Apotheker-Zeit.*, 1911, p. 109). — Lorsque l'essence d'anis est très ancienne, son poids spécifique varie et devient plus fort ; de plus, son pouvoir rotatoire se modifie ; elle devient lentement dextrogyre de lévogyre qu'elle était ; les points de fusion et de cristallisation diminuent, tandis que la solubilité dans l'alcool fort et dilué augmente ; il y a diminution de la quantité volatilisable lorsque l'essence est chauffée à 100 degrés au bain-marie ou à l'étuve.

L'échantillon analysé par l'auteur, et qui était un produit datant de 23 ans, ne contenait plus ni aldéhyde, ni acide anisique ; il estime qu'on doit attribuer ces changements à la transformation de l'anéthol en isoanéthol ou dianéthol liquide ($\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}$)².

A. B.

Précipitation de l'alumine. — M. W. E. TAYLOR (*Pharmaceutical Journal*, 1911, I, p. 672). — L'addition d'ammoniaque à la solution bouillante d'alumine donne un précipité gélatineux, difficile à laver ; on obvie à cet inconvénient en faisant la précipitation à 66° : on obtient un précipité grenu, de filtration facile.

A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décoloration des huiles d'olive en Italie. — Il résulte d'une communication faite par le Consulat de France à Florence au ministère des affaires étrangères et publiée dans les *Annales des falsifications* de juillet 1911, qu'en Italie le consommateur manifeste de

plus en plus sa préférence pour les huiles d'olive limpides et de couleur légèrement ambrée, sans qu'on ait réussi à lui faire comprendre que les huiles naturelles ont une couleur jaune d'or et qu'on est obligé de les soumettre à des manipulations chimiques pour les rendre presque incolores. Les producteurs se sont donc efforcés de satisfaire au goût du consommateur, tout en s'appliquant à rester dans la limite de la légalité. Généralement, le procédé auquel est soumise l'huile consiste en un traitement par l'acide citrique ou l'acide tannique; c'est ce dernier qui est le plus employé; pour les huiles très colorées, on en ajoute 5 p. 100; pour celles de moyenne coloration, 3 p. 100; pour les moins colorées, 1 à 2 p. 100.

Si l'on doit traiter 100 kilos d'huile, on fait dissoudre à froid l'acide tannique dans 25 litres d'eau potable ou de pluie; on mélange en agitant vivement pendant 15 minutes; on laisse reposer pendant une demi-heure; on verse le mélange dans un autre récipient, et, 3 heures après, on le transvase dans le premier; 3 jours après, on peut decanter.

On peut encore obtenir une bonne décoloration en faisant tomber l'huile, finement pulvérisée en pluie, d'une hauteur de 6 mètres, dans un récipient rempli aux deux tiers d'eau potable; de ce récipient, l'eau s'écoule dans un réservoir où elle est recueillie. Ce procédé donne un bon résultat si l'on opère en plein air et sous l'action des rayons solaires.

Concours pour la découverte d'une méthode de dosage de la quinine dans le quinquina. — Le *Preanger Kinabond* de Bandoeng (Java, Indes néerlandaises) offre un prix de 500 florins à l'auteur de la meilleure méthode de dosage de la quinine dans l'écorce de quinquina.

Les résultats obtenus par la méthode indiquée doivent se rapprocher autant que possible de la teneur réelle en quinine, et la précision du procédé doit être telle que des essais analogues, pratiqués sur un même échantillon, ne peuvent donner des écarts dépassant 0,2 p. 100 (soit deux dixièmes). La durée et les frais d'exécution seront également pris en considération. Le mode opératoire est exigé dans ses moindres détails.

Les mémoires, rédigés en français, allemand, anglais ou néerlandais, doivent être adressés, dans le délai d'un an, au secrétaire du *Preanger Kinabond*, Bandoeng (Indes).

Ils doivent être écrits par une personne autre que l'auteur et porter une épigraphe. Une lettre cachetée à la cire portant la même épigraphe que le mémoire sera jointe; elle renfermera le nom et l'adresse de l'auteur.

Le nom du lauréat sera proclamé et la publication du mémoire se fera éventuellement par le Comité.

Une Commission, composée de MM. les professeurs Van Rombourg et Schovil, d'Utrecht, et du Directeur de culture du quinquina à Java, examinera les travaux envoyés.

Arrêté désignant les laboratoires agréés pour l'analyse des échantillons d'engrais. — Le *Journal officiel* du 10 septembre 1911 publie un arrêté du ministre de l'Agriculture en date du 7 septembre 1911 désignant les laboratoires agréés pour l'analyse des échantillons d'engrais prélevés en vue de la répression des fraudes :

Station agronomique de la Somme à Amiens : Somme, Oise.

Station agronomique d'Arras : Pas-de-Calais.

Station agronomique d'Auxerre : Loiret, Nièvre, Yonne.

Laboratoire municipal de Beaune : Ain, Côte-d'Or (arrondissement de Beaune).

Laboratoire départemental annexé à l'Institut agronomique de Franche-Comté à Besançon : Doubs, Jura, territoire de Belfort.

Station agronomique et œnologique de Loir-et-Cher à Blois : Loir-et-Cher.

Station agronomique de Bordeaux : Charente, Gironde, Dordogne, Lot-et-Garonne, Landes, Basses-Pyrénées, Charente-Inférieure (arrondissement de la Rochelle).

Station pomologique de Caen : Calvados, Manche.

Station agronomique départementale, agricole et viticole de Châlons-sur-Marne : Ardennes, Marne.

Station agronomique de Chartres : Eure-et-Loir, Orne.

Laboratoire municipal de Châteauroux : Allier (arrondissement de Montluçon), Cher, Creuse, Indre.

Laboratoire municipal de Clermont-Ferrand : Cantal, Corrèze, Puy-de-Dôme.

Station agronomique de Saône-et-Loire à Cluny : Saône-et-Loire.

Laboratoire agricole de la Meuse à Commercy : Meuse.

Laboratoire de l'Institut œnologique de Bourgogne à Dijon : Côte-d'Or (moins l'arrondissement de Beaune), Haute-Saône, Haute-Marne, Aube.

Laboratoire municipal de Grenoble : Hautes-Alpes, Isère.

Station agronomique de l'Aisne à Laon : Aisne.

Laboratoire municipal de Lézignan : Aude, Pyrénées-Orientales.

Station agronomique de Lille : Nord.

Laboratoire municipal de Lyon : Drôme, Rhône, Savoie, Haute-Savoie.

Laboratoire municipal du Mans : Sarthe.

Station agronomique des Bouches-du-Rhône à Marseille : Bouches-du-Rhône, Corse, Vaucluse.

Station agronomique et laboratoire départemental de Seine-et-Marne à Melun : Seine-et-Marne.

Station œnologique de Montpellier : Hérault, Tarn.

Station agronomique de Nancy : Meurthe-et-Moselle, Vosges.

Station agronomique de Nantes : Loire-inférieure, Maine-et-Loire, Morbihan, Vendée.

Laboratoire municipal de Nice : Alpes-maritimes.

Laboratoire municipal de Nîmes : Ardèche, Gard.

Station agronomique de l'Est, 34, rue de Lille, à Paris : Seine.

Laboratoire départemental d'analyses agricoles de la Vienne à Poitiers : Deux-Sèvres, Vienne, Haute-Vienne.

Station agronomique et laboratoire départemental du Finistère à Quimper : Finistère.

Laboratoire municipal de Rennes : Côtes-du-Nord, Ile-et-Vilaine, Mayenne.

Laboratoire municipal de Rodez : Aveyron, Lot, Lozère.

Station agronomique de la Seine-inférieure à Rouen, Eure, Seine-Inférieure.

Laboratoire municipal de Saintes : Charente-inférieure (moins l'arrondissement de la Rochelle)

Laboratoire municipal de Saint-Etienne : Allier (moins l'arrondissement de Montluçon), Loire, Haute-Loire.

Laboratoire municipal de Toulon : Basses-Alpes, Var.

Laboratoire municipal de Toulouse : Ariège, Haute-Garonne, Gers, Hautes-Pyrénées, Tarn-et-Garonne.

Laboratoire départemental d'analyses agricoles d'Indre-et-Loire à Tours : Indre-et-Loire.

Station agronomique de Seine-et-Oise à Versailles : Seine-et-Oise.

Art. 2. — Les frais d'analyse seront payés aux laboratoires susvisés qui ne sont pas agréés en même temps pour l'analyse des denrées alimentaires à raison de 10 fr. par échantillon d'engrais soumis à leur examen pendant l'année 1911.

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, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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^e.

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^e.

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

A VENDRE d'occasion pour cause de double emploi : 1^o un four de Fourguignon et Leclerc pour crousets de 130 millim. avec trépied et chalumeau ; 2^o un four à coupeller de Perrot ; 3^o un saccharimètre Laurent, grand modèle, avec brûleurs à 2 becs et 5 tubes (2 de 0 m. 20, 1 de 0 m. 30, 1 de 0 m. 40 et 1 de 0 m. 50) ; 4^o une balance de Curie pesant 500 gr. — S'adresser à M. Barbier, 8, place de la Bourse, à Marseille.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. FARNÉOUD ET C^{ie}.

de 5p.100 d'HCl ; le résidu insoluble dans HCl est soumis au même traitement que ci-dessus. La désagrégation est alors complète, et l'on obtient finalement :

1° Une solution chlorhydrique A, contenant les terres rares, avec TiO^2 , ZrO^2 , Fe, etc ;

2° Un résidu insoluble B, qui ne contient plus que TiO^2 et ZrO^2 avec des traces de silice et de chaux ;

3° Une solution alcaline C, contenant Al^2O^3 , SiO^2 et tout l'acide phosphorique du minerai.

B et C sont analysés par les procédés ordinaires ; je ne m'occuperai que de la solution A, pour laquelle j'ai adopté une marche un peu différente des méthodes habituelles.

Cette solution (débarrassée au besoin de Pb, Cu, etc., si le minerai contenait des sulfures métalliques), est étendue jusqu'à ce qu'elle contienne *exactement* 4p.100 d'HCl, puis traitée à chaud par l'acide oxalique en cristaux, à raison de 4 gr. par 100 cc. de liqueur, et abandonnée au repos pendant deux jours ; on a ainsi une liqueur contenant TiO^2 , ZrO^2 , Fe, etc., qui est analysée par les méthodes usuelles, et des oxalates de terres rares, qui, après lavage à l'eau oxalique, sont séchés, puis grillés dans un large têt *au-dessous* de 500°.

Les oxydes obtenus sont repris par AzO^3H concentré, qui les dissout aisément à chaud ; si le liquide reste trouble, on l'éclaircit facilement par addition d'un peu d'eau oxygénée pure (perhydrol de Merck amené à 10 vol. d'oxygène).

La liqueur limpide est évaporée à siccité dans une étuve à 130° jusqu'à disparition de vapeurs acides ; le résidu est redissous dans 150 cc. d'eau pure, et l'on sépare le thorium par la méthode de Wyruboff et Verneuil par double précipitation (1) à l'eau oxygénée. Comme l'eau oxygénée ordinaire contient presque toujours de l'acide phosphorique qu'entraînerait le thorium, il faut employer de l'eau oxygénée pure, avec addition d'un peu de nitrate d'ammoniaque, nécessaire surtout dans la seconde précipitation, car le peroxyde de thorium forme aisément des solutions colloïdales et n'est bien précipité par l'eau oxygénée qu'en présence de sels minéraux.

Le thorium étant séparé, le filtratum est amené à 500 cc. dans un ballon jaugé. L'ensemble des terres rares est précipité par l'ammoniaque dans 100 cc. (0gr.5 de minerai) et pesé ; sur 100 cc., on dose le cérium volumétriquement par la méthode de Job au bioxyde de plomb (2), et les terres yttriques sont dosées

(1) *Comptes rendus*, t. 126, 1898, p. 340.

(2) *Comptes rendus*, t. 128, 1899, p. 401.

en bloc sur le reste de la liqueur par la méthode classique des sulfates doubles potassiques ; on obtient finalement, par différence, les oxydes de lanthane et des deux didymes.

J'indiquerai, pour terminer, les conditions pratiques dans lesquelles doit être appliquée la méthode de Job à la solution nitrique des terres cériques et yttriques obtenue ci-dessus, avec nitrate d'ammoniaque en excès, qui n'apporte aucun trouble dans la méthode.

Cette solution est évaporée presque à siccité dans un becher sur bain-marie, additionnée de 10 cc. d' AzO^3H et de 2 gr. de PbO^2 destiné à transformer tout le cérium en CeO^2 ; on laisse digérer à froid pendant une heure en agitant de temps en temps ; on traite de même un poids connu de nitrate ammoniaco-cérique contenant autant que possible la même quantité de cérium que l'essai ; les deux liqueurs sont filtrées sur amiante dans des fioles coniques, en se servant d' AzO^3H pur comme liquide de lavage ; l'essentiel est de ne pas laisser passer *la moindre trace* de PbO^2 dans les filtrats ; le mieux, pour y arriver, est d'employer un tube de Blair avec une épaisseur de 3 centim. d'amiante en bouillie fine ; on verse dans chaque fiole de l'eau oxygénée très étendue (à 0 vol.5 d'oxygène environ) jusqu'à décoloration exacte de la teinte jaune due à CeO^2 ; le point précis, correspondant à la transformation exacte de CeO^2 en Ce^2O^3 , s'obtient en comparant la teinte du liquide des fioles à celle d'un même volume d'eau pure contenu dans une fiole identique. La comparaison des volumes d'eau oxygénée employés dans l'essai et le titre donne dans ces conditions le cérium de l'essai avec beaucoup d'exactitude.

La marche précédente, appliquée à un sable monazité enrichi provenant de Madagascar, m'a donné les résultats suivants :

Oxyde de thorium (ThO^2) . . .	5,5 p.100
— de cérium (CeO^2) . . .	22,6 —
— de lanthane, didymes . . .	25,0 —
Terres yttriques	0,8 —
Zircone (ZrO^2)	1,6 —
Oxyde de fer (Fe^2O^3)	3,7 —
Alumine (Al^2O^3)	0,8 —
Manganèse	traces
Magnésie (MgO)	0,4 p.100
Chaux (CaO)	0,5 —
Acide phosphorique (P^2O^5) . . .	23,5 —
Silice (SiO^2)	8,8 —
Acide titanique (TiO^2)	6,7 —
Perte au feu	0,4 —

Sur une réaction de la spartéine,

Par M. A. JORISSEN,
Professeur à l'Université de Liège.

Au cours de recherches effectuées à la suite d'accidents signalés en Belgique et attribués à la dispensation d'un sel d'alcaloïde très actif, qu'on aurait confondu avec le sulfate de spartéine, j'ai eu l'occasion de constater que la spartéine se caractérise par une réaction sensible, qui permet de la distinguer de la plupart des autres alcaloïdes.

Le Codex de 1908 spécifie que, si l'on projette un fragment de sulfate de spartéine dans du sulfure d'ammonium sulfuré, il se développe bientôt une coloration rouge-orangé persistante.

Cette réaction avait été appliquée déjà par Soldaini (1) dans une étude sur les alcaloïdes retirés du *Lupinus albus*; en réalité, elle n'est pas très sensible. L'essai donne des résultats plus satisfaisants si l'on opère de la manière suivante : déposer, sur une bandelette de papier à filtrer, 0gr.01 de sulfate de spartéine; humecter les cristaux au moyen d'une goutte de sulfure ammonique jaune et dessécher à la température ordinaire; à mesure que l'évaporation s'effectue, apparaît sur le papier une tache brun-kermès. Il semble donc que la coloration se manifeste surtout en l'absence de l'eau, et le soufre existant en excès dans le polysulfure paraît exercer une action spéciale sur la spartéine, car, si l'on évapore au bain-marie une solution éthérée de cette base, préalablement additionnée de soufre, le résidu est coloré en rouge-brunâtre.

Dans ces conditions, l'essai donne des résultats moins nets que lorsqu'on fait usage du sulfure ammonique jaune, mais il n'en est pas de même lorsqu'on opère comme suit : on dissout, dans le moins d'eau possible, quelques centigr. de sulfate de spartéine, puis on ajoute un léger excès d'hydrate sodique; on agite le liquide trouble avec environ 10 cc. d'éther, et, lorsque le dissolvant s'est entièrement séparé, on décante soigneusement la solution éthérée de spartéine, qu'on introduit dans un tube à essais bien sec. Il importe d'éviter que de l'eau se mélange à l'éther lors de la décantation. On additionne alors cette solution éthérée de 0gr.01 à 0gr.02 de soufre sec, et l'on agite fortement pendant une minute; on fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique, qui provoque bientôt l'apparition d'un volu-

(1) *Archiv. der Pharmacie*, 1903, p. 327 et 343.

mineux précipité rouge vif (polysulfure de spartéine ?), qu'une addition d'eau fait disparaître; 0gr.01 de sulfate de spartéine suffit pour que le précipité rouge vif apparaisse très nettement. Ni les autres alcaloïdes fixes ou volatils, ni la pyridine ne se comportent comme la spartéine dans les conditions indiquées.

Cependant, avec laconiine, il se produit, lors du traitement par l'acide sulfhydrique, un trouble jaune-orangé; avec l'atropine, on obtient un précipité jaune.

La réaction n'en mérite pas moins, à mon avis, d'être indiquée dans les Pharmacopées pour la diagnose du sulfate de spartéine, en même temps que les essais déjà prescrits, et il est important de spécifier que ce composé ne se comporte pas comme l'atropine lorsqu'on le soumet au traitement décrit par Vitali (action successive d'AzO³H fumant et d'une solution alcoolique d'hydrate potassique).

Il n'est guère probable que le sulfate de spartéine puisse être confondu avec le sulfate de coniine, car, outre que ce dernier sel n'est pas employé comme médicament, il cristallise difficilement, est hygroscopique et ne répondrait pas aux exigences des Pharmacopées pour ce qui concerne la teneur en eau, le point de fusion, etc.

Dosage du phosphore dans le vin,

PAR M. JEAN DORMANE,

Docteur ès sciences agronomiques de l'Institut de Moscou (1).

Le dosage du phosphore dans le vin, comme en général dans les substances organiques, est une opération excessivement délicate, qui exige beaucoup de précautions. La majorité des manuels de vinification et des guides d'analyse recommandent d'effectuer ce dosage en opérant sur les cendres, qu'on obtient ordinairement par une calcination à l'air libre de l'extrait sec du vin. Comme l'a indiqué Berthelot, l'incinération simple ne fournit pas et ne saurait fournir, en général, des dosages exacts du phosphore. En effet, la combustion n'a pas toujours lieu, du commencement jusqu'à la fin, en présence d'un excès d'oxygène; d'autre part, elle peut n'être pas totale; enfin, la température peut n'avoir pas été suffisamment élevée et la proportion d'alcali peut n'avoir pas été suffisante pour transformer en phosphate la totalité du phosphore. Si la température n'est pas assez élevée,

(1) Travail effectué au laboratoire de la Station œnologique de Beaune.

le phosphore peut s'échapper en partie sous la forme de composés volatils préexistant dans la matière ou susceptibles de se former par la décomposition des principes immédiats. Si l'oxygène fait défaut, à une température plus haute, le phosphore peut s'échapper en partie à l'état d'élément libre, ou bien encore à l'état d'acide phosphorique anhydre ou hydraté (en raison de la formation simultanée de l'eau, dans la combustion des composés organiques). « Les acides phosphorique et sulfurique formés pendant la calcination, dit Berthelot, seront susceptibles, soit d'être volatilisés, soit d'être réduits par le carbone et l'hydrogène, soit enfin de réagir à chaud, chacun sur les sels formés par l'autre, l'acide sulfurique déplaçant une partie de l'acide phosphorique dans les sulfates ».

Quelques auteurs proposent d'autres procédés pour déterminer le phosphore dans les substances organiques, parmi lesquels on peut citer celui qui consiste à décomposer les matières organiques par voie humide, à l'aide d' AzO^3H .

Il nous semble que ce procédé avec AzO^3H est susceptible d'occasionner des pertes en phosphore.

M. Ventre, dans son livre *Le phosphore dans le raisin et le vin*, constate deux formes principales du phosphore organique dans le vin : l'acide glycérophosphorique et l'acide diéthylphosphorique ; or, en supposant même que ces derniers corps existent à l'état libre, ils doivent être décomposés par AzO^3H ; l'acide phosphorique est mis en liberté, et, à cause de l'insuffisance des bases dans le vin, il peut se perdre facilement ; mais l'acide glycérophosphorique libre n'est pas connu ; ce sont les sels de cet acide qui existent dans le vin ; lorsqu'on cherche à isoler l'acide de ces sels par un acide minéral, on obtient d'abord, comme l'ont montré MM. Imbert et Astruc, un sel acide, qui se décompose très facilement en phosphate acide et en glycérine. La totalité ou une partie de ces phosphates peut être réduite par le charbon formé aux premiers moments de la calcination et donner du phosphore, qui brûle et s'élimine sous la forme d'anhydride phosphorique.

Cette disparition des phosphates acides sous l'influence du charbon formé est démontrée par les expériences de MM. Fleurent et Levi (1) qui, après avoir additionné du phosphate monocalcique de proportions variables de charbon de sucre et après avoir calciné ces mélanges, ont constaté une perte moyenne en P^2O^5 de 22,2 p. 100.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 125.

La calcination simple, comme l'emploi d' AzO^3H , cause donc des pertes inévitables, et ni l'une ni l'autre méthode ne donne aucune sécurité parfaite.

C'est pour cette raison que nous avons employé, sur le conseil de M. Mathieu, directeur de la Station œnologique de Beaune, les méthodes de Berthelot pour le dosage du phosphore dans les vins.

Avant de décrire le mode opératoire que nous avons adopté et d'indiquer les résultats obtenus, je me permets de rappeler d'une façon très rapide la nature de l'étude de Berthelot sur le phosphore dans la terre, le terreau et les plantes (Berthelot, *Chimie végétale et agricole*, tome 4).

Le phosphore peut exister dans les produits agricoles :

1° Sous la forme de phosphates précipitables à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ;

2° Sous la forme de composés éthers, comparables aux phosphoglycérates et à l'acide glucosophosphorique. Ces composés sont scindables par hydratation sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis étendus, en régénérant le phosphore à l'état d'acide phosphorique ;

3° Sous la forme de composés minéraux, de l'ordre des phosphites et hypophosphites, transformables en phosphates par voie humide et à chaud ;

4° Sous la forme de composés organiques, de l'ordre de l'oxyde triéthylphosphine, des combinaisons phénylphosphorées, de l'acide cérébrique, etc. Ces composés sont très difficilement transformables par les oxydants en acide phosphorique, lorsqu'on se borne à la voie humide.

Quant au dosage des diverses formes du phosphore, Berthelot donne les principes suivants :

1° Pour doser le phosphore total, on doit recourir à une méthode plus exacte et plus rigoureuse, qui consiste à oxyder la matière par un courant d'air, vers le rouge, en faisant passer les vapeurs sur une longue colonne d'un carbonate alcalin, également chauffée, et à terminer la combustion par l'oxygène pur, de façon à ramener tout le phosphore, même celui des matières volatilisées, à l'état d'acide phosphorique. « Le principe de cette « méthode, dit Berthelot (tome 4, page 20), est, à notre avis, le « seul qui puisse conduire à des résultats certains. Les résul- « tats que fournit l'oxydation par l'acide azotique sont impar- « faits ; on n'obtient ainsi que rarement des nombres exacts, les « résultats obtenus répondant le plus souvent à une oxydation « incomplète, même après un grand nombre d'heures d'ébul- « lition. »

2° L'acide phosphorique des phosphates préexistant peut être dosé séparément en traitant la matière à froid par un acide étendu, non susceptible d'exercer une action oxydante ou décomposante sur les éthers; puis on précipite l'acide phosphorique dans la liqueur par les moyens ordinaires.

3° Le dosage de l'acide phosphorique conjugué ou éthéré est plus délicat; on l'effectue en faisant bouillir pendant quelque temps la matière, soit avec un acide non oxydant, soit avec une solution de potasse concentrée; on dose alors l'acide phosphorique dans les liqueurs. On obtient ainsi la somme de l'acide préexistant et de l'acide conjugué. En retranchant le poids du premier, déterminé séparément, on obtient le second.

4° Cette somme étant retranchée à son tour du phosphore total, on obtient le poids du phosphore engagé dans des combinaisons organiques ou minérales spéciales.

En prenant pour guide toutes ces données, nous avons déterminé dans les divers échantillons du vin le phosphore total, les phosphates et le phosphore éthéré; dans tous les cas, nous avons opéré sur l'extrait sec du vin obtenu au bain-marie de 200 cc. de vin pour le premier cas et de 100 cc. pour les autres. En ce qui concerne la détermination du phosphore total, nous avons commencé par arroser l'extrait sec avec de la chaux caustique en suspension dans l'eau et en portant la capsule au bain de sable où l'extrait, préalablement broyé avec soin, commence à se carboniser peu à peu. Comme l'ont expliqué MM. Fleurent et Lévi, le charbon formé peut réduire les phosphates acides en phosphore, qui brûle et s'élimine à l'état d'anhydride phosphorique, et c'est afin d'annihiler cette action du charbon qu'ils conseillent de transformer les phosphates acides en phosphates neutres par addition de chaux caustique. La carbonisation terminée, la matière est pulvérisée et introduite dans une nacelle de platine qu'on place dans un long tube de porcelaine émaillée. Derrière la nacelle de platine, nous avons mis une longue colonne de carbonate de potasse dans le même tube de porcelaine; une des extrémités (opposée à la nacelle) du tube a été mise en communication avec une trompe (cette dernière peut être remplacée par un gazomètre), de façon à obtenir un courant d'air. Nous avons exécuté la calcination au moyen d'une grille à combustion.

L'expérience nous a montré que l'opération se fait mieux et que les résultats sont plus parfaits lorsque la trompe fonctionne lentement au début; puis la trompe doit être plus active; 2 à 3 heures sont suffisantes pour effectuer la calcination.

On fait dissoudre ensuite les cendres et l'alcali dans HCl dilué, et l'on précipite les phosphates par la liqueur ammoniacomagnésienne. En même temps, nous nous sommes servi du procédé avec AzO^3H pour le dosage du phosphore total ; les phosphates préexistants ont été déterminés directement sur l'extrait sec de 100 cc. de vin, en le traitant à froid par HCl dilué au centième et en précipitant l'acide phosphorique dans le filtratum obtenu.

Le même procédé a été suivi pour le dosage du phosphore éthéré, avec cette différence que nous avons employé dans ce cas HCl plus fort, en faisant bouillir le mélange pendant une heure et demie ou deux heures environ. Quant à la précipitation des phosphates, l'expérience nous a montré que la différence entre les résultats obtenus par la précipitation simple à l'aide d'un liquide ammoniacomagnésien et par la précipitation double (à l'aide d'un molybdate d'ammoniaque d'abord et de liqueur ammoniacomagnésienne ensuite) est presque inappréciable ; la précipitation simple est, par conséquent, préférable, car elle est moins compliquée et exige moins de temps.

Nous avons analysé trois échantillons de vin de Bourgogne que M. Mathieu a mis à notre disposition :

1. Vin blanc de Bligny 1908 (melon 3/4 + aligoté 1/4) ;
2. Vin rouge de Volnay 1910 (pinot) ;
3. Vin rouge de Beaune 1908 (pinot et gamay).

Nous avons eu, en outre, deux échantillons (4 et 5) de vin rouge d'origine non déterminée.

Voici les résultats obtenus :

Vin	Phosphore total en P^2O^5 Procédé avec AzO^3H	Phosphore total en P^2O^5 Procédé de Berthelot	Phosphates en P^2O^5 préexistants	Phosphates + phosphore éthéré en P^2O^5
1	0,220 gr. par litre	0,231 gr. par litre	0,160 gr. par litre	0,205 gr. par litre
2	0,448 —	0,461 —	0,300 —	0,422 —
3	0,345 —	0,373 —	0,224 —	0,243 —
4	0,192 —	0,207 —	0,179 —	0,191 —
5	0,249 —	0,262 —	0,230 —	0,242 —

La différence entre les chiffres exprimant le phosphore total et ceux de la dernière colonne montre qu'il y a dans le vin des combinaisons phosphorées qui ne se décomposent pas par HCl.

D'après nos expériences, on peut voir que les chiffres du phosphore total obtenu à l'aide de la calcination dans un courant

d'air sont toujours un peu supérieurs à ceux obtenus par voie humide avec AzO_{II}. Nous ne nous étendrons pas longuement sur les avantages de la méthode de Berthelot, qui permet d'éviter l'extraction des matières organiques par l'éther ou l'alcool dans l'appareil de Soxhlet ou dans tout autre.

Analyse des sucs de réglisse,

Par MM. L. et J. GADAIS.

A la suite d'écarts assez élevés constatés entre les analyses de sucs confiés à divers chimistes, nous avons été amenés, en 1909, à étudier de très près les diverses méthodes d'analyse des sucs de réglisse, méthodes auxquelles on devait imputer, sans doute, ces variations dans les résultats.

Après une longue série d'essais, nous avons adopté le *modus operandi* suivant, que nous estimons le plus rapide et le plus sûr.

Avant toute opération, il est bon d'échantillonner avec beaucoup de soin le suc en billes ou coulé en caisse. Lorsque le suc est assez sec pour se pulvériser, on pulvérise la prise d'essai au mortier.

Dans le cas contraire, on prélève avec un couteau sur la prise d'essai, un peu partout, au centre et à la périphérie, de petits copeaux, aussi minces que possible ; on les réunit dans une capsule et on les mélange ; on détermine alors l'humidité, l'insoluble, les cendres totales et la glycyrrhizine comme suit :

Humidité. — Prélever 2 gr. de suc pulvérisé ou en copeaux et les placer dans une capsule en platine tarée de 7 centim. de diamètre ; chauffer à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

La perte de poids, multipliée par 50, donne le p. 100 d'humidité.

Insoluble. — Peser 5 gr. de suc pulvérisé ou en copeaux ; les jeter dans un becherglass de 500 cc. et ajouter 200 cc. d'eau distillée froide ; agiter pour favoriser la dissolution du suc ; celle-ci obtenue, abandonner pendant 24 heures ; décanter soigneusement l'eau surnageant le dépôt ; arrêter la décantation au moment où les premiers flocons du dépôt tendent à s'échapper ; ajouter 100 cc. d'eau distillée froide ; agiter ; laisser reposer pendant 24 heures ; décanter de nouveau, et, quand le dépôt apparaît, le faire passer sur un petit filtre Berzélius sans pli séché à 100° et taré ; laver à l'eau froide le dépôt sur le filtre, ainsi que le filtre ; sécher à 100° jusqu'à poids constant.

L'augmentation de poids du filtre, multipliée par 20, donne le p. 100 d'insoluble.

Il est bon quelquefois d'incinérer le filtre et l'insoluble qu'il contient, de façon à connaître les cendres de l'insoluble.

Cendres. — Peser, dans une capsule en platine tarée, 2 gr. de suc pulvérisé ou en copeaux ; incinérer.

L'augmentation de poids de la capsule, multipliée par 50, donne le p. 100 de cendres.

Glycyrrhizine. — Peser 5 gr. de suc pulvérisé ou en copeaux ; prendre un becherglass de 300 cc. portant un trait à 50 cc. ; y jeter les 5 gr. de suc et remplir d'eau bouillante jusqu'à 50 cc. ; agiter jusqu'à dissolution parfaite ; laisser refroidir ; compléter le volume jusqu'à 50 cc. et ajouter 100 cc. d'alcool à 95°, en agitant ; abandonner pendant 24 heures, en couvrant le becherglass ; décanter le liquide alcoolique limpide dans une capsule en porcelaine de 250 à 300 cc. ; lorsque le dépôt des gommes, matières mucilagineuses, albuminoïdes, etc., apparaît, filtrer sur un petit filtre sans pli séché à 100° et taré ; recevoir le filtratum dans la même capsule de porcelaine ; laver le becher, le filtre et le dépôt 3 fois avec 15 cc. d'alcool dilué (2 volumes alcool à 95° et 1 volume eau distillée), en recevant toujours les liqueurs de lavage dans la capsule de porcelaine ; lorsque tous les liquides (liqueur mère et lavages) sont réunis dans la capsule, évaporer au bain-marie jusqu'à 25 cc. ; laisser refroidir ; prendre un becherglass de 100 cc., porteur d'un trait à 50 cc. et taré après avoir été séché à 100° ; y transvaser les 25 cc. ci-dessus ; laver à fond la capsule avec 25 cc. d'eau distillée, qu'on ajoute aux 25 cc. qui se trouvent déjà dans le becher ; amener le volume du liquide exactement à 50 cc. s'il ne s'y trouve pas ; ajouter 5 cc. d'eau distillée contenant 1cc.8 d'HCl à 22° Baumé ; agiter et abandonner pendant 12 heures, de façon que le précipité formé adhère bien au vase ; décanter le liquide surnageant le dépôt ; laver le précipité et le becher trois fois avec 10 cc. d'eau distillée refroidie à 2° ; ces lavages terminés, ajouter 0cc.5 d'ammoniaque à 22° Baumé (D = 0,922), et sécher à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

L'augmentation de poids du becher, multipliée par 20, donne le p. 100 de glycyrrhizine à l'état de glycyrrhizine ammoniacale.

On a reçu les gommes, mucilages, albuminoïdes sur un filtre taré pour que, en portant le filtre et son contenu à l'étuve à 100°, on puisse connaître le p. 100 de ces matières.

Remarque. — On peut doser beaucoup plus rapidement la glycyrrhizine par la méthode suivante, qui est moins rigoureuse que la précédente, mais qui peut rendre de grands services dans les cas pressés et dans les usines pour suivre la fabrication.

On pèse 10 gr. de suc; on les introduit dans un ballon jaugé de 301 cc., portant un trait à 100 cc.; on verse dans le ballon de l'eau bouillante jusqu'au trait 100 cc., et l'on fait dissoudre le suc; on laisse refroidir; on complète le volume de 400 cc.; on ajoute 170 cc. environ d'alcool à 95° en agitant; le mélange s'échauffe; on le refroidit sous un filet d'eau froide; on complète le volume jusqu'à 301 cc. avec de l'alcool à 95°; on agite énergiquement, et l'on transvase dans une fiole conique qu'on bouche hermétiquement; on laisse les gommés, mucilages, matières albuminoïdes se déposer; au bout de 2 heures, on décante le liquide limpide, qui surnage le dépôt, dans un ballon jaugé de 150 cc.; dès que les premiers flocons de dépôt apparaissent, on fait passer sur un filtre plissé de 0m.19 de diamètre; on reçoit le filtratum dans le ballon de 150 cc., et l'on ajoute de l'eau sur le filtre jusqu'à ce que ce volume soit atteint; on transvase le contenu du ballon dans une capsule en rinçant soigneusement le ballon; on concentre les liquides au bain-marie jusqu'à 25 cc., et l'on continue comme pour la précédente méthode de dosage de la glycyrrhizine.

Le poids de la glycyrrhizine séchée à 100°, multiplié par 20, donne le p. 100 de glycyrrhizine à l'état de glycyrrhizine ammoniacale.

Nous avons adopté le volume de 301 cc., qui représente 150 cc. $\times 2 + 1$ cc. à la suite d'un certain nombre d'essais montrant que le volume des matières sèches précipitées par l'alcool est généralement voisin de 1 cc.

Décoloration des huiles d'olive,

Par M. le D^r Ed. CROUZEL.

A propos de l'article intitulé : *Décoloration des huiles d'olive en Italie*, qui a paru dans le numéro d'octobre dernier de ce Recueil, j'ai jugé intéressant de signaler l'usage courant, en Corse, d'abandonner l'huile d'olive dans de vastes tonneaux, qu'on ouille, comme on le fait pour le vin dans les pays vinicoles de France, afin d'éviter le vide à l'intérieur des fûts et d'empêcher l'action de l'oxygène de l'air sur le liquide qu'ils contiennent.

La décoloration s'effectue ainsi naturellement, et toutes les qualités requises de l'huile d'olive sont admirablement conservées.

Un de mes clients, propriétaire de champs d'oliviers en Corse, m'a confié, il y a quelques années, un échantillon d'huile

d'olive *absolument* décolorée et ne laissant rien à désirer sous aucun rapport. Elle provenait d'un fût dans lequel on plaçait annuellement, et depuis plus de 50 ans, l'huile récoltée. Un robinet inférieur permettait de soutirer, au fur et à mesure des besoins, l'huile nécessaire à la consommation familiale.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle réaction caractéristique de l'acide benzoïque. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1911). — Nous avons publié, dans ce *Recueil* (1), une note dans laquelle M. Denigès propose de rechercher l'acide benzoïque à l'aide du perchlorure de fer et de l'eau oxygénée et avec addition d'acide acétique ; il signale aujourd'hui une réaction pour l'obtention de laquelle il utilise le perchlorure de fer seul. Si l'on prend dans un tube 5 cc. d'une solution aqueuse d'acide benzoïque à 1 ou 2 gr. par litre et si l'on ajoute à cette solution 1 goutte de perchlorure de fer officinal étendue au vingtième, il se forme, au point de contact des liquides, un trouble d'aspect colloïdal qui envahit bientôt toute la masse et va en s'épaississant.

Si l'on prend une solution ne contenant que 0gr.50 d'acide benzoïque par litre, il ne se produit aucun changement dans le mélange, et pourtant, lorsqu'on opère avec une solution à 1 gr. par litre et qu'on dilue le mélange jusqu'à ce que l'acide benzoïque ne soit plus que dans la proportion de 0gr.50 et même de 0gr.25 par litre, le trouble ne disparaît pas et reste très appréciable.

Si l'on opère sur des liquides de concentration comprise entre 0gr.50 et 1 gr. par litre, on constate que le trouble colloïdal apparaît à partir de la concentration 0gr.75 par litre.

Pour rechercher de faibles quantités d'acide benzoïque en se servant de la réaction précédente, M. Denigès recommande de commencer par séparer l'acide benzoïque par distillation, ainsi qu'il est dit dans l'article publié antérieurement (1911, p. 346), de le dissoudre dans l'éther, d'évaporer l'éther et de reprendre le résidu par 1/2 cc. d'eau ; la solution obtenue, additionnée d'une goutte de perchlorure de fer au vingtième, donne un trouble intense, même si le résidu ne renferme pas plus de 1 milligr. d'acide benzoïque. Si l'on prend seulement 1/4 de cc. d'eau pour dissoudre le résidu de l'évaporation de la liqueur étherée, on peut apprécier 1/2 milligr. d'acide benzoïque.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 346.

Pour caractériser l'acide benzoïque dans ses solutions salines, on déplace cet acide par HCl, qui le libère à l'état solide dès que la teneur de la solution dépasse 0,3 à 0,4 p.100 de liquide ; on filtre ; on lave le précipité avec de l'eau pour enlever HCl en excès ; le liquide de lixiviation servira en partie à faire la réaction salicylée indiquée dans la note précédente (1911, p. 346), en partie à réaliser la réaction au perchlorure de fer.

Pour cela, on prend dans un tube 4 à 5 cc. de ce liquide ; on ajoute une goutte de perchlorure de fer au vingtième ou au dixième ; on agite ; on obtient immédiatement le trouble colloïdal caractéristique, que ne fournit, d'ailleurs, aucun des acides organiques usuels, tels que l'acide succinique, dont les solutions salines précipitent par les sels ferriques.

Analyse des miels. — M. CURTEL (*Annales des falsifications* de décembre 1910). — Des falsifications nouvelles ont rendu insuffisantes les méthodes usitées jusqu'ici pour l'analyse des miels. La présence normale du saccharose dans les miels purs, d'une part, et l'habileté des fraudeurs, qui substituent au saccharose ou au glucose le sucre interverti, d'autre part, ont rendu plus difficile la découverte de la fraude.

Pour pouvoir conclure d'une façon certaine, le chimiste est actuellement obligé d'exécuter les dosages ou recherches qui suivent : 1^o dosage de la protéine ; 2^o recherche des albumines ; 3^o réaction de Fiehe ; 4^o réaction de Ley ; 5^o recherche du glucose ; 6^o dosage du sucre interverti ; 7^o polarisation avant ou après inversion ; 8^o examen microscopique.

A ces opérations, on peut ajouter, pour être complet : 9^o la teneur en eau et en substance sèche ; 10^o le calcul de l'acidité (en acide formique) ; 11^o la détermination des matières minérales et des chlorures.

On procède, avant tout, à un examen du miel portant sur son aspect, sa consistance, sa couleur, sa saveur et son odeur.

On prépare ensuite une solution du miel dans l'eau (1 partie de miel pour 2 parties d'eau) ; cette solution est désignée par le signe S¹ dans le présent article.

Avec cette solution, on prépare une autre solution aqueuse S² en prenant 60 gr. de S¹, qu'on dilue de manière à obtenir 100 cc. ; cette solution contient 20 p.100 de miel.

1^o *Dosage de la protéine.* — On prend 15 gr. de S¹ (5 gr. de miel), qu'on attaque par la méthode de Kjeldahl ; après l'attaque, on distille dans 10 cc. de SO³H² N/2, et l'on titre par la soude N/4 avec le méthylorange comme indicateur. 1 cc. de soude N/4 correspond à 0 gr.02194 de protéine.

Les miels purs français contiennent de 0,25 à 0,65 p. 100 de protéine ; les miels artificiels n'en contiennent que de 0,15 à 0,16 p.100.

2° *Recherche des albumines.* — Cette recherche, pratiquée par la méthode de Lund, complète la précédente; les albumines à rechercher, qui proviennent des glandes de l'appareil digestif des abeilles, font défaut dans les miels artificiels.

M. Curtel fait la recherche en précipitant l'albumine dans des tubes spéciaux qui ressemblent à ceux dont on se sert pour doser le tannin dans les vins, sauf qu'ils sont plus allongés. On prend 10 cc. de S², qu'on filtre dans le tube; on lave le filtre, de façon à obtenir 35 cc. de liquide; on ajoute 5 cc. de solution de tannin à 0,5 p. 100; on agite; au bout de 24 heures, on apprécie la hauteur du précipité dans le fond du tube, qui porte une graduation. Nul ou très faible dans les miels artificiels, le précipité occupe 1 cc. 5 ou 2 cc. dans les miels purs, quelquefois davantage.

Dans les miels américains, qui contiennent du pollen, du couvain, la proportion d'albumines est plus considérable et peut atteindre de 3 à 5 cc. et même davantage. Il y a lieu évidemment de tenir compte de cette considération, car il peut se faire que des miels artificiels soient additionnés de miels américains pour leur donner l'odeur et la saveur qui leur manquent et pour les enrichir en albumines. L'examen microscopique facilite alors la découverte de la fraude.

3° *Réaction de Fiehe.* — Cette réaction, qui consiste à rechercher dans le miel l'oxyméthyl-furfurol, est très importante; M. Curtel a constaté qu'aucun des miels d'origine authentique recueillis par lui ne donnait la réaction de Fiehe, même après chauffage au bain-marie. Par contre, la réaction s'est produite avec tous les miels falsifiés qu'il a examinés. On opère de la façon suivante: on prend quelques gr. de miel, qu'on triture avec un peu d'éther; on décante dans une capsule de porcelaine; après évaporation de l'éther, on promène sur le résidu de l'évaporation un tube effilé contenant quelques gouttes de réactif préparé extemporanément (solution de résorcine à 1 p. 100 dans HCl D = 1,125). Avec les miels purs, on obtient une coloration nulle ou jaune-verdâtre faible, parfois légèrement rose; avec les miels falsifiés, la coloration est rouge-cerise violacé intense et doit être immédiate. Il est essentiel de préparer le réactif au moment de l'emploi.

4° *Réaction de Ley.* — Cette réaction, jusqu'ici mal expliquée, confirme la précédente. On utilise un réactif préparé au moment de l'emploi en dissolvant 0 gr. 50 de nitrate d'argent dans 5 cc. d'eau; on ajoute 1 cc. 5 de soude à 10 p. 100; on filtre et on lave le précipité 4 fois avec 5 cc. d'eau; on dissout le précipité dans l'ammoniaque à 10 p. 100, de manière à obtenir 6 gr. de liquide.

On prend dans un tube 5 cc. de S¹, qu'on additionne de 5 gouttes de réactif; on porte le tube au bain-marie bouillant pendant 5 minutes exactement; on agite, et l'on examine la couleur du liquide ruisselant sur les parois du tube. Avec les miels

purs de Bourgogne, M. Curtel a obtenu, non la coloration jaune-verdâtre ou jaune-rougeâtre indiquée par Ley, mais une couleur jaune d'ocre ou gomme-gutte. Avec les miels falsifiés, le réactif argentique est réduit plus ou moins complètement, au point que parfois il se produit dans le tube un dépôt brillant d'argent métallique, et le liquide se colore en noir.

Une réaction négative ou imprécise n'est pas démonstrative; la présence d'albumines et l'introduction de miels américains à haute teneur en protéine dans le mélange gênent considérablement la réaction.

5° *Recherche du glucose (dextrine)*. — On chauffe au bain-marie 10cc. de S^t additionnés de quelques gouttes d'une solution concentrée de tannin, qui précipite les albuminoïdes; on filtre au bout de 12 heures de repos; on prend 2cc. de filtratum, qu'on additionne de 2 gouttes d'HCl concentré ($D = 1,19$) et de 20cc. d'alcool. On observe un trouble laiteux si le miel a été additionné de glucose. Cette fraude a été très rarement observée par M. Curtel; la fraude la plus fréquente consiste à ajouter au miel du sucre interverti.

6° *Recherche de sucre interverti*. — On opère par la méthode de Fehling; on prend 30 gr. de S^t dans un ballon d'un litre; on ajoute une pincée de talc; on complète 1.000cc. avec de l'eau; on agite, et l'on filtre; on dose alors le sucre réducteur dans le filtratum. La proportion de sucre interverti dans les miels purs oscille entre 64 et 75 p.100.

M. Curtel a trouvé, dans les miels falsifiés qu'il a examinés, une proportion de 70 à 75 p.100 de sucre interverti.

7° *Polarisation avant et après inversion*. — On opère sur une solution à 25 p.100; on pèse dans deux ballons de 50cc. 27gr.5 de S^t. L'un des deux ballons est complété au trait; on ajoute une pincée de talc; on agite; on laisse reposer pendant 24 heures; on filtre et l'on passe au polarimètre.

On ajoute dans le deuxième ballon 5cc. d'HCl ($D = 1,19$); on porte pendant 5 minutes au bain-marie à une température de 68-70°; on refroidit; on neutralise par la soude, mais pas complètement, et surtout en évitant l'excès d'alcali, qui colorerait en jaune la liqueur (si l'on dépasse la limite, il faut réacidifier par HCl dilué); on complète alors 50cc.; on ajoute une pincée de talc; on agite; on filtre et l'on polarise.

La teneur en saccharose p.100 s'obtient, si l'on a opéré à 20° et avec un tube de 20 centimètres, en multipliant par le coefficient 2,2896 la différence algébrique des deux lectures. La teneur moyenne des miels purs examinés par M. Curtel a été de 3 à 5 p.100; dans les miels artificiels à base de sucre interverti qu'il a examinés, la teneur en saccharose ne s'écarte pas des moyennes normales de 2 à 5 p.100.

8° *Examen microscopique*. — Cet examen fournit d'utiles indi-

cations. On le pratique en opérant sur le produit de la centrifugation d'un peu de S'. On notera la forme des grains de pollen, isolés ou groupés en tétrades, armés ou nus, qui permettra de vérifier l'origine prétendue de certains miels (miels de bruyère, par exemple); on notera aussi la présence de débris d'insectes, de couvain, si constante dans les miels américains, qui sont généralement mal préparés; on notera encore la présence de cellules de levure, qui abondent quelquefois dans les miels en voie d'altération.

9° *Teneur en eau et en substance sèche.* — On détermine la densité de la solution S² (à 20 p.100), qui oscille ordinairement entre 1,061 et 1,067; on calcule, d'après la table de Windisch, la teneur en extrait, E, correspondant à la densité trouvée. $S \times E$ représente la teneur en extrait sec du miel, et la différence $100 - (S \times E)$ correspond à la teneur en eau. Cette teneur en eau, qui varie de 14 à 20 p.100, ne diffère guère dans le miel pur et dans les miels falsifiés. Elle ne fournit donc aucune indication sérieuse au point de vue de la recherche de la fraude; sa recherche peut néanmoins avoir son importance dans le cas où il y aurait eu addition volontaire d'eau.

10° *Calcul de l'acidité (en acide formique).* — On opère sur 50 cc. de S² avec la soude N/10 en présence de la phénolphtaléine; si la solution est trop opaque, on l'étend; on multiplie le nombre de cc. de soude employés par 0,046 pour avoir l'acidité p.100 en acide formique. On emploie ordinairement de 0cc.8 à 2cc. de soude N/10.

Cette recherche ne fournit pas d'indications bien précises. Une teneur excessive peut être l'effet d'une mauvaise conservation, ou, s'il s'agit d'un miel contenant du sucre interverti, d'une insuffisante neutralisation de l'acide ayant servi à l'hydrolyse du saccharose.

11° *Cendres et chlorures.* — On dose les cendres sur 10 gr. de miel, qu'on carbonise lentement; on épuise le charbon à l'eau chaude; on filtre sur un filtre sans cendre; après filtration, on reporte le filtre sur la capsule; on sèche et l'on calcine; lorsque la cendre est blanche, on verse le filtratum dans la capsule refroidie; on évapore à siccité; on arrose avec quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque; on calcine avec précaution; après refroidissement au dessiccateur, on pèse; on redissout les cendres dans l'eau bouillante; on filtre, et l'on dose le chlore dans le filtratum à l'aide d'une solution N/50 de nitrate d'argent.

Pour les miels purs qu'a examinés M. Curtel, il a trouvé une teneur en cendres oscillant entre 0,08 et 0,25 p.100. Dans les miels d'Amérique, la proportion est de 0,4 à 0,5 p.100.

Quant aux miels artificiels à base de sucre interverti, HCl ayant servi à l'inversion du sucre étant ensuite neutralisé par le carbonate de soude, on y trouve ordinairement des teneurs en cendres

assez élevées, quoique ne dépassant guère les moyennes ordinaires, mais le dosage des chlorures fournit des indications très probantes, attendu que, dans quelques-uns de ces miels falsifiés, la teneur en chlorures peut atteindre 15 à 20 p.100 du poids des cendres, ce qui correspond à un poids de chlorures variant de 50 à 100 milligr., alors qu'il n'en existe pas plus de 5 à 10 milligr. dans les miels purs.

Recherche du grignon d'olive dans le poivre. — MM. GAROLA et BRAUN (*Annales des falsifications* de septembre 1911). — Depuis longtemps, on sait que le chlorhydrate de paraphénylène-diamine donne, avec le grignon d'olive, une coloration rouge que le poivre ne donne pas avec la même intensité.

Tout récemment, M. Bondil a constaté que la coloration obtenue est plus accentuée lorsqu'on fait agir ce réactif en présence de l'acide acétique et en opérant sur du poivre préalablement traité par l'éther (1).

MM. Garola et Braun font remarquer qu'il est possible de déceler une faible proportion de grignon d'olive en faisant agir le chlorhydrate de paraphénylène-diamine sur le poivre tel qu'on le trouve dans le commerce. On opère de la manière suivante : on étale sur une lame porte-objet une petite quantité du poivre à examiner ; on l'humecte avec une solution à 1 p.100 de chlorhydrate de paraphénylène-diamine ; après un contact de 15 minutes, on examine au microscope portant le polariscope ; en tournant le polariseur de manière à obtenir l'extinction, on constate que le poivre n'apparaît que faiblement et d'une façon terne, tandis que le grignon d'olive, nettement coloré en jaune-rougeâtre, brille avec éclat. On peut ainsi trouver moins de 5 p.100 de grignon d'olive dans le poivre, dose au-dessous de laquelle la fraude cesse d'être lucrative.

Si l'on examine du grignon d'olive à la lumière polarisée, on remarque que ses cellules scléreuses polarisent nettement la lumière. aussi l'usage du microscope polarisant permet-il de le déceler directement. Il est néanmoins préférable, pour une recherche rapide, d'adjoindre l'action du chlorhydrate de paraphénylène-diamine à celle de la lumière polarisée.

Une solution d'iode dans l'iodeure de potassium peut remplacer le chlorhydrate de paraphénylène-diamine ; l'iode colore le poivre en bleu et le grignon d'olive en jaune ; l'adultérant apparaît très nettement si l'on examine au polariscope. A la lumière ordinaire, le grignon d'olive apparaît en jaune et le poivre en noir ; à la lumière polarisée, le grignon apparaît en blanc, tandis que le poivre reste noir ou même disparaît complètement.

Lorsqu'on a décelé par ces procédés la présence du grignon

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 226.

d'olive, on peut en faire un dosage approximatif en suivant les indications données par MM. Villiers et Collin.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des ferro-titanes riches en silicium. — M. W. TRAUTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 877). — Le bisulfate de potassium en fusion agit mal sur ces alliages; il reste des portions inattaquées; on peut arriver à l'attaque complète par l'un des deux procédés ci-après : 1° on grille l'alliage dans un creuset de platine; on attaque par quelques cc. d'acide fluorhydrique, et, après évaporation, on fond le résidu avec du bisulfate de potassium; le culot se dissout facilement au bain-marie dans HCl modérément dilué; lorsqu'on emploie cet acide, il faut chauffer sans agiter; on obtient en quelques minutes une liqueur limpide.

2° On peut aussi attaquer comme suit : les oxydes grillés sont fondus dans un creuset de platine avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse; on redissout dans AzO^3H ; après avoir retiré le creuset, on ajoute suffisamment d'HCl et l'on obtient en quelques secondes une solution complète, dans laquelle nagent les flocons de SiO^2 ; pour pouvoir filtrer, on ajoute SO^3H^2 ; on chauffe jusqu'à apparition des vapeurs blanches; on ajoute HCl et de l'eau; on chauffe jusqu'à redissolution des sulfates difficilement solubles qui se sont formés (environ 10 minutes); on jauge à un volume connu. Une partie de la solution filtrée sert au dosage du titane après précipitation du platine.

On dose le titane et le fer par la méthode élégante de K. Bornemann et H. Schirmeister : précipitation du titane par l'ammoniaque après transformation du fer en ferro-cyanure par $KCAz + Na^2S^2O^3$.

Le silicium est dosé en attaquant par la seconde méthode; la silice est décantée plusieurs fois avec de l'eau chlorhydrique avant d'être jetée sur le filtre; le précipité ainsi obtenu est assez pur pour l'exactitude demandée par la technique industrielle.

Le carbone ne peut pas être dosé dans ces alliages, surtout lorsqu'ils contiennent beaucoup de carbure de silicium, par combustion directe dans un courant d'oxygène. Même mélangés avec PbO^2 , les métaux brûlent mal.

E. S.

Préparation et dosage du bioxyde d'azote; sa façon de se comporter avec l'eau. — M. L. MOSER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 401). — Nous publions les con-

clusions du long travail publié par l'auteur : les meilleurs procédés de préparation du bioxyde d'azote pur sont ceux de Lunge-Emich et de L. Winkler : le premier repose sur la réduction de SO^2H^2 nitreux par le mercure : le second sur la décomposition de l'acide nitreux par l'acide iodhydrique.

Faisons remarquer, en passant, que la réaction des sels ferreux sur les nitrates en solution acide, sur laquelle est basé le procédé Schloësing, donne du bioxyde souillé d'azote : ainsi s'explique la nécessité d'opérer par comparaison avec du nitrate pur pour avoir des résultats exacts et aussi l'existence de gaz inabsorbable par le sulfate ferreux, lorsqu'on vérifie la pureté du gaz mesuré.

Le bioxyde d'azote ne peut pas être conservé sur l'eau ; il est altéré, d'une part, par l'oxygène dissous, d'autre part par la faible concentration des ions-H existant. Il se forme de l'acide nitreux et aussi de l'acide hyponitreux, qui se décompose partiellement en protoxyde, partiellement en ammoniacque. Ce dernier réagit sur l'acide nitreux en donnant de l'azote ; ce dernier corps existe toujours dans le bioxyde conservé pendant un certain temps sur l'eau.

Le bioxyde sec ou humide peut être conservé indéfiniment sur le mercure sans subir de décomposition.

L'absorption du bioxyde d'azote par la solution de sulfate ferreux est complète. Les résultats sont cependant inexacts en présence de protoxyde, par suite de la solubilité relativement grande de ce dernier :

Le dosage du bioxyde par une solution faiblement alcaline de sulfite de sodium n'offre pas d'avantage sur le sulfate ferreux ; il a l'inconvénient d'exiger une agitation prolongée pour obtenir une absorption complète, par suite de la lenteur de la réaction entre les ions AzO et SO^2 :

Le dosage volumétrique par titrage du bioxyde d'azote à l'aide du permanganate de potasse, exécuté dans les formes indiquées jusqu'ici, c'est-à-dire par barbotage et en employant un gaz indifférent, donne des résultats trop faibles en raison de la lenteur de réaction des ions AzO et MnO^4 ; lorsqu'il y a peu de bioxyde, on ne peut même pas le doser. Par contre, si l'on opère l'absorption d'un volume déterminé de gaz dans un espace clos, on obtient des chiffres pratiquement exacts, et le dosage est rapide. On réalise ces conditions en envoyant le volume de gaz mesuré dans un laboratoire du genre des appareils à boules de Hempel rempli totalement du réactif, de façon à éviter l'action de l'air. On évite ainsi l'emploi d'un gaz inerte et les causes d'erreur qui en résultent. Le réactif titré qui a servi à l'absorption est recueilli pour évaluer la réduction qu'il a subie.

On peut aussi, dans les mêmes conditions, employer le peroxyde d'hydrogène. AzO^3H formé est évalué par titrage alcalimétrique en présence de la phénolphtaléine. Toutefois, en présence de gaz ou de vapeurs acides, ce procédé n'est pas applicable.

Le procédé basé sur la combustion du bioxyde mélangé d'hydrogène donne des résultats inconstants, d'une part à cause de réactions secondaires formant de l'ammoniaque, d'autre part à cause de la perméabilité du platine pour les gaz lorsqu'il est porté au rouge. Ces deux causes d'erreur arrivent parfois à se compenser, et l'on obtient alors des résultats exacts en apparence.

E. S.

Détermination quantitative du fluor. — M. G. STARCK (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1911, p. 173). — On obtient, d'après l'auteur, d'excellents résultats en traitant la solution neutre du fluorure par une solution presque saturée de chlorure de plomb. Il se forme un précipité blanc, lourd, de $PbFCl$, insoluble dans la solution de chlorure de plomb, qu'on sépare facilement par filtration.

A. B.

Nouvelle réaction du protoxyde de fer — M. CHARITSCHKOFF (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 464). — L'acide naphthénique, dissous dans la benzine ou dans l'éther de pétrole, a la propriété d'enlever complètement le protoxyde de fer de ses solutions aqueuses, neutres ou légèrement acides. La couche aqueuse inférieure ne donne plus aucune réaction avec le ferricyanure de potassium, tandis que la couche supérieure, qui contient tout le fer, se colore en brun foncé. Les sels ferriques ne donnent pas cette réaction. On peut même, à l'aide de ce réactif, séparer et doser rapidement et avec précision le fer et l'alumine; à cet effet, on commence par réduire, dans la solution neutre ou légèrement acide, le sel ferrique en sel ferreux, qu'on extrait à l'aide de la solution d'acide naphthénique dans la benzine, et l'on dose ensuite l'alumine, qui reste dans la solution aqueuse.

A. B.

Dosage du chrome dans la chromite. — M. O. NYDEGER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 1163). — Les méthodes proposées pour ce dosage ne donnent de résultats certains que dans les mains de chimistes exercés. Dans l'intérêt du commerce et de l'industrie, il conviendrait que les laboratoires intéressés se missent d'accord sur une méthode unique, de manière à éviter les différences d'analyse trop fréquentes et trop importantes. La méthode ci-dessous a été étudiée dans le laboratoire de la Chemische Fabrik R. Wedekind et Co à Nerdingen et publiée avec son assentiment. Elle est éprouvée par une expérience de plusieurs années et s'est montrée au moins égale aux méthodes connues au point de vue de l'exactitude et de la simplicité.

L'attaque se fait avec le flux au borax, comme l'ont proposé Fieher (*Chem. Zeit.*, 1900, p. 333) et Dittmar (*Chemical News*, 82, 97). Pour éviter les pertes causées par le dégagement de CO_2 à la fusion, on prépare une provision de flux par fusion de 2 par-

ties en poids de carbonate de soude anhydre et de 1 partie de borax fondu, jusqu'à fusion tranquille. Le culot pulvérisé est extrêmement hygroscopique et doit être conservé avec les précautions connus. Ce flux n'attaque pas du tout les creusets de platine.

Il est nécessaire de ne pas pousser très loin la pulvérisation et le tamisage du minerai, afin d'éviter les erreurs qui pourraient en résulter. 0gr.5 de minerai broyé sont chauffés dans un creuset de platine avec 5gr. de flux ; le couvercle ne doit pas fermer hermétiquement ; on utilise un fort bec Bunsen ; on chauffe jusqu'au moment où, en inclinant le creuset, on ne voit plus de petits grains au fond ; on active l'attaque en agitant souvent le creuset ; elle doit être terminée en 1 ou 2 heures ; le creuset refroidi est immergé dans 300 à 400 cc. d'eau et 4 cc. de SO^4H^2 concentré jusqu'à dissolution du culot ; comme, pendant l'attaque, une petite partie du chrome passe à l'état de Cr^2O^3 , on oxyde la solution par ébullition avec 0gr.2 de persulfate de potassium. Pour détruire l'excès de ce réactif, on prolonge l'ébullition pendant 30 à 40 minutes ; le manganèse, toujours présent dans la chromite, est séparé par le persulfate à l'état de MnO^2 : on filtre après l'ébullition ; le filtratum contient tout le chrome à l'état d'acide chromique, qu'on détermine tout simplement par titrage avec un sel ferreux. La liqueur titrée est préparée en dissolvant 50 à 100 gr. de sel de Mohr dans l'eau avec 10 à 20 gr. de SO^4H^2 concentré et amenant la solution au volume d'un litre ; après avoir versé à l'aide d'une burette assez de liqueur titrée pour qu'apparaisse une teinte presque bleu clair, on suit l'opération par touches sur du ferricyanure de potassium, en faisant une épreuve toutes les 1 à 3 gouttes jusqu'à coloration bleue nette. Ce procédé est préférable à celui qui consiste à titrer par l'iode ou tout autre réactif l'excès de liqueur ferreuse. La liqueur ferreuse doit être titrée le jour même avec 0gr.5 de bichromate de potassium chimiquement pur dans des conditions de dilution à peu près analogues et après addition de 1 cc. de SO^4H^2 concentré.

Le flux boracique et SO^4H^2 agissent quelque peu sur la liqueur ferreuse. On fait un essai à blanc, et l'on retranche la valeur obtenue du résultat.

Si l'on appelle T le nombre de cc. exigés pour 0gr.5 de $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$;
 — F — de l'essai principal (0,5 de minerai) ;

f le nombre de cc. pour l'essai à blanc.

$$\frac{51.66 (F - f)}{T} = \text{Cr}^2\text{O}^3 \text{ p.100 dans le minerai.}$$

On peut facilement vérifier l'exactitude de la méthode en employant, au lieu de minerai, une quantité connue de bichromate de potassium pur.

E. S.

Dosage électrolytique du cuivre. — MM W. C. BLASDALE et W. CRUESS (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1910, p. 1264 et *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 1274). — Les auteurs ont étudié les différents facteurs qui influent sur le dépôt électrolytique du cuivre :

1° *Forme des électrodes.* — Une cathode en toile métallique de platine à mailles assez serrées et un fil en platine, roulé en spirale, constituent le poste le plus pratique et le plus économique. Il facilite l'agitation de l'électrolyte.

2° *Variation d'ampérage.* — La surface de cathode convenable étant de 93 cm², il est bon de prendre un courant de 0,75 ampère.

3° *Concentration.* — Plus la concentration est grande, plus le dépôt est rapide ; 2 gr. de cuivre, dans 70 à 140 cc. de liquide, peuvent être déposés en une heure.

4° *Quantité et nature de l'acide présent.* — Si la température est maintenue au-dessous de 30°, on met 4 cc. d'AzO³H ou de SO⁴H² dans 140 cc. de liquide. De plus grandes quantités tendraient à dissoudre le dépôt.

5° *Effet des sels de fer.* — Cela dépend de la présence ou de l'absence des nitrates. Le sulfate ferreux n'a que peu d'effet ; au contraire, le sulfate ferrique augmente beaucoup la durée du temps de dépôt, à cause de sa réduction. En présence de beaucoup de fer et d'AzO³H, le cuivre se dépose bien, jusqu'à un certain moment, puis il se redissout ; la solution peut aussi brunir. On peut éviter cela par addition d'urée.

6° *Effet de l'arsenic.* — Lorsque l'arsenic est présent, il se dépose en traces d'abord avec le cuivre, puis en grandes quantités, quand ce dernier est totalement précipité. On peut l'empêcher de déposer par addition d'une quantité suffisante d'AzO³H, ou en redissolvant le cuivre dans AzO³H, puis le reprécipitant.

Le zinc et l'aluminium ne gênent pas, mais le plomb est nuisible, surtout en grande quantité, et il est avantageux de le séparer avant l'électrolyse.

P. T.

Précipitation de l'arsenic par le molybdate d'ammonium. — M. G. MADERNA (*Atti R. Accad. dei Lincei*, 1910, p. 15). — 1° *Précipitation dans les solutions acides par les acides minéraux et dont l'acidité est plus élevée que 0 gr. 03 H ions p. 100.* — AzO³H est l'acide le plus convenable, et les meilleures conditions de précipitation sont les suivantes : 10 cc. de la solution contenant 0 gr. 08 d'anhydride arsénieux sont traités par 15 cc. de solution de nitrate d'ammonium (à 370 gr. par litre), 60 cc. d'eau et 2 cc. 5 d'AzO³H (D = 1,3), puis chauffés à l'ébullition après addition d'environ 1 gr. 6 de molybdate d'ammonium en cristaux ; on fait bouillir pendant 3 minutes ; le précipité jaune est lavé par décantation avec une solution contenant 200 gr. de nitrate d'ammonium et 100 cc. d'AzO³H pour 4 litres.

2° *Précipitation dans les mêmes solutions, mais contenant moins de 0 gr. 03 H ions p. 100.* — Dans ces conditions, on obtient un précipité blanc qui est insoluble dans l'eau chaude et dans l'eau chargée de nitrate d'ammonium; 10 à 15 cc. de la solution acide contenant 0 gr. 1 d'anhydride arsénieux sont traités par 15 cc. de solution de nitrate d'ammonium et chauffés à l'ébullition, après addition de 1 gr. 5 de molybdate d'ammonium : on fait bouillir pendant quelque temps; le précipité est lavé par décantation avec de l'eau chaude contenant du nitrate d'ammonium, dissous dans AzH_3 , et l'arsenic est reprécipité sous forme d'arséniacé ammoniac-magnésien.

3° *Précipitation dans les solutions à acides organiques.* — L'expérience montre que, dans la précipitation avec les acides organiques (tartrique, oxalique, citrique, acétique, succinique, phthalique), avec ou sans nitrate d'ammonium, la formation du précipité blanc ou jaune dépend de l'acidité de la solution.

4. *Précipitation dans les solutions neutres.* — Dans les conditions décrites ci-dessus, on obtient le précipité blanc.

Le rapport de l'anhydride arsénieux à l'acide molybdique ($\text{As}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$) dans le précipité jaune est 1 : 24, et dans le précipité blanc 1 : 16.

P. T.

Recherche et séparation rapide de l'arsenic. — M. C. E. CARLSON (*Zeits. physiol. Chem. et Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 4230). — Lorsqu'on traite une solution d'un sel arsénieux par l'hydrogène sulfuré, on obtient d'abord une coloration jaune, et le précipité ne se rassemble parfois qu'au bout de quelques heures ou après addition d'HCl. L'auteur attribue ce phénomène à la formation d'un trisulfure d'arsenic colloïdal.

En agitant avec de l'éther, on peut le séparer complètement, une partie étant dissoute et le reste se trouvant en suspension dans l'éther.

La benzine et l'éther de pétrole agissent de même. Le chloroforme paraît dissoudre le sulfure plus complètement que l'éther.

L'addition d'alcool rend l'essai plus sensible, de telle sorte que 0 milligr. 001 d'arsenic peut être ainsi décelé avec certitude.

1 cc. d'une solution d'acide arsénieux (0 milligr. 001275 d'arsenic) ayant été mélangé avec 5 gouttes d'HCl à 10 p. 100 et 10 gouttes d'eau sulfhydrique, le mélange fut, après un repos de quelques minutes, agité pendant 1 minute, puis traité goutte à goutte par l'alcool. Les particules jaunes de sulfure d'arsenic étaient alors parfaitement visibles en regardant par transparence le tube au-dessus d'une feuille de papier blanc.

Pour un dosage, on opère de la manière suivante : environ 400 gr. d'HCl à 10 p. 100 sont mélangés avec 5 cc. de solution d'acide arsénieux N/500, puis on ajoute 10 cc. d'eau sulfhydri-

que ; après repos de quelques minutes, le mélange est agité pendant une ou deux minutes avec 10 cc. d'un mélange à volumes égaux d'éther et de chloroforme, puis on laisse reposer ; la couche inférieure, jaune, contenant le sulfure d'arsenic, est séparée, puis, après addition de 2 à 3 cc. d' AzO^3H à 25 p.100 ayant pour but d'éviter la volatilisation du chlorure d'arsenic, est introduite dans un bécber sur un bain-marie ; le liquide primitif résiduel est extrait ainsi trois fois successives avec 10 cc. d'éther-chloroforme, puis une dernière fois avec 5 cc., et l'ensemble des extraits est joint au premier extrait contenu dans le bécber ; le résidu de l'évaporation est de l'acide arsénique, qui peut être alors déterminé finalement par la méthode iodométrique. On a pu ainsi facilement déceler 0 milligr.075 d'arsenic dans 500 cc. d'urine.

La méthode est de même applicable à la séparation d'autres métaux précipitables sous forme de sulfures en solution acide, tels que le plomb, le cuivre et le mercure. P. T.

Dosage de l'acide silicique. — M. V. M. GOLDSCHMIDT (*Pharmaceutische Praxis*, 1911, p. 91). — Le silicate est désagrégé par fusion avec la soude, et la masse fondue est dissoute dans AzO^3H : la solution azotique est chauffée au bain-marie ; si cette solution contient des composés insolubles de manganèse ou de fer, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée ou quelques décigrammes d'azotite de potassium, et la solution devient limpide. Après évaporation, on humecte le résidu avec environ 10 cc. d' AzO^3H concentré, et l'on ajoute 100 cc. d'eau ; on évapore à siccité ; le résidu est traité par 15 cc. d' AzO^3H : on étend d'eau ; on chauffe au bain-marie, et l'on ajoute quelques gr. d'eau oxygénée ou quelques décigr. d'azotite de sodium ; on étend le mélange avec de l'eau chaude ; on recueille l'acide silicique sur un filtre, qu'on lave avec de l'eau acidifiée par AzO^3H .

Ce procédé est plus rapide que celui qui consiste à employer HCl. A. B.

Le sulfate ferrique employé pour titrer le permanganate de potassium. — MM. JAROSLAV MILBAUER et OTTO QUADRAT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 601). — On pèse dans une fiole Kjeldahl en verre d'Iéna 10 gr. de sulfate ferreux purifié trois fois par cristallisation ; on ajoute 100 cc. de SO^4H^2 concentré ; on couvre avec un petit entonnoir, et l'on fait bouillir sur une petite flamme pendant trois quarts d'heure à une heure. Pendant cette opération, le sulfate ferreux se déshydrate entièrement, s'oxyde et se transforme en sulfate ferrique qui forme de fines tablettes hexagonales. L'oxydation est considérée comme terminée lorsqu'un échantillon, examiné au microscope, apparaît absolument homogène et composé exclusivement des cris-

faux ci-dessus décrits. Après refroidissement, le produit est rose. Le mélange froid est filtré au creuset de Gooch ; le résidu est lavé à l'alcool, puis à l'éther anhydre et enfin séché à l'étuve jusqu'à poids constant ; on conserve en flacons bien bouchés. À l'air, ce corps n'éprouve pas de modification, mais dans une atmosphère humide, il absorbe facilement l'humidité. Pour titrer une liqueur de permanganate de potassium, on en pèse 1 gr. ; on ajoute 25 cc. d'eau, 10 cc. de SO_2H^2 concentré et quelques grains de zinc métallique exempt de fer ; on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète ; on dilue au double avec de l'eau et l'on titre.

E. S.

Désagrégation des silicates par l'acide borique dans l'analyse qualitative. — MM. E. RUPP et F. LEHMANN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 464).

— Le procédé indiqué par les auteurs est le suivant : on triture intimement 1 gr. de la substance finement pulvérisée avec 5 à 6 gr. d'acide borique et l'on chauffe pendant 25 à 30 minutes sur le chalumeau dans un creuset en platine assez grand. Après avoir chauffé, on incline le creuset de tous les côtés, de façon à étendre la masse fondue sur ses parois, et l'on plonge rapidement dans l'eau fraîche ; la masse détachée est introduite dans un becherglas ; on la dissout à chaud dans environ 30 cc. d'HCl dilué, et, après refroidissement, on filtre sur du coton de verre, afin de séparer l'acide borique recristallisé. Les cristaux aciculaires de chlorure de plomb qui pourraient s'y trouver ne sont pas difficiles à reconnaître dans le précipité cristallin, mais on ne doit leur prêter aucune attention, le plomb se retrouvant facilement dans la solution. La solution est évaporée à siccité au bain-marie, en ayant soin d'agiter continuellement ; afin de séparer l'acide silicique, on continue la dessiccation pendant une heure encore ; on reprend le résidu par 50 à 60 cc. d'eau tiède acidulée à l'aide d'HCl, et l'on filtre pour séparer l'acide silicique, ainsi que l'acide borique qui aurait pu se séparer. Le filtratum est alors soumis à l'analyse qualitative.

A. B.

Détermination rapide du soufre et de l'hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage. — M. C. SOMERVILLE (*Journ. Gas Lighting*, 1910, p. 28).

— Le dosage du soufre total est basé sur la détermination de l'acide sulfureux par l'iode et s'effectue en faisant passer les produits de la combustion du gaz dans une solution titrée d'iode contenant de l'empois d'amidon jusqu'à décoloration.

Le gaz est brûlé à raison de 15 litres à l'heure, dans un brûleur Bunsen convenablement placé dans un tube en verre ; la circulation des gaz de la combustion est facilitée à l'aide d'une trompe à eau ; le tube en verre est muni d'un robinet à trois

voies permettant d'interrompre immédiatement le courant de gaz au moment de la décoloration de l'iodure d'amidon.

Pour la détermination de l'hydrogène sulfuré, le gaz passe lentement à travers un vase contenant une quantité connue de solution titrée d'iode. Il est aspiré par la trompe et mesuré par un compteur spécial.

L'action décolorante de l'acide cyanhydrique, s'il est présent, est déterminée dans une seconde expérience, dans laquelle le gaz passe d'abord dans un tube contenant du carbonate de plomb, avant de se rendre dans le vase contenant la solution d'iode.

P. T.

Procédé simple et rapide pour caractériser l'arsenic dans l'atoxyl et dans l'arsacétine. — MM. E. RUPP et F. LEHMANN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1911, p. 273). —

Le procédé proposé par les auteurs consiste à introduire dans un ballon de 200 cc. 0 gr.20 de la substance et 10 cc. de SO_2H^2 concentré; on chauffe avec précaution au bain-marie (à environ 70°); on enlève le ballon du feu, et l'on introduit en agitant, et par petites portions, du permanganate de potassium cristallisé, en ayant soin de n'ajouter une nouvelle portion de ce sel qu'après cessation du dégagement gazeux; on ajoute ensuite goutte à goutte de 5 à 10 cc. d'eau oxygénée officinale jusqu'à ce que la couleur brune du liquide ait disparu; on ajoute 20 cc. d'eau; après une ébullition de 10 à 15 minutes, on ajoute encore 50 cc. d'eau; après refroidissement, on ajoute 2 gr. d'iodure de potassium; après un repos d'une heure, on titre l'iode avec une solution d'hyposulfite de sodium N/10, sans employer l'empois d'amidon.

A. B.

Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse. — M. I. LYSENS (*Journal de pharmacie de Liège* de janvier 1911). —

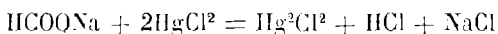
L'auteur fait remarquer que le lait arrive souvent altéré chez le chimiste qui doit l'analyser; d'autre part, les agents chargés des prélèvements oublient un peu trop la fermentation lactique due à des microbes qui transforment le sucre de lait en acide lactique, capable de coaguler la caséine. Il y a aussi les tyrothix, bacilles qui sécrètent des diastases, entre autres de la présure, laquelle coagule la caséine, et la créase, qui dissout la caséine coagulée.

Les ferments lactiques et les tyrothix sont les deux ennemis à combattre si l'on veut que le lait parvienne inaltéré au laboratoire du chimiste.

De tous les antiseptiques employés, l'auteur donne la préférence au formol ajouté au lait dans la proportion de 1 p. 1 000; on parvient ainsi à conserver du lait inaltéré pendant une semaine et même davantage.

Il va de soi que, si l'on doit rechercher les agents conservateurs dans le lait, on doit faire deux prises d'essai.

Recherche quantitative de l'acide formique. — MM. H. FRANZEN et F. EGGER (*Journ. prakt. Chemie*, 1911, p. 323). — Le procédé est basé sur la propriété que possède l'acide formique de réduire le chlorure mercurique en chlorure mercuroux selon l'équation suivante :



La solution ne doit contenir que 0 gr. 50 d'acide formique par litre de liquide. On procède de la façon suivante : on dissout le sel formique dans un litre d'eau, et l'on ajoute, pour chaque 0 gr. 50 de sel, 50 cc. d'une solution de 200 gr. de sublimé, 300 gr. d'acétate de sodium et 80 gr. de chlorure de sodium dans un litre d'eau. Il est bon de préparer cette dernière solution d'avance et de décantier après l'avoir laissé reposer pendant deux jours. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant 3 heures à 3 heures et demie, temps nécessaire pour précipiter tout le calomel, qu'on recueille et qu'on pèse.

A. B.

Essence de menthe de Hongrie. — M. K. IRK (*Pharmaceutical Journal*, 1910, II, p. 551). — Le rendement en essence de la menthe de Hongrie varie de 0,862 à 1,4306 p. 100. Cette essence présente les caractères suivants :

Densité à 20° = de 0,897 à 0,920 ;
Pouvoir rotatoire = de — 26°51 à — 32°40 ;
Indice de saponification = de 19,6 à 45,99 ;
Soluble dans 2 à 4 parties d'alcool à 72°, dans 1 à 2 parties d'alcool à 80° et dans 1/2 partie d'alcool à 90° ;
Éthers, de 6,93 à 16,26 p. 100 ;
Menthol, de 55,38 à 65,19 p. 100 ;
Menthone, de 7,38 à 13,21 p. 100.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Introduction à l'étude de la spectrochimie, par G. URBAIN, professeur de chimie à la Sorbonne. 1 vol. de 248 pages, avec 70 figures et 9 planches. (Librairie scientifique Hermann, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 10 fr. — M. Urbain publie sous ce titre les leçons qu'il a professées en 1909-1910 à la Faculté des sciences. Nous en conseillons la lecture aux chimistes analystes, qui auront ainsi l'occasion de constater que la spectroscopie peut rendre de réels services en analyse. En général, on n'emploie le spectroscope que pour rechercher qualitativement certains éléments, et l'on reproche aussi à

la méthode spectroscopique sa trop grande sensibilité. M. Urbain montre qu'on peut étendre les services rendus par la spectrochimie ; mais pour cela il faut s'initier à cette technique particulière. M. Urbain utilise les spectres d'arc. Il se sert d'un spectrographe d'un seul prisme de Cornu en quartz. Dans chaque détermination, on photographie immédiatement, l'un au-dessous de l'autre, trois spectres : le spectre des charbons (avant d'avoir introduit la matière dans la cavité) ; le spectre à étudier, et enfin le spectre d'arc du fer, qu'on obtient en faisant jaillir l'arc entre deux forts clous. On peut ainsi tenir compte des impuretés du carbone et s'assurer, par la coïncidence des traces du fer, que le spectre à étudier et le spectre du fer sont eux-mêmes bien en coïncidence.

Le spectre ultra-violet occupe sur les clichés une longueur de 20 centimètres. Les clichés sont étudiés à l'aide d'une petite machine à diviser, dont le microscope grossit dix fois, de sorte que tout se passe comme si l'on observait un spectre de deux mètres de longueur. Dans ces conditions, on peut affirmer à quelques dixièmes d'unité Angstrœm près, la longueur d'onde des raies, et cette précision est largement suffisante pour les recherches chimiques.

Les arts chimiques et la pharmacie à l'Exposition universelle de Bruxelles en 1910, Rapport fait au nom de la classe 87 par M. TRILLAT. — 1 vol. de 520 pages. — M. Trillat, en écrivant son rapport sur les travaux du jury de la classe 87 à l'Exposition de Bruxelles, ne s'est pas borné à donner un compte rendu de cette classe. Il a voulu faire œuvre plus large et plus utile en montrant les progrès accomplis dans les industries chimiques, en cherchant les causes de ces progrès et les moyens qu'il convient d'employer pour assurer dans l'avenir la prospérité des industries chimiques.

Dans son remarquable rapport sur l'industrie chimique à l'Exposition universelle de Paris, en 1900, M. Haller avait comparé les industries chimiques de la France à celles de l'Allemagne ; il avait analysé et expliqué les causes du ralentissement des progrès chimiques en France et fait ressortir en même temps le développement considérable de l'industrie chimique allemande. Il était ensuite remonté aux causes et il avait constaté que la supériorité de l'Allemagne était due à l'enseignement de la chimie appliquée. On voit qu'il y a dans ce pays une collaboration constante entre l'enseignement et l'industrie ; la théorie et la pratique se prêtent une aide mutuelle, source du progrès qu'on constate en Allemagne dans les industries chimiques. A la suite de ses critiques très justifiées, M. Haller avait tracé un plan général de réforme de l'enseignement.

M. Trillat refait, à dix ans de distance, l'étude à laquelle s'était livré M. Haller. Il constate qu'il y a eu des progrès accomplis dans l'ordre d'idées que signalait l'éminent rapporteur de 1900, mais il reconnaît qu'il y a d'autres causes au développement des industries chimiques.

« L'enseignement de la chimie, dit-il, ne doit pas être considéré « comme l'unique facteur du progrès industriel. Il faut, en effet, se « représenter l'industrie chimique comme subissant les influences et « les conséquences de plusieurs facteurs qui se superposent et se sou- « tiennent. C'est ainsi que la situation géographique des usines, leur

« organisation au point de vue hygiénique, économique et social, les « tarifs douaniers, la loi sur les brevets, l'organisation commerciale, « la mentalité des industriels et des chimistes, la défense des intérêts « chimiques par des associations ou des syndicats plus ou moins puis- « sants, l'éducation des commis-voyageurs, etc., sont intimement « liés à son développement. »

Et M. Trillat analyse, avec sa profonde connaissance de nos industries chimiques, ces diverses causes. Tout d'abord, il constate que, depuis 1900, l'enseignement s'est amélioré. Un « esprit nouveau » s'est manifesté par la décentralisation de l'enseignement, par l'organisation de nouveaux laboratoires, par l'impulsion donnée à l'enseignement technique supérieur.

A côté de l'enseignement, M. Trillat montre le rôle bienfaisant que doivent jouer les sociétés savantes, qui diffusent les connaissances scientifiques, les associations et les syndicats, qui groupent ou mettent en relations les industriels et les chimistes. Il rappelle que l'Académie des sciences avait jadis compris ce rôle et qu'à la fin du xviii^e siècle et au commencement du siècle dernier elle a rendu d'immenses services à la cause de l'industrie chimique en France.

Au sujet de l'utilité du rôle des associations et des syndicats, M. Trillat montre que, s'ils rendent des services incontestés, leur action, trop individuelle, manque de la force qui appartient aux grands groupements, et il propose la création d'une sorte de fédération de ces sociétés.

« Cette fédération des intérêts chimiques permettrait, dit-il, d'abor- « der des sujets d'un ordre plus élevé. C'est ainsi que certaines ques- « tions d'utilité générale, comme la question des brevets, les marques « de fabrique, les droits d'entrée et de protection des produits, le « recrutement du personnel, l'apprentissage, l'hygiène, la législation « industrielle pourraient être examinés par ce groupement, qui réuni- « rail en un seul faisceau tous les intérêts chimiques et pourrait « ensuite intervenir utilement auprès des pouvoirs publics. »

M. Trillat revient plus loin dans son rapport sur la mentalité des industriels et des chimistes et sur les relations de l'un avec l'autre. M. Haller avait déjà fait, dans son rapport de 1900, une juste critique de la mentalité des industriels français, tout en rendant hommage à leurs qualités. L'industriel a parfois une certaine défiance vis à vis du chimiste, et, d'un autre côté, il a parfois trop de confiance en lui. « Il est porté à croire que le chimiste doit lui apporter rapidement les « perfectionnements et les nouveautés qu'il désire dans la fabrication. « Or, le chimiste a besoin, surtout dans ses débuts, d'être guidé par « son chef : c'est un outil dont il faut savoir se servir ; il faut, en « quelque sorte, le mériter. »

« Quant au chimiste lui-même, on peut, à la décharge des indus- « triels, lui reprocher de ne pas avoir passé, avant son entrée dans « l'industrie, dans des laboratoires d'application, où se formeraient « son expérience et son jugement. Le même reproche qu'aux indus- « triels peut lui être adressé : il ne sait pas se servir de documents « bibliographiques. Il arrive souvent avec des idées trop théoriques, « dédaigneux des observations des vieux praticiens, parce qu'elles lui « paraissent antiscientifiques, alors qu'il aurait grand intérêt à cher- « cher à les approfondir. »

M. Trillat énonce des vérités peut-être un peu dures à entendre, mais il est utile qu'un homme ayant sa compétence et son souci de la prospérité de notre industrie dise ces vérités nécessaires. Nous souhaitons donc qu'on écoute les avis de M. Trillat, et nous engageons vivement nos collègues à prendre connaissance de son remarquable rapport.

X. R.

Meunerie et féculerie, par FRANÇOIS ET LAURENT, ingénieurs-chimistes. 1 vol. de 152 pages de l'Encyclopédie Léauté. (Gauthier-Villars, éditeur, 33, quai des Grands-Augustins). Prix : 2 fr. 50. — Dans ce petit volume, les auteurs ont résumé aussi succinctement que possible deux industries agricoles très intéressantes. Pour l'une de ces industries, la meunerie, il était difficile de mieux condenser une technique très complexe. Grâce aux nombreux dessins schématiques qui figurent dans le texte, on peut se rendre compte très exactement des opérations que nécessitent la préparation des grains, leur broyage, la séparation et le classement des éléments de la masse moulue.

S'il existe des ouvrages de grande valeur traitant de la meunerie, la littérature technique est pauvre en bons ouvrages sur la féculerie. Cela tient à ce que la féculerie était restée jusqu'ici la spécialité de petites usines où l'on travaille empiriquement. Aussi le petit volume de MM. François et Laurent sera-t-il lu avec intérêt.

Guida all'analisi chimica quantitativa, par DOTT. PALMIRO GUARNIERI. — 1 vol. de 160 pages (Luigi Battaï, Parma, Italia).

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Interprétation des résultats analytiques et l'expertise en matière de vins (*Annales des falsifications* de juillet 1911). — A diverses reprises, des experts près les tribunaux ont demandé au service de la répression des fraudes de leur faire connaître s'il existait des règles officielles pour l'*expertise* en matière de vins. A proprement parler, chaque affaire devant constituer une espèce spéciale, il n'en existe pas, et s'il y a une *Notice officielle pour l'interprétation des résultats de l'analyse des vins*, ce document n'a qu'une valeur toute relative et ne présente d'intérêt que pour les laboratoires agréés, pour lesquels, du reste, il n'est qu'un simple guide.

Le rôle de ces laboratoires est, en effet, de signaler comme suspects les échantillons de vins ou de toute autre denrée qui présentent des anomalies de composition susceptibles d'être attribuées à une manipulation frauduleuse, ou de les faire considérer comme nuisibles à la santé du consommateur. Ces laboratoires, qui ne connaissent généralement, de l'échantillon qui leur est soumis, que sa nature et un

numéro d'ordre, sont obligés de conclure en se plaçant à un point de vue général.

Tout autres sont les conditions de travail et le rôle des experts. Écartant les généralités, ils doivent juger une espèce bien définie et dire si l'anomalie constatée dans la composition de tel vin est due à des circonstances accidentelles, naturelles, nullement frauduleuses, ou, au contraire, si elle est le résultat d'une manipulation illicite. Ils peuvent avoir en mains tout le dossier de l'affaire qui leur est soumise. Ils ont par suite les moyens et le devoir de faire une enquête sur l'origine véritable du vin. Le juge d'instruction peut, à leur demande, faire contrôler les affirmations de l'intéressé à ce sujet et faire procéder à la prise de tous les échantillons de comparaison qu'ils jugeraient utiles.

C'est dans le but de faciliter cette tâche que le service de la répression des fraudes a conseillé la création de casiers vinicoles, où les experts trouveraient les types de comparaison qui leur sont nécessaires. La circulaire du 18 mars 1910 (1) contient tous les renseignements sur l'établissement et le fonctionnement desdits casiers.

D'autre part, le service de la répression des fraudes a le plus vif désir de ne pas inquiéter les producteurs et les commerçants honnêtes par des poursuites injustifiées. Aussi, cherche-t-il à rendre de plus en plus judicieux le triage dont les laboratoires sont chargés. A cet effet, il procède tous les ans à une enquête générale sur la composition des vins de France et d'Algérie. Indépendamment des renseignements recueillis dès les vendanges, cette enquête est effectuée chaque année par les soins du Laboratoire central aussitôt les soutirages de printemps terminés, lorsque les vins ont acquis leur composition à peu près définitive. Malheureusement, l'organisation actuelle n'a pas permis, jusqu'à présent, de donner à cette étude l'ampleur et la publicité désirables. On a dû se contenter de constituer des fiches qui portent au recto l'analyse des vins, et au verso tous les renseignements recueillis, véritable état civil de l'échantillon, ainsi qu'on en pourra juger par le modèle ci-contre :

ENQUÊTE 1909 VIN : Rouge N° 807 A.
ORIGINE : Banyuls des Aspres (Pyr.-Or.).
NATURE DU SOL : argilo-calcaire.
SITUATION DU VIGNOBLE : plaine.
CÉPAGES : Carignan et Grenache sur Riparia et Rupestris.
MODE DE CULTURE ET TAILLE : en gobelet ; fumier de ferme et superphosphates.
CONDITIONS CLIMATÉRIQUES DE LA VENDANGE : ordinaires.
ÉTAT DES RAISINS : sains et mûrs.
PRODUCTION A L'HECTARE : 60 hectos.
PROCÉDÉ DE VINIFICATION : ordinaire ; 10 gr. de bisulfite par hecto.

(1) Voir *Annales des falsifications*, Bull. Int. Rép. Fr. 1910, 18, p. 97.

Les directeurs des laboratoires agréés sont invités à recourir au service central, en lui soumettant les résultats analytiques dans tous les cas douteux ; après consultation de ces fiches, un avis peut leur être donné sur les conclusions à tirer de l'analyse.

Des mesures sont à l'étude, qui permettront la publication complète de cette enquête à partir de la récolte prochaine.

Les fiches dont il s'agit ne sont d'ailleurs utilisables que lorsque l'origine précise du vin est connue, ce qui n'est généralement pas le cas pour les laboratoires administratifs, car, nous le répétons, les échantillons leur arrivent le plus souvent avec une désignation vague, les intéressés croyant être très habiles en refusant, ce qui est leur droit, de fournir des indications qu'il serait le plus souvent au contraire de leur intérêt de donner. Parfois, cependant, le concours des experts degustateurs attachés aux laboratoires permet de trancher cette question d'origine ou, tout au moins, de distinguer un coupage d'un vin d'une provenance bien déterminée.

C'est seulement en l'absence de toute indication sur l'origine qu'on applique les règles générales, conformément aux instructions ci-après établies par la *Commission technique permanente*. Nous ajouterons que le fait pour un vin de satisfaire à ces conditions ne suffit pas toujours pour l'innocenter. Dans bien des cas, pour les vins d'Algérie et les vins d'Espagne, par exemple, qui sont tout à fait à l'ordre du jour, il serait péril de vouloir s'en tenir à ces règles. Nous sommes loin, comme on le voit, du système suranné des moyennes et des conclusions au barème, auquel certains chimistes ont cependant encore recours.

Voici, à titre de documentation, la notice officielle du service de la répression des fraudes :

RENSEIGNEMENTS ET DOCUMENTS

POUR L'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES VINS ORDINAIRES.

1^o Fraudes consistant dans l'addition aux vins de substances étrangères dont l'emploi est interdit.

L'analyse peut révéler la présence d'une substance étrangère à la composition du vin, et dont l'emploi est interdit. Les principales substances qu'on peut rencontrer ainsi sont :

Des antiseptiques, tels que acides salicylique, borique, benzoïque, fluorhydrique, ajoutés, libres ou en combinaison ;

Des acides minéraux libres (acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique) ;

Des matières colorantes étrangères au vin ;

Des édulcorants artificiels, tels que la saccharine et ses dérivés ;

Des substances provenant du dépiquage des vins ;

Des sels de baryum ou de strontium ayant servi à effectuer le déplâtre ;

De la dextrine, révélant l'addition du glucose commercial ;

Du saccharose ou du sucre inverti provenant de l'addition de moûts ou de sucre.

2^o Fraudes consistant dans l'emploi de certaines substances à une dose supérieure à celle qui est permise.

Ces substances sont :

Sulfates, à une dose supérieure à la quantité correspondant à 2 gr. par litre de sulfate de potassium ;

Chlorures, à une dose supérieure à la quantité correspondant à 1 gr. par litre de chlorure de sodium ;

Acide sulfureux, libre et combiné, à une dose totale supérieure à 0gr.350 par litre (1) ;

Acide citrique, à une dose supérieure à 0gr.500 par litre.

3^o Fraudes ayant pour but l'augmentation du volume.

C'est surtout le mouillage, masqué souvent par une addition d'alcool, de sucre, d'acide (notamment acide tartrique), de glycérine ou de diverses substances extractives.

La caractérisation de ces fraudes est délicate. Il faut, toutes les fois que ce sera possible, procéder par comparaison. Si l'on connaît la provenance du vin, on comparera les résultats obtenus avec ceux que donnent les vins de même origine. Il en sera de même d'un coupage dont on connaît les constituants.

On procédera aussi par comparaison lorsqu'on examinera des vins prélevés dans des conditions spéciales, par exemple des vins prélevés chez les débitants, les uns en fûts pleins, les autres en fûts en vidange, ou encore des vins prélevés chez un débitant et sur une expédition de son fournisseur.

On conçoit que, dans ces divers cas, la collaboration constante du service technique avec le service d'inspection soit indispensable.

En l'absence de tout renseignement sur l'origine du vin et de tout élément permettant d'effectuer utilement des comparaisons, ce qui sera certainement le cas le plus fréquent, on appuiera la conclusion sur les indices suivants :

A. — FAIBLESSE GÉNÉRALE DES DIVERS ÉLÉMENTS.

Il ne saurait être donné ici de limite absolue, le degré d'alcool étant très variable et la teneur en certains principes variant tantôt en plus, tantôt en moins suivant le degré alcoolique.

Le tartre, par exemple, diminue normalement, tandis que le degré alcoolique augmente.

Sous l'influence de certaines maladies microbiennes, le tartre diminue et peut même disparaître. Cette altération se traduit souvent par une teneur élevée en acidité volatile et par l'existence de microorganismes.

B. — RAPPORT DE L'ALCOOL A L'EXTRAIT A 100^o.

Ce rapport s'obtient en divisant le poids total et par litre de l'alcool réel et en puissance à l'état de sucre (2) par le poids de l'extrait à 100^o diminué au préalable :

(1) Modifié par la Circulaire du 14 avril 1911 (*Annales de chimie analytique*, 1911, p. 242).

(2) Le poids total de l'alcool est donné par la formule suivante :
[vol. de l'alcool \times 8 + (poids de sucre — 1) \times 0,45].

1^o Du poids de matières réductrices, exprimées en glucose, excédant 4 gr. ;

2^o Du poids de sulfate de potasse excédant 4 gr. ;

3^o Du poids de l'acide tartrique non combiné, excédant 1/2 gr. pour les vins rouges et 1 gr. pour les vins blancs ;

4^o Du poids des matières fixes étrangères au vin dosées au cours de l'analyse.

Le quotient varie entre 2,5 et 4,5 pour les vins rouges, et entre 3,5 et 6,5 pour les vins blancs. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il dépasse les limites ci-dessus. Ce fait doit donc être considéré comme une présomption de sucrage des moûts ou d'alcoolisation des vins (vinage).

De ces deux fraudes, la dernière sera la plus probable lorsque la différence de poids entre l'extrait à 100^o brut et l'extrait dans le vide sera moindre de 0gr.55 par degré d'alcool.

Comme le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ est, en général, d'autant plus faible que le degré alcoolique est lui-même moins élevé, la présomption de vinage ou de sucrage sera d'autant plus forte que le titre alcoolique du vin considéré sera plus faible.

Le rapport maximum est atteint pour les vins dont le titre alcoolique est voisin de 16^o (1).

C. — SOMME ALCOOL + ACIDITÉ FIXE (A. GAUTIER).

Pour obtenir cet indice, on additionne le degré alcoolique total (2, l'acidité fixe et le dixième de l'acidité volatile, puis on défalque de ce total :

1^o 0,20 par gr. de K^2SO^4 excédant 2 gr. ;

2^o La valeur sulfurique de l'acide tartrique non combiné excédant 1/2 gr. pour les vins rouges et 1 gr. pour les vins blancs ;

3^o La valeur sulfurique des acides étrangers qui auraient été ajoutés au vin ;

4^o La proportion d'alcool présumée provenir du vinage ou du sucrage lorsque le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ dépasse 4,5 pour les vins rouges et 6,5 pour les vins blancs.

La somme alcool + acidité fixe varie généralement de 13 à 17.

Pour les vins rouges, on présumera le mouillage lorsque la somme s'abaissera au-dessous de 12,5, ou, dans le cas des vins d'aramon de plaine, au-dessous de 14,5. Cette règle s'applique à la presque totalité des vins blancs.

D. — RAPPORT DE L'ACIDITÉ FIXE A L'ALCOOL (HALPHEN).

M. Halphen, se basant sur le fait d'observation que l'acidité du vin

(1) La surforce alcoolique résultant du sucrage des moûts ou du vinage peut être évalué approximativement, en degrés d'alcool, par la formule suivante :

$$\frac{\text{Alcool total} - \text{Extrait réduit} \times 4,5 \text{ (ou } 6,5)}{8}$$
, en prenant le nombre 4,5 s'il

s'agit de vins rouges, et, au contraire, 6,5 dans le cas des vins blancs.

(2) Le degré total s'obtient en divisant par 8 le poids total de l'alcool, défini comme précédemment.

varie en sens inverse du degré alcoolique (1), fait déjà utilisé pour l'indice C, apprécie le mouillage d'après la quantité d'acidité que fournit le vin par degré d'alcool.

L'acidité envisagée par M. Halphen est l'acidité totale d'un vin ne contenant pas d'acides additionnels et ne renfermant pas plus de 0gr.70 d'acidité volatile, exprimée en acide sulfurique; s'il en était autrement, il faudrait déduire l'acidité étrangère après l'avoir exprimée en acide sulfurique.

Le rapport Halphen est exprimé par :

$$R = \frac{\text{acidité fixe} + 0,70}{\text{degré alcoolique}}$$

La valeur de R étant obtenue, on consultera le graphique (2) établi après étude d'un grand nombre d'analyses de vins naturels.

Si, en portant la valeur de R sur le graphique, on trouve un degré alcoolique D' sensiblement supérieur au degré D obtenu par le dosage direct de l'alcool, on présumera le mouillage.

Son évaluation p. 100 sera donnée par la formule :

$$\left(1 - \frac{D}{D'}\right) \times 100.$$

E. — RAPPORT ROOS.

Cet indice est basé sur le fait d'observation déjà indiqué pour l'indice B que le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ est d'autant plus faible que le titre alcoolique est lui-même faible. Il s'obtient en divisant la somme alcool + acidité fixe par le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$, ces deux nombres étant obtenus comme il est dit en C et B.

Le rapport Roos sera donc exprimé par :

$$E = \frac{C}{B}$$

Pour les vins rouges, la valeur de E est ordinairement égale ou supérieure à 3,2, même pour les vins naturels faibles. Elle ne s'abaisse pas au-dessous de 3 dans les cas les plus exceptionnels.

Pour les vins blancs, cette limite minima est de 2,4.

Quand on atteindra pour E une valeur inférieure à ces minima, il y aura présomption de mouillage.

Remarque. — La présomption de mouillage est particulièrement bien fondée lorsqu'il y a concordance entre les indications fournies par le calcul des indices C, D, E précédents.

(1) Le degré alcoolique envisagé ici est le degré observé, diminué, s'il y a lieu, de la surforce alcoolique calculée suivant la formule précédemment indiquée.

(2) On trouvera ce graphique dans les *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 197.

VINS ALTÉRÉS (I).

L'altération des vins sera caractérisée, soit par la présence des microorganismes des diverses maladies des vins (acescence, tourne, etc.), soit par les modifications de composition chimique produites par ces microorganismes.

L'acescence est caractérisée par l'accroissement de l'acidité volatile. Il y a lieu de considérer comme piqué tout vin contenant plus de 1gr.65 d'acidité volatile (en SO^{H}_2); soit 2 gr. en acide acétique.

Nota. — Les vins piqués ne doivent pas être considérés comme des produits falsifiés ou des produits corrompus.

Néanmoins, leur vente constitue le délit de tromperie sur la nature de la marchandise vendue (loi du 1^{er} août 1903, art. 1^{er}), quand l'acheteur n'a pas été prévenu de cette altération.

Circulaire du Ministre de l'Agriculture relative aux dénominations applicables aux coupages des eaux-de-vie naturelles avec l'alcool d'industrie. —

Nous publions ci-dessous une circulaire en date du 12 septembre 1914, publiée dans le *Journal officiel* du 6 octobre 1914, adressée aux directeurs de laboratoires agréés et concernant : 1^o les dénominations applicables aux coupages des eaux de-vie naturelles avec l'alcool d'industrie; 2^o l'emploi du mot *fine*.

Dans l'intérêt du commerce honnête et des consommateurs, il m'a

(1) Ce dernier article a été modifié par la circulaire ministérielle du 17 juin 1910 :

Doivent être considérés comme impropres à la consommation :

I. — En se basant sur l'avis des dégustateurs experts : vins tarés et reconnus inconsommables en raison de leur goût anormal, moisi, putride, etc., et vins cassés, bien que la composition chimique des dits vins ne soit pas sensiblement modifiée.

II. — En se basant sur les résultats analytiques obtenus : vins atteints d'acescence simple, caractérisés par une acidité volatile supérieure à 2gr.50 par litre, exprimée en acide sulfurique, ou supérieure à 2gr. seulement, mais présentant nettement à la dégustation les caractères des vins piqués, sans que les éléments constitutifs soient sensiblement modifiés, et dont l'aspect reste normal.

Vins atteints d'autres maladies, avec ou sans acescence, dont l'aspect et le goût sont anormaux et caractérisés, soit par la présence de deux au moins des trois caractères suivants :

Acidité volatile supérieure à 1gr.75, exprimée en acide sulfurique ;

Teneur en acide tartrique total, exprimé en bitartrate de potassium, inférieure à 1gr.25 par litre ;

Teneur en ammoniacque supérieure à 20 milligr. par litre.

Soit une teneur en acide tartrique total exprimé en bitartrate de potassium inférieure à 0gr.50 par litre.

Un vin « impropre à la consommation » doit être considéré comme ne répondant pas à la définition des vins (art. 1^{er} du décret du 3 septembre 1907). Il ne peut être détenu ou vendu que comme un produit destiné à la vinaigrerie ou à la distillerie et ne peut aller à la consommation d'une façon détournée en entrant dans les coupages.

Sa vente constitue le délit de tromperie sur la nature de la marchandise (art. 1^{er} de la loi du 1^{er} août 1905), si l'acheteur n'a pas été expressément averti de l'état d'altération du produit.

paru nécessaire de mettre fin à l'incertitude qui règne encore relativement aux dénominations applicables aux coupages d'eaux-de-vie naturelles avec l'alcool d'industrie.

Ces dénominations manquent, en effet, de précision et créent ainsi une équivoque dont profitent seuls les fraudeurs.

Le décret du 3 septembre 1907 sur les vins, les vins mousseux, les eaux-de vie et les spiritueux, permet de désigner sous le nom d'*eau-de vie* les mélanges d'eaux-de-vie naturelles et d'alcool d'industrie, mais il ne fixe pas de limite aux proportions relatives des éléments entrant dans le mélange. Ce texte ne fait, par suite, aucune différence entre l'alcool d'industrie contenant une proportion infinitésimale d'eau-de-vie de vin, par exemple, et la même eau-de-vie de vin coupée d'une petite quantité d'alcool d'industrie.

D'autre part, le décret dont il s'agit ne contient aucune disposition concernant l'emploi du mot *fine*.

Dans ces conditions, pour pourvoir à l'insuffisance des textes, il y avait lieu de soumettre la question à l'examen de la sous-commission commerciale, de la Commission instituée auprès de mon administration pour élaborer les projets de règlements relatifs à l'application de la loi du 1^{er} août 1905, en ce qui concerne les boissons, et qui compte dans son sein les représentants les plus autorisés de la production et du commerce des eaux-de-vie.

Les avis de cette Commission, en raison même de sa composition, doivent être considérés comme étant l'expression des usages loyaux du commerce qui, à défaut de dispositions explicites, sont la seule base sur laquelle la répression des fraudes puissent s'appuyer.

En conséquence, vous aurez à considérer comme contrevenant à la loi les eaux-de-vie dont la dénomination de vente ne correspond pas aux règles ci-après.

Toutefois, afin de laisser aux commerçants en eaux-de-vie le temps de se conformer aux dispositions visées sous les numéros 2, 3 et 4, je vous prie de surseoir à leur application jusqu'au 1^{er} septembre 1912.

1. — Le mot *fine*, suivi d'une dénomination géographique de région viticole ou cidricole, ne peut s'appliquer qu'à une eau-de-vie naturelle provenant exclusivement de la région ainsi désignée.

Exemple : *fine champagne* désigne le cognac de la grande et de la petite Champagne ;

Fine Calvados désigne une eau de vie de cidre de Normandie ;

Fine Béziers désigne une eau-de-vie de vin de la région de Béziers.

La même règle s'applique au mot *eau de-vie*.

Ainsi, une *eau de vie de Montpellier* désigne l'eau-de-vie de vin de la région de Montpellier (1).

2. — Le mot *fine*, employé seul ou suivi du nom du vendeur ou d'une marque de fabrique ou de commerce, s'applique exclusivement à une eau-de-vie naturelle ou à un mélange d'eaux-de-vie naturelles.

Exemples : *fine* ; *fine supérieure* ; *fine XXXX* ; *fine Durand* ; *fine de la maison* ; *grande fine*,

3. — La dénomination *eau-de-vie*, accompagnée du qualificatif *fine*, ou d'un adjectif visant la qualité du produit, ne peut s'appliquer qu'à

(1) Le Nord n'étant pas une région viticole, ni cidricole, il s'ensuit que les dénominations *fine du Nord*, *eau-de-vie du Nord* ne sont pas visées ici.

une eau-de-vie naturelle ou à un coupage d'alcool d'industrie et d'eau-de-vie naturelle contenant au moins 50 p. 100 de cette dernière.

Exemples : eau-de-vie fine ; eau-de-vie surfine ; eau-de-vie superfine ; grande eau-de-vie fine ; eau-de-vie supérieure ; eau-de-vie extra.

4. — Le mot *eau-de-vie*, employé seul ou accompagné d'un qualificatif ne visant pas la qualité du produit peut s'appliquer aux coupages d'alcool d'industrie et d'eau-de-vie naturelle contenant moins de 50 p. 100 de cette dernière ou à l'alcool d'industrie réduit au degré de consommation.

Exemples : eau-de-vie ; eau-de-vie blanche ; blanche ; eau-de-vie jaune ; jaune ; eau-de-vie du Nord ; eau-de-vie de grains.

J'estime que la présence d'attributs ou signes tels que : feuilles de vigne, grappes de raisins, etc., sur une étiquette couvrant une eau de-vie de cette catégorie n'est pas admissible et constitue une infraction à l'article 13 du décret du 3 septembre 1907.

5. — D'autre part, et conformément à l'article 7 du décret du 3 septembre 1907, il demeure entendu que les eaux-de-vie naturelles mélangées d'alcool d'industrie peuvent être désignées sous leur nom spécifique suivi du terme *fantaisie*.

Exemples : eau-de-vie de vin fantaisie ; eau-de-vie de cidre fantaisie ; eau-de-vie de marc fantaisie ; marc fantaisie ; kirsch fantaisie ; quetsch fantaisie ; rhum fantaisie ; tafia fantaisie.

Mais, bien que ledit article n'ait fixé aucune limite extrême aux proportions réciproques des éléments du mélange, j'estime que la proportion d'eau-de-vie naturelle doit être suffisante pour que le mélange conserve les propriétés de goût et d'odeur qui caractérisent ladite eau-de-vie.

Addition volontaire d'eau dans les beurres (circulaire du Ministre de l'Agriculture aux laboratoires agréés — 20 juillet 1914). — L'addition volontaire d'eau dans les beurres est une opération frauduleuse qui lèse les intérêts des consommateurs et des producteurs plus gravement encore que la falsification par introduction dans le beurre de matières grasses, telles que la margarine ou la graisse de coco.

Cette manœuvre tend à devenir de plus en plus fréquente, en raison des bénéfices élevés qu'elle procure et de l'impunité relative dont elle jouit.

En effet, la plupart du temps, la présence d'un excès d'eau dans un beurre est attribuée, par les experts, à un manque de soins dans la préparation. En tout cas, ils n'osent pas affirmer que le fait résulte d'une addition volontaire.

Aussi, les Parquets ont-ils une tendance de plus en plus marquée à classer sans suite les affaires de cette nature.

Le malaxage des beurres à une température trop élevée a pour effet d'y émulsionner de l'eau d'une façon d'autant plus parfaite et en quantité d'autant plus importante que l'opération est prolongée davantage.

Les industriels qui emploient des malaxeurs ne peuvent ignorer ce fait, qui se traduit pour eux par un bénéfice correspondant.

Mais il est facile de distinguer, ainsi que l'a montré M. Vuastart,

un beurre ainsi traité d'un beurre contenant accidentellement un excès d'eau.

Ces derniers ne sont pas homogènes; leur section laisse perler de grosses gouttes d'eau limpide ou laiteuse lorsque le délaitage a été imparfait. De tels beurres, mais délaités, s'allèrent rapidement et prennent en quelques jours une odeur de fromage.

Au contraire, les beurres additionnés d'eau intentionnellement ont une pâte homogène et une consistance molle, même en hiver. L'eau s'y trouve parfaitement émulsionnée; aussi leur coupe ne laisse-t-elle pas suinter de gouttelettes d'eau. Leur surface prend très vite une nuance foncée.

Je vous serais donc obligé de tenir compte de ces observations pour formuler en conséquence les conclusions d'analyse, lesquelles, suivant le cas, pourraient être rédigées ainsi :

1^o Beurre contenant un excès d'humidité, qui peut être attribuée à un manque de soin dans la préparation ou à une fabrication défectueuse.

2^o Beurre falsifié par incorporation volontaire d'un excès d'eau. En raison de l'aspect du produit, on ne peut attribuer l'excès d'eau constaté à un manque de soin dans la fabrication.

Il y a lieu d'espérer que, dans ce dernier cas, les poursuites aboutiront à une condamnation.

Expertise contradictoire de la loi du 1^{er} août 1905. Obligation de la discussion contradictoire entre les experts. Nullité de l'expertise composée d'analyses parallèles (Cour d'appel d'Angers, 12 octobre 1914). —

Attendu que l'article 12 de la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes dispose : « Toutes les expertises nécessitées par l'application de la présente loi seront contradictoires », et que le décret du 31 juillet 1906 a réglementé, dans son titre III, le fonctionnement de l'expertise contradictoire en prescrivant qu'il y serait procédé « par deux experts, l'un désigné par le juge d'instruction, l'autre par la personne contre laquelle l'instruction est ouverte »; qu'ainsi, dans la pensée du législateur, cette expression « contradictoire » signifie clairement que les experts, libres d'ailleurs, aux termes du dit décret, de réaliser à leur gré et par les procédés de leur choix les analyses des denrées et produits à eux remis, sont au moins tenus soit verbalement, soit par écrit, de se communiquer les résultats de leurs travaux et de discuter leurs conclusions avant de déposer leurs rapports; qu'une expertise faite par deux experts qui ne se sont livrés à aucun examen contradictoire de leurs opérations et des conclusions qu'ils en déduisent est manifestement contraire à la loi et entachée de nullité;

Attendu, en fait, que, dans la poursuite dirigée contre le sieur X..., les experts Morancé et Levermieux, désignés, le premier par le prévenu, le second par le juge d'instruction du Mans, ont, aux termes de leurs rapports du 22 juin 1911, procédé à des expertises parallèles et non contradictoires et qu'il ne résulte d'aucune des pièces de l'instruction qu'ils aient examiné ensemble les résultats de leurs analyses et leurs conclusions avant de rédiger et de déposer leurs rapports; que leur expertise est donc nulle et que cette nullité entraîne celle de la poursuite qui a suivi;

Par ces motifs, infirme le jugement du Tribunal correctionnel du Mans du 20 juillet 1911 ; dit nulles l'expertise du 22 juin 1911 et l'action dirigée en conséquence contre X... ; renvoie le prévenu des fins de la poursuite sans dépens ; dit que les dépens seront supportés par l'Administration des contributions indirectes, partie civile.

Note. — La loi du 1^{er} août 1905, dans son article 12, dispose expressément : « Toutes les expertises nécessitées par l'application de « la présente loi, seront contradictoires. »

La Cour de cassation, dans un arrêt du 12 janvier 1907, avait affirmé en termes catégoriques la nécessité, pour l'expertise de la loi de 1905, d'être contradictoire (*Législation et jurisprudence sur les fraudes et falsifications*, par Xavier de Borssat, page 463).

La Cour d'appel de Paris avait décidé, le 4 juin 1910, que, dans tous les cas, même lorsque l'instance en infraction à la loi de 1905 est entreprise par citation directe d'un plaignant, l'expertise doit être diligentée suivant le décret du 31 juillet 1906 par deux experts choisis, l'un par l'accusé, l'autre par le juge d'instruction.

Le tribunal correctionnel d'Issoudun avait aussi déclaré nulle, le 16 janvier 1914, une expertise faite par un seul expert, même nommé par l'accusé.

La Cour d'appel d'Angers complète ces intéressantes décisions en proclamant l'obligation pour les experts contradictoires de discuter entre eux les résultats de leurs travaux ; en statuant ainsi, elle a tenu compte des travaux préparatoires de la loi de 1905.

A la Chambre des députés, MM. Devins, Cazeneuve et Vigouroux demandaient que la loi projetée réglementât elle-même les détails de l'expertise contradictoire ; le ministre de l'Agriculture promit d'introduire, dans le règlement d'administration publique, des dispositions de détail conformes à celles prévues dans la proposition de loi sur les expertises médico-légales et chimico-légales présentée par M. Cruppi (Voir de Borssat, page 196).

Or si l'on se reporte au texte de la proposition de M. Cruppi, dont le texte se trouve dans la première édition de l'ouvrage ci-dessus, p. 48, on y lit ceci, article 7 : « Les experts désignés conformément aux « dispositions ci-dessus jouissent des mêmes droits et prérogatives. « Ils procèdent ensemble à toutes les opérations, et leurs conclusions « sont prises dans un rapport commun, après avoir été discutées con- « tradictoirement ».

Le 18 novembre 1907, répondant à M. Fleurent, le ministre de l'Agriculture disait : « Les deux experts causent entre eux, se com- « muniquent leurs conclusions, ou tout au moins, au moment où l'ex- « pertise contradictoire va se résoudre en conclusions, les experts « se voient et discutent » (de Borssat, p. 260).

Le 28 février 1908, en réponse à M. Raiberti : « Désormais, en « France, au lieu de l'unique expert officiel, il y aura l'expert désigné « par le juge ou par la juridiction de répression et l'expert désigné par « l'accusé, qui auront des droits égaux, des devoirs égaux.

« Ils collaboreront ; ils feront un rapport commun après une discus- « sion contradictoire, c'est-à-dire après une discussion à laquelle « chacun aura pris part sur un pied de parfaite et complète égalité » (Monier, Chesney et Roux, p. 243 ; de Borssat, p. 264).

Et le ministre de la Justice exprimait la même pensée d'une manière

encore plus précise dans la circulaire du 29 septembre 1908 : (Monier, Chesney et Roux, t. II, p. 46; Lemercier, p. 229; Villiers, Collin et Fayolle, p. 767; Toubeau, p. 315; de Borssat, p. 117).

« Les deux experts désignés comme il est dit à l'article 18, l'un par « le juge d'instruction et l'autre par la personne contre laquelle l'instruction est ouverte, sont libres de procéder, soit en commun, soit « chacun de son côté, aux analyses, expériences et autres opérations « que comporte leur mission; mais s'ils opèrent séparément, ils ne « doivent pas oublier cependant que, pour répondre aux prescriptions « formelles de la loi et du règlement d'administration publique, l'expertise doit être contradictoire. Or, on ne saurait admettre qu'elle « présente réellement ce caractère que si les experts, avant d'arrêter « leurs conclusions et de déposer leurs rapports, se communiquent et « discutent entre eux les résultats de leurs travaux ».

La Cour d'Angers a fait application de ces principes.

X. DE BORSSAT,
Avocat à la Cour d'appel.

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 1911-1912, 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. Bricard, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Mécanique. — M. Carlo Bourlet, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Machines. — M. Sauvage, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 heures 1/4 du soir, amphithéâtre C.

Physique appliquée aux arts. — M. Violle, professeur; M. Lemoine, remplaçant. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Electricité industrielle. — M. Marcel Desprez, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Métallurgie et travail des métaux. — M. Léon Guillet, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie. — M. Job, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre C.

Chimie agricole et analyse chimique. — M. Schlœsing père, professeur; M. Schlœsing fils, remplaçant. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir, amphithéâtre B.

Chimie industrielle. — M. Fleurent, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Chimie appliquée aux industries des matières colorantes, blanchiment, teinture, impressions et apprêts (chaire fondée par la ville de Paris). — M. Rosensthiel, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir, amphithéâtre B.

Chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie. — M. Verneuil, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre B.

Filature et tissage. — M. N., professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Constructions civiles. — M. J. Pillet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Art appliqué aux métiers. — M. L. Magne, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Agriculture. — M. N..., professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Economie politique et législation industrielle. — M. André Liesse, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Assurance et prévoyance sociales. — M. Mabillean, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, salle D.

Economie sociale. — M. Beauregard, chargé de cours. — Les samedis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Associations ouvrières (chaire fondée par la Ville de Paris). — M. Fournière, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir, salle D.

Droit commercial. — M. Alglave, chargé de cours. — Les mercredis, à 9 heures 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Hygiène industrielle. — M. Heim, chargé de cours. — Les samedis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Géographie commerciale et industrielle (cours fondé par la Ville de Paris). — M. Albert Métin, chargé de cours. — Les mercredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Concours pour le service des poudres et salpêtres

(Ministère de la Guerre). — Un concours est ouvert dans le service des poudres et salpêtres, pour le recrutement de chimistes devant remplir les fonctions ci-après :

1^o Un emploi de chimiste de recherches au Laboratoire central des poudres et salpêtres ;

2^o Trois emplois de chimistes stagiaires au laboratoire central, appelés ultérieurement à remplir les postes vacants dans les poudreries ;

3^o Un emploi de chimiste à la poudrerie du Ripault.

Les candidats sont invités à faire parvenir, avant le 25 novembre 1914, leurs titres et références au directeur du Laboratoire central des poudres, 12, quai Henri IV, à Paris. Cet établissement pourra leur donner tous renseignements sur les conditions et la date du concours.

Nomination. — Nous sommes heureux d'annoncer à nos lecteurs que, par décret du 21 octobre 1914, M. Eug. Roux, chef du service de la répression des fraudes, organisateur de ce service, qu'il a créé de toutes pièces avec l'autorité et la compétence qu'ont pu apprécier tous ceux qui ont été à même d'apprécier l'esprit de suite et les sentiments d'équité qu'il a constamment manifestés, vient d'être élevé au grade de directeur des services sanitaires et scientifiques et de la répression des fraudes au Ministère de l'Agriculture. Au nom de

TRAVAUX ORIGINAUX

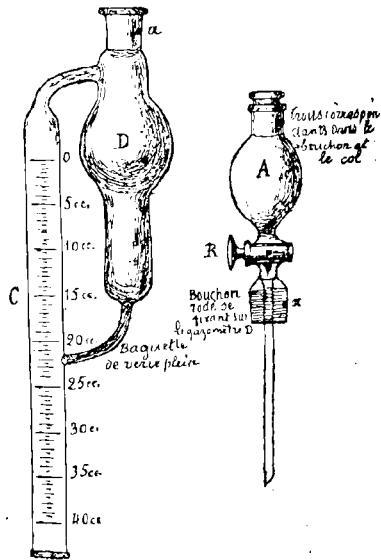
Nouvel uréomètre,

Par le D^r ESPINOZA TAMAYO, de Guayaquil.

Le nouvel uréomètre que j'ai fait construire (1) repose sur le même principe que celui d'Esbach. Au bouchon rodé, j'ai substitué une ampoule à robinet A, qui s'introduit dans le gazomètre D et le ferme par un rodage à l'émeri.

Pour faire fonctionner l'appareil, on verse, au moyen d'une pipette jaugée, 2 cc. de l'urine à essayer, qu'on fait tomber au fond du gazomètre, et l'on introduit dans l'ampoule le réactif (hypobromite de soude), en ayant soin de fermer préalablement le robinet R.

Lorsqu'on place l'ampoule dans le gazomètre, on met en regard les deux petits trous *a* ménagés dans les rodages; l'air extérieur pouvant pénétrer dans l'appareil, la pression intérieure est la même que celle de l'atmosphère au moment de l'expérience; on introduit le tout dans une grande éprouvette pleine d'eau; on fait alors tourner l'ampoule afin de supprimer la communication du gazomètre D avec l'air extérieur, et l'on ouvre le robinet pour laisser écouler le réactif dans l'urine. Il faut avoir soin de refermer le robinet avant que la totalité du réactif soit passée, afin de ne pas perdre de gaz, car la réaction est très vive. S'il se forme de la mousse, elle est retenue dans l'ampoule du gazomètre. Pour faciliter le mélange de l'urine et du réactif, on imprime à l'appareil quelques secousses. Dans le même but, on peut aussi introduire dans l'urine 2 ou 3 petites perles de verre.



(1) Cet appareil est construit par la maison Poulenc frères, 422, boulevard Saint-Germain, Paris.

Au bout de quelques minutes, on fait la lecture avec les précautions ordinaires sur la cloche C, graduée de 0 cc. à 40 cc. en demi-dixièmes de centimètre cube.

Les avantages de ce nouvel instrument sont : 1° sa parfaite fermeture, qui ne laisse échapper aucune portion du gaz dégagé ; 2° le gazomètre et la cloche gradués, étant plongés dans l'eau, sont à la même température, ainsi que le gaz qu'ils renferment, qui se trouve, par conséquent, à la température de l'eau et sous la pression atmosphérique.

Après chaque dosage, il faut avoir soin de bien laver les surfaces rodées et de les enduire de vaseline.

Emploi de la saponine pour homogénéiser les échantillons de lait destinés à l'analyse,

Par M. ALBERT FROUIN.

La première difficulté que rencontre l'expert chimiste chargé de faire une analyse de lait est d'obtenir un échantillon homogène sur lequel il puisse faire les prises d'essais nécessaires aux divers dosages.

Les échantillons prélevés à Paris par le service de répression des fraudes sont généralement conservés pendant plusieurs mois, à la température ordinaire, avant d'être remis à l'expert.

Dans ces conditions, et surtout pendant l'été, le lait subit souvent des fermentations qui transforment une partie plus ou moins considérable du lactose, et qui modifient ou transforment fréquemment la caséine elle-même, de sorte que le dosage de ces éléments est quelquefois impossible.

La crème se rassemble à la surface du lait, au bout d'un certain temps, variable du reste avec la température et la nature des fermentations qui se sont développées dans le lait ; les globules gras qui composent cette crème se soudent. Du reste, l'acidification du milieu coagule facilement les matières albuminoïdes entraînées par la crème et diminue la tension superficielle des globules gras.

Toutes ces modifications ne changent pas sensiblement le poids de la matière grasse ni celui de l'extrait dans le vide, qui, soit dit en passant, fournit toujours un poids plus élevé que celui de l'extrait à 100° ; mais, pour obtenir ces deux résultats, il faut avoir un échantillon homogène.

La neutralisation ou l'alcalinisation par l'ammoniaque, à la température de 40° environ, ne permet pas de mettre la crème en suspension, ou bien l'émulsion obtenue est tellement fugace

que, quelle que soit la rapidité avec laquelle on opère, on ne peut pas être certain d'avoir une prise d'essai homogène.

L'agitation vive ou prolongée, après neutralisation ou alcalinisation du lait, donne un résultat incertain, quand il n'est pas inverse de celui espéré. Cette agitation vive ou prolongée correspond à l'action bien connue du barattage; on obtient généralement, en dernier lieu, la séparation de la plus grande partie de la matière grasse sous forme de beurre.

J'ai pu homogénéiser des échantillons de lait très anciens, et même altérés, en ajoutant, à ce lait neutralisé, de la bile, qui, on le sait, possède la propriété d'émulsionner les graisses.

La bile, qu'on peut se procurer facilement aux abattoirs, se putréfie rapidement. Pour la conserver, il faut la filtrer sur bougie et la répartir aseptiquement dans des tubes stériles. On pourrait employer de la bile desséchée, ou encore préparer de la bile cristallisée de Plattner, mais ce sont là des préparations qui demandent un certain temps et qu'il faut faire à l'avance. Pour toutes ces raisons, j'ai pensé que ce moyen rencontrerait dans les laboratoires de chimie une très forte hostilité et j'ai été amené à remplacer la bile par la *saponine*, qu'il est facile de se procurer, et qui possède des propriétés émulsionnantes énergiques.

Le mode opératoire est simple : on neutralise le lait par l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline au papier de tournesol ; on ajoute environ 0 gr. 010 de saponine pour 200 cc de lait ; on porte le flacon dans un bain-marie tiède (j'ai opéré entre 40 et 56°) ; on agite fréquemment ; au bout de 10 minutes environ, on a une émulsion complète de la matière grasse et, par conséquent, un échantillon parfaitement homogène.

Au bout de 10 à 30 minutes, la crème commence à se séparer de nouveau dans certains échantillons, mais il suffit d'une légère agitation, sans élévation de température, pour remettre, d'une façon parfaite, la matière grasse en suspension.

L'utilisation de cette propriété émulsionnante de la saponine peut rendre des services pour l'analyse des échantillons de lait prélevés depuis un certain temps.

J'ajouterai que la petite quantité de saponine employée ne modifie pas les résultats analytiques.

Dosage de l'arsenic sous forme d'arsénio-molybdate d'ammoniaque,

Par M. H. PELLET.

MM. P. Champion et H. Pellet ont publié, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, en 1877 (page 6), un procédé géné-

ral de dosage de l'arsenic sous forme d'arsénio-molybdate d'ammoniaque.

D'après leurs expériences, le précipité jaune qui se forme contenait une quantité d'acide arsénieux telle que, en multipliant la quantité d'arsénio-molybdate d'ammoniaque par 4,38, on obtenait la dose d'acide arsénieux ; on multipliait par 5,1 pour avoir la dose d'acide arsénieux.

M. Maderna a publié, en 1910, la même méthode, et il indique que le rapport entre l'acide arsénieux et l'acide molybdique est de 1 : 24, dans le précipité jaune signalé par MM. Champion et Pellet.

Avec le coefficient 4,38 on trouve le rapport entre l'acide arsénieux et l'acide molybdique comme étant 1 : 21,8 ; la différence est faible ; mais on sait que les conditions dans lesquelles on se place pour la formation des précipités molybdiques influent sur la composition du précipité insoluble ; or les conditions indiquées par M. Maderna diffèrent sensiblement de celles dans lesquelles ont opéré MM. Champion et Pellet, ce qui peut expliquer l'écart dans le rapport entre l'acide molybdique et l'acide arsénieux.

Analyse des mélanges de cérésine et de paraffine,

Par M. N. CHERCHEFFSKY.

La différence des cours de la paraffine (45 à 55 fr. les 100 kil.) et de la cérésine d'ozokérite (300 fr. environ les 100 kilos) entraîne comme corollaire le contrôle minutieux des cérésines marchandes au point de vue de la fraude possible.

C'est la paraffine qui sert à frauder la cérésine, et sa recherche est particulièrement délicate, la distinction *chimique* de ces deux sortes de *cire minérale* n'étant guère possible.

La paraffine est un produit de distillation ; la cérésine est un produit qui est dérivé de l'ozokérite par traitement chimique et qui, par distillation, engendrerait des paraffines.

Les hydrocarbures constituant les deux produits sont en grande partie de la même série, et il est probable que leurs différences relèvent de l'isomérisie et de l'homologie, plutôt que de leur constitution proprement dite. Pour différencier les cérésines des paraffines, il faut surtout recourir aux caractères physiques.

Dans les cérésines commerciales, les paraffines contribuent d'une manière générale à abaisser le point de fusion, mais ce défaut trouve un correctif dans l'addition de cire de Carnauba ou de produits similaires.

Pour l'examen analytique d'une cérésine, il faut, avant tout,

séparer l'insaponifiable par les procédés généraux de l'analyse des corps gras (v. CHERCHEFFSKY. *Analyse générale des corps gras et cires organiques*, t. II, page 638 et suivantes), et les opérations doivent être faites sur cette fraction exclusivement constituée par la cérésine et la paraffine. Les points de fusion mentionnés dans cette étude ont été déterminés par la méthode de *la bique* (v. CHERCHEFFSKY. *Analyse des corps gras et des cires organiques*, tome I, pages 171 et 177)

Les caractères physiques suivants peuvent être mis à contribution pour l'analyse des mélanges de cérésine d'ozokérite et de paraffine :

Solubilité. — Le tableau suivant résume la solubilité comparée de la paraffine, type 52,54°, et de la cérésine d'ozokérite galicienne pure :

DISSOLVANTS	Solubilité en grammes à 15°	
	Cérésine pure (Point de fusion 68°7)	Paraffine pure (Point de fusion 53°7)
Alcool éthylique à 96°5.....	0,056 p.100	0,108 p.100
« méthylique à 99°25.....	0,016 —	0,094 —
« amylique 129°/131°.....	0,400 —	0,496 —
Sulfure de carbone pur.....	1,9716 —	19,072 —
Tétrachlorure de carbone pur.....	1,948 —	11,784 —
Chloroforme pur.....	1,276 —	5,332 —
Benzol cristallisable.....	0,784 —	4,540 —
Acétone 54/58°.....	0,028 —	0,120 —
Ether sulfurique à 65°.....	0,592 —	1,920 —
Essence minérale (D = 0,710).....	1,416 —	5,940 —

De ce tableau, il résulte que le sulfure de carbone et ensuite le tétrachlorure de carbone sont les dissolvants les plus caractéristiques. Ils précisent avec une netteté très grande la nature du produit examiné.

Bien entendu, la solubilité varie avec le point de fusion de la paraffine.

Dans les essais des mélanges de cérésine et de paraffine du commerce, on peut admettre les caractères du type de paraffine moyen de 52° de point de fusion.

Température critique de dissolution. — On désigne sous le nom de température critique de dissolution la température à laquelle la solution d'une substance dans un dissolvant se trouble par refroidissement.

Cette température est constante pour une même espèce, et

indépendante, dans de larges mesures, de la proportion de dissolvant et de substance employés pour l'essai.

Il importe surtout, pour que les essais soient comparables, d'adopter un dissolvant défini et toujours identique à lui-même.

La détermination de cette constante est simple, exige très peu de matière (0 gr. 5 à 1 gr.) et donne des indications extrêmement précises, permettant même son emploi comme procédé quantitatif.

L'essai est effectué dans un tube de verre de 9 centim. de longueur et de 6 à 8 millim. de diamètre, fermé à un bout et dans lequel on introduit soigneusement, pour ne pas souiller les parois du tube, au moyen d'un tube effilé, 4 à 5 gouttes de cire fondue (le tube effilé est préalablement chauffé pour éviter la solidification de la cire) et 8 à 10 gouttes du dissolvant choisi; on scelle ensuite le petit tube à la lampe d'émailleur avec les précautions d'usage pour les tubes scellés; on fixe le tube contre un bon thermomètre au moyen d'une bague en caoutchouc ou d'un bouchon de liège, de façon que les substances soient au niveau du réservoir à mercure du thermomètre; on chauffe doucement, soit au bain-marie, soit au bain d'huile ou de glycérine, suivant la température à atteindre; peu à peu, le ménisque de séparation s'aplatit, jusqu'à devenir horizontal; à ce moment, on agite verticalement le tube, tout en le laissant immergé dans le bain, pour rendre le mélange homogène; on retire le feu et on laisse refroidir le tube dans le bain, en agitant sans cesse avec le thermomètre. Dès la production de trouble, on note la température, qui représente la température critique de dissolution. L'essai est rapide, et il est utile de le recommencer pour le contrôler.

La température critique de dissolution d'un mélange étant la moyenne arithmétique des températures critiques de dissolution des constituants, on peut facilement déterminer la composition d'un mélange, connaissant sa température critique de dissolution, ainsi que celle des constituants.

Si l'on désigne par :

C la teneur pour 100 d'un mélange en cérésine,

T la température critique de dissolution du mélange,

t la température critique de dissolution de la cérésine,

t' la température critique de dissolution de la paraffine, on aura :

$$C = \frac{100 (T-t')}{t-t'}$$

et la teneur en paraffine sera $100 - C$.

La température critique de dissolution a été déterminée avec

différents dissolvants, et les résultats observés ont été résumés dans le tableau suivant pour la cérésine pure (point de fusion, 68°7) et pour la paraffine pure (point de fusion, 53°7).

Pour la pratique courante, j'ai accordé la préférence à l'alcool éthylique à 96°5.

Au point de vue quantitatif, la température critique de dissolution est d'une précision remarquable, si l'on se place rigoureu-

DISSOLVANTS	Cérésine pure	Paraffine fine	Différence
Alcool éthylique à 96°5.....	172°5	148°	24°5
» méthylique à 99°25.....	213	185	28
» amylique, point d'ébullition 129/131°.....	66	48,5	17,5
Sulfure de carbone pur.....	37,5	24	13,5
Tétrachlorure de carbone pur.....	48	26,5	21,5
Chloroforme pur.....	47,5	30	17,5
Benzol cristallisable.....	47	27,5	19,5
Acétone, point d'ébullition 56,58°.....	117	94,5	22,5
Ether sulfurique à 65°.....	49	33,5	15,5
Essence de pétrole, densité 0,6886.....	58,5	42	16,5
Toluène pur.....	48,5	29,5	19
Xylène pur.....	48,5	30	18,5
Essence de térébenthine (D = 0,8725).....	58	37,5	20,5
Anhydride acétique.....	188	164	24
Acide acétique cristallisable.....	233	206,5	26,5

sement dans les mêmes conditions, c'est-à-dire si l'on opère sur des mélanges de cérésine d'ozokérite et de paraffine de types déterminés, et avec le même dissolvant.

Le tableau suivant résume les essais effectués avec des mélanges d'une paraffine fondant à 53°7 et d'une cérésine fondant à 68°7, en se servant d'alcool éthylique à 96°5. Dans la première colonne, sous la rubrique *Observations*, figurent les résultats analytiques, et dans la deuxième colonne, sous la rubrique *Interpolation*, figurent les données obtenues par calcul à l'aide des caractères observés avec la paraffine et la cérésine pures :

	Observations	Interpolation
Cérésine pure.....	172°5	172°5
90 p. 100 cérésine pure et 10 p. 100 paraffine pure.....	169,8	170
80 p. 100 — 20 p. 100 —.....	167,5	167,5
70 p. 100 — 30 p. 100 —.....	165,6	165
60 p. 100 — 40 p. 100 —.....	163	162,7
50 p. 100 — 50 p. 100 —.....	160,7	160,3
40 p. 100 — 60 p. 100 —.....	158,4	158,2
30 p. 100 — 70 p. 100 —.....	155,2	155,4
20 p. 100 — 80 p. 100 —.....	152,4	152,9
10 p. 100 — 90 p. 100 —.....	150,7	150,5
Paraffine pure.....	148	148

Il faut remarquer que, si pour la cérésine d'ozokérite pure la température critique de dissolution est à peu de chose près constante, il n'en est plus de même pour la paraffine, dont le point de fusion influence notablement la valeur de la température critique. Ces deux constantes sont toutefois en relations si étroites que la connaissance de l'une permet de déterminer la valeur approximative de l'autre.

Le tableau suivant résume les températures critiques de dissolution d'un ensemble de paraffines à point de fusion déterminé

Point de fusion	Température critique de dissolution	Point de fusion	Température critique de dissolution
50°	144°	56°	150°
51	145	57	151
52	146	58	152
53	147	59	153
54	148	60	154
55	149		

par la méthode de *la bague*, en opérant toujours avec de l'alcool éthylique à 96°5.

En général, on se sert de paraffine 50/54 pour les coupages avec la cérésine. Il faut donc adopter une valeur moyenne de 146° pour la température critique de dissolution de la paraffine présumée dans le mélange examiné. Pour la cérésine, on peut adopter la valeur de 172° en chiffres ronds.

Si donc une cérésine soumise à l'analyse présente une température critique de dissolution de 159°, on conclura qu'elle est constituée par un mélange de 50 p. 100 d'une paraffine de type moyen de 52° et de 50 p. 100 de cérésine.

Bien entendu l'essai doit être effectué avec l'alcool éthylique à 96°5 et sur la fraction *insaponifiable* du produit soumis à l'analyse.

Au cas où un autre dissolvant serait adopté, il suffirait de déterminer les constantes correspondantes de la paraffine du type moyen 52° et de la cérésine pure, pour le calcul par interpolation de la teneur des constituants.

Température de trouble. — La définition de cette constante est la même que celle de la température critique de dissolution. Si une autre dénomination lui a été donnée, c'est pour qu'on sache implicitement que sa détermination est quelque peu différente.

On opère en ce cas en tube ouvert, au lieu du tube scellé, et ce

procédé n'est applicable que lorsque la température de trouble est inférieure à la température d'ébullition du dissolvant.

On se sert du dispositif suivant : on introduit environ 2cc. de la cérésine fondue à examiner et 4 cc. du dissolvant dans un tube à essai de 7 à 8 centim. de longueur sur 1 centim. de diamètre; au moyen d'un bouchon percé, on adapte au tube un thermomètre dont le réservoir doit être entièrement immergé, sans toucher ni aux parois ni au fond du tube; une bague en caoutchouc ou en liège, placée à la partie supérieure de ce tube, en augmente à cet endroit le diamètre extérieur. On place ce tube dans un bouchon portant une échancrure latérale, destinée au passage de l'air chaud et percé d'un trou central plus large que le tube et plus petit que la partie munie de la bague en caoutchouc. De cette manière, le tube peut être suspendu au bouchon et être mobile. Le bouchon et son tube sont disposés sur un verre de lampe, maintenu verticalement par une pince et formant support. Une petite flamme, placée au-dessous du verre de lampe, sert de source de chaleur. On commence à chauffer, en ayant soin d'agiter, par de petits mouvements ascendants et descendants ou par rotation, le tube qui contient le produit à essayer, et l'on suit l'opération jusqu'à obtention d'un liquide homogène; on enlève alors la source de chaleur et l'on continue à agiter; on note la température à laquelle se manifeste le trouble; celle-ci étant la moyenne arithmétique des températures de trouble des constituants, on peut déterminer, par simple calcul, la proportion des constituants d'un mélange (V. CHERCHEFFSKY. *Analyse générale des corps gras et cires organiques*, t. I, p. 315). La détermination de cette constante étant très rapide, on la recommence plusieurs fois pour le contrôle, et l'on prend la moyenne des diverses observations.

Le tableau suivant donne les températures de trouble observées avec différents dissolvants pour la paraffine fondant à 53°7 et la cérésine pure fondant à 68°7.

DISSOLVANTS	Cérésine pure	Paraffine pure	Différence
Alcool amylique 129/131	66° 4	51°	15° 4
Sulfure de carbone pur.....	40,3	14,8	25,5
Tétrachlorure de carbone pur.....	42,1	23,5	18,6
Chloroforme pur.....	41,8	24,9	16,9
Benzol cristallisable.....	47,4	24,7	22,7
Toluène pur.....	41	24,5	16,5
Xylène pur.....	46,2	26,4	19,8
Essence de pétrole. (D. = 0,6886).....	45,1	28,8	16,3
Essence de térébenthine. (D = 0,8725).....	51,3	29,8	21,5

Comme dissolvant, je préconise, pour cette détermination, le benzol cristallisable, qui présente un point d'ébullition assez élevé (80°5), une composition définie et constante, parce qu'il existe une assez grande différence (22°7) entre la température de trouble de la cérésine et celui de la paraffine à des températures d'observations convenables (47°4 et 24°7). Les divers dissolvants ci-dessus se contrôlent d'ailleurs mutuellement (comme pour la température critique de dissolution).

Le benzol cristallisable pourrait même permettre dans une certaine limite la séparation de la cérésine et de la paraffine, par suite de la différence de leur solubilité.

Indice de réfraction. — Cette constante a été déterminée à l'aide du réfractomètre Zeiss-Abbe-Wollny à deux températures : 78°, point d'ébullition de l'alcool éthylique, et 100°, point d'ébullition de l'eau.

Par le calcul, on peut ramener cette constante à n'importe quelle température.

Pour la cérésine pure fondant à 68°7, l'indice de réfraction observé a été :

à 78°	1,4352
à 100°	1,4268

Et pour la paraffine pure fondant à 53°7 :

à 78°	1,4280
à 100°	1,4185

On voit qu'à la même température, la différence des indices de réfraction de la cérésine et de la paraffine est assez importante pour permettre la différenciation de ces deux sortes de composés.

Par interpolation, on peut déterminer la composition quantitative d'un mélange de cérésine et de paraffine. Toutefois, il faut noter que les observations ci-dessus se rapportent au type 53°7 comme point de fusion de la paraffine.

Dans les essais courants, il faut adopter les constantes de la paraffine du type 52°, en admettant, ainsi qu'il est mentionné précédemment, l'emploi de ce type moyen dans les coupages commerciaux.

Conclusions. — La solubilité, la température critique de dissolution, la température de trouble et l'indice de réfraction permettent l'examen analytique d'une cérésine commerciale, avec toute la netteté désirable.

Le tableau suivant résume les caractères généraux de quelques paraffines et cérésines :

NATURE DU PRODUIT	PROVENANCE	Point de fusion (méthode de la bague)	Indice de réfraction A		Variation p. 100 C. (Unité du 4 ^e ordre entre 78° et 100°)	Température critique de dissolution avec alcool éthylique à 95°5	Température de trouble avec benzol cristallisable	Solubilité dans le sulfure de carbone à 15° C (p. 100 cc. de solution)
			78°	100°				
Paraffine 3 AB.	Amérique	53,7	1,4280	1,4185	4,5	148	24,7	19,07
» de schiste 3 R..	Autun	42,1	1,4238	1,4152	4,1	136,5	—	32,68
» » 4 R..	Autun	46,5	1,4245	1,4161	4	141	—	34,65
Cérésine d'ozokérite.	Galicie	68,7	1,4352	1,4268	4	172,5	47,4	1,97

Dans la pratique commerciale, il suffit de caractériser une cérésine par son point de fusion et sa température critique de dissolution. après s'être assuré de l'absence de substances étrangères, qui doivent être éliminées par les procédés analytiques courants.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de petites quantités d'iode dans les liquides de l'organisme. — MM. BERNIER et PÉRON (*Soc. de pharmacie de Paris*, séance du 26 juillet 1911) — Les auteurs ont fait connaître (1) un procédé pour le dosage de très petites quantités d'iodes. En appliquant ce procédé aux liqueurs organiques, l'oxydation des matières azotées (urée, ammoniacque, composés azotés organiques, cyanures) par le permanganate de potasse donne des nitrites qui causent une perturbation dans la libération de l'iode ; la présence de ces nitrites a été constatée par MM. Bernier et Péron à l'aide des réactifs ordinaires, notamment le réactif de Griess.

Pour se débarrasser de l'acide nitreux, MM. Bernier et Péron ont utilisé l'acction, en milieu acétique et à l'ébullition, de substances azotées susceptibles de le décomposer ; l'urée donne de bons résultats, mais MM. Bernier et Péron préfèrent le chlorure d'ammonium, soit seul, soit additionné de sulfate d'ammonium. En définitive, voici comment ils opèrent : ils prennent dans une capsule de porcelaine ou de nickel 10 ou 20 cc. d'urine, qu'ils additionnent de 0gr.50 de potasse pure ; ils dessèchent à

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 227.

l'étuve à 100° ou au bain-marie; ils calcinent à la lampe à alcool, en ayant soin d'écraser le résidu; après refroidissement, ils reprennent le résidu par très peu d'eau; ils filtrent; ils lavent avec une solution de chlorure ou de sulfate de sodium au dixième; ils ajoutent quelques cristaux de permanganate de potasse, et ils portent à l'ébullition pendant quelques minutes; si la liqueur se décolore, ils ajoutent de nouveau du permanganate de potasse jusqu'à persistance de la coloration violette; ils se débarrassent de l'excès de permanganate par 5 cc. d'alcool, qui réduit ce sel; après refroidissement, ils transvasent dans un ballon jaugé et amènent le liquide à un volume de 110 cc; ils filtrent et recueillent 100 cc.; ils ajoutent au filtratum 1 gr. de chlorure d'ammoniaque et 10 cc. d'acide acétique; après avoir fait bouillir pendant 5 à 10 minutes, ils font refroidir et achèvent l'opération comme ils l'ont indiqué dans leur communication précédente (1911, p. 227), c'est-à-dire qu'ils ajoutent 10 cc. d'acide acétique et 5 cc. d'une solution d'iodure de potassium au dixième pour décomposer l'iodate formé par oxydation. L'iode mis en liberté est ensuite titré à l'aide d'une solution récente d'hyposulfite de soude N/10 (ou N/100 si la quantité d'iode est inférieure à quelques milligr., et alors on se sert d'eau amidonnée pour saisir la fin de la réaction).

Pour le calcul de la quantité d'iode contenu dans la prise d'essai, on procède comme il est dit *loco citato*, c'est-à-dire que le nombre de cc. d'hyposulfite, augmenté d'un dixième, est multiplié par 0,0127 (ou 0,00127 si l'on a pris l'hyposulfite N/100), puis divisé par 6.

On pourrait à la rigueur supprimer la calcination du début dans les cas où le liquide analysé ne renferme pas de combinaisons iodées organiques, l'oxydation pouvant s'effectuer directement par le permanganate de potasse, mais il faudrait, dans ce cas, employer beaucoup de ce sel, ce qui présenterait l'inconvénient d'augmenter considérablement la quantité de nitrite formé et de provoquer un abondant précipité d'oxyde de manganèse qui gênerait la filtration.

La calcination est pratiquée à la lampe à alcool, et non au bec Bunsen, pour éviter les pertes par volatilisation, comme cela se produit avec les chlorures. Le charbon est noir, et il n'y a pas à songer à faire intervenir un nitrate alcalin pour le blanchir, car il se formerait une quantité considérable de nitrites dont l'élimination serait difficile.

Si l'on a à calciner un milieu riche en matières organiques, il peut être nécessaire d'augmenter la quantité d'alcali, mais, dans les liqueurs très alcalines, la solubilité de l'iodate se trouve diminuée, et il est bon de neutraliser par l'acide chlorhydrique en présence de l'héliantine, pour se remettre ensuite en milieu alcalin à l'aide de 10 gouttes de lessive de soude. Cette acidification

doit être faite après la filtration et le lavage de la masse charbonneuse.

Le procédé faisant l'objet de cette note convient pour toutes les urines normales ou pathologiques et pour celles contenant des agents médicamenteux divers, pour le sang et le sérum sanguin (il est bon alors, mais non nécessaire, d'opérer sur 5 cc. et de porter à 1 gr. la dose de potasse), pour les liquides d'ascite, de kystes et autres liquides pathologiques, et pour le liquide céphalo-rachidien.

Analyse des poudres pour bouillies cupriques. — M. E. DURIER (*Annales des falsifications* de mars 1911). — Une loi du 4 août 1903 oblige les vendeurs de mélanges pour la préparation des bouillies cupriques anticryptogamiques à indiquer sur leur facture la teneur en cuivre pur pour 100 de matière. Il est très important que les procédés à appliquer pour le dosage du cuivre soient très exacts, et il est également indispensable que le prélèvement soit fait de manière que l'échantillon prélevé représente bien la moyenne de la composition du produit vendu.

Or, le service de la répression des fraudes a constaté que des précautions doivent être prises pour que ces conditions soient observées.

Tout d'abord, il y avait lieu de se demander si l'augmentation ou la diminution de poids du produit, par suite d'absorption ou de perte d'eau, peut influencer sur sa composition. Il a été constaté que, si le produit tel qu'il sort de la fabrication n'est pas rigoureusement sec, il peut, en se desséchant à l'air, perdre 0,5 p.100 de son poids; inversement, s'il est sec, il peut, en absorbant de l'humidité, augmenter de poids dans la proportion de 0,5 p.100. Ces variations se traduisent par une différence en cuivre de 0,1 p.100 en plus ou en moins, différence qu'on peut considérer comme négligeable.

Il n'en est pas de même lorsqu'on envisage la question de savoir si le produit présente la même homogénéité à sa sortie de chez le fabricant et à son arrivée chez le destinataire. M. Durier s'est fait expédier un sac de poudre composée de sulfate de cuivre, de carbonate de soude, de sulfate de soude, de sulfate d'alumine et d'amidon et dont le titre, en supposant le sulfate de cuivre à 98 p.100 de pureté, était de 14,9 p.100 de cuivre métallique; à l'arrivée, il a prélevé à la sonde des prises d'essai à diverses hauteurs du sac; il a alors constaté qu'à la partie supérieure, la poudre titrait 14,25 p.100 de cuivre, tandis que, au fond du sac, le titre était de 15,60 p.100; dans les parties intermédiaires, le titre oscillait entre 14,25 et 15,60 p.100. Si le titre des parties profondes du sac était plus élevé que celui des parties supérieures, cela tenait aux trépidations répétées pendant

le transport en chemin de fer, lesquelles avaient fait descendre au fond du sac les parties les plus lourdes, c'est à-dire le sulfate de cuivre.

Il n'était pas possible d'attribuer ces variations à une quantité d'eau différente dans les prises d'essai, attendu que le dosage de l'humidité a donné des chiffres sensiblement identiques.

Il peut arriver encore que le sulfate de cuivre ne soit pas très finement broyé et que, dans les prises d'essai, on prélève des portions contenant une plus grande proportion de sulfate de cuivre, qu'on y retrouve alors facilement à l'état de menus fragments. De ce chef, M. Durier a relevé des différences de 0,2 de cuivre pour 100.

Si cette cause d'erreur s'additionne avec la précédente, on peut trouver une différence de $0,2 + 0,7 = 0,9$ de cuivre pour 100 entre le titre de la prise d'essai (si l'on en fait une seule) et le titre réel de la poudre.

De ses expériences M. Durier conclut qu'on doit prélever avec soin l'échantillon destiné à l'analyse; on doit étaler la poudre et prélever plusieurs prises d'essai sur différents points de la masse; ces prises d'essai sont bien mêlées, de manière à obtenir un mélange aussi homogène que possible, mélange qu'on divise alors en quatre échantillons, conformément aux conditions prescrites en vue de l'expertise contradictoire.

Le dosage du cuivre par électrolyse est très délicat et exige une certaine habitude; voici les précautions prises au Laboratoire central du service de la répression des fraudes: on prélève sur l'échantillon soumis à l'analyse 5 gr. de poudre, qu'on calcine pour détruire les matières organiques; pour effectuer convenablement cette opération, on couvre la capsule, afin d'éviter les projections résultant de la décrépitation des fragments de sulfate de cuivre non réduits en poudre fine, et l'on chauffe d'abord doucement; on ne porte au rouge sombre que lorsqu'il ne se produit plus de décrépitation.

On peut, si l'on préfère, mettre les 5 gr. de poudre à l'étuve à 100-110° pendant 10 heures avant de calciner; dans ce cas, on peut ne pas couvrir la capsule.

Après que le produit de la calcination est refroidi, on l'humecte avec quelques gouttes d'eau; on ajoute 5 cc. de SO_4H^2 ; on chauffe au bain de sable, et l'on évapore à siccité; on reprend par l'eau chaude, et l'on amène le volume du liquide à 250 cc. dans un ballon jaugé; on filtre; on prend 100 cc. du filtratum, qu'on verse dans un becherglas de 400 cc., sur lequel on a fait un trait correspondant à 250 cc.; on ajoute 20 cc. d' AzO^3H ($D = 36^\circ$ Baumé), et l'on complète 250 cc. avec de l'eau. La solution est prête pour l'électrolyse.

Si la poudre contenait de l'alumine, on peut, en opérant comme il vient d'être dit, se dispenser de transformer le cuivre

en sulfure de cuivre, attendu que les solutions obtenues avec un fort excès d'acide donnent un dépôt électrolytique de cuivre pur en dépit de la présence, dans le bain, d'un certain nombre de métaux étrangers. Le mélange des acides sulfurique et nitrique constitue l'électrolyte le plus convenable. Les solutions exclusivement sulfuriques ont l'inconvénient de provoquer la formation de sulfate cuivreux, qu'on évite avec l'emploi de l'acide nitrique.

On fait passer dans l'électrolyte un courant d'un ampère ; tout le cuivre est déposé au bout de 7 heures environ. On reconnaît la fin de l'opération en ajoutant de l'eau dans le bain ; il ne doit pas se former de dépôt sur la partie de la tige de la cathode qui se trouve ainsi immergée.

On peut encore constater la fin de l'opération au moyen de réactifs convenables (ferrocyanure de potassium ou formaldoxime) (1).

L'électrolyse terminée, on lave le dépôt électrolytique ; à cet effet, on retire rapidement le bain, et on lui substitue de l'eau distillée pure, sans interrompre le courant ; on laisse en contact pendant quelques minutes ; on renouvelle ce lavage dans les mêmes conditions ; on détache alors la cathode ; on la plonge dans l'alcool absolu, puis dans l'éther, et on la sèche à l'étuve à 90°. Le poids du cuivre, multiplié par 50, donne la teneur en cuivre pour 100 gr. ; on multiplie par 196,9 pour avoir la teneur en sulfate de cuivre.

On se sert au Laboratoire central de la répression des fraudes des électrodes de Hollard, dont la description se trouve dans les *Annales de chimie analytique* (1900, p. 228).

Essai de la pepsine. — M. PORTES (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 1^{er} mars 1911). — M. Portes critique le mode d'essai de la pepsine qui figure dans le Codex de 1908 : ce mode d'essai ne précise pas la température à laquelle on doit laisser refroidir le digesté pepsique avant d'y ajouter l'acide nitrique ; or la température joue un rôle considérable ; aux environs de 22 à 23°, l'addition de 20 gouttes d' AzO^3H ne produit aucun trouble ; à 15°, les 10 dernières gouttes donnent un trouble très net ; à 8 ou 10°, on obtient un précipité très prononcé dès les premières gouttes.

M. Portes ajoute qu'il est très important d'observer la tempé-

(1) Le formaldoxime ou réactif de Bach est obtenu en mélangeant à chaud 60gr.5 de chlorhydrate d'hydroxylamine 75cc. de formol du commerce et 75cc. d'eau. On prend 2cc. du liquide à essayer, qu'on additionne de 2cc. du réactif ci-dessus ; on alcalinise franchement avec la soude au dixième ; si la solution contenait du cuivre, on obtient une coloration violette.

rature de 50° pour la préparation du digesté ; si l'on a effectué la digestion à 47° seulement, l'essai ne répond pas aux exigences du Codex.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du fluor. — M. KLEINSTUCK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 697). — Pour le dosage du fluor dans les silicates, on précipite ce corps à l'état de fluorure de calcium par le carbonate de calcium, après avoir séparé la plus grande partie de la silice par le carbonate d'ammonium et le reste, suivant l'indication de Berzelius, par une solution ammoniacale d'oxyde de zinc. La plupart des traités de chimie analytique n'indiquent pas la préparation de cette solution. D'après Treadwell, on l'obtient en dissolvant l'oxyde humide pur dans l'ammoniaque ; cet oxyde est préparé par dissolution de zinc pur dans HCl et précipitation par une lessive de potasse, filtration et lavage.

L'oxyde de zinc sec des droguistes ne se dissout pas dans l'ammoniaque seule, mais très facilement en présence de sels ammoniacaux. L'oxyde sec se dissout aussi bien dans le carbonate d'ammonium sans ammoniaque.

E. S.

Dosage des substances organiques dans l'eau au moyen du permanganate de potassium. — M. H. NOLL (Communication de l'Institut d'hygiène de l'Etat à Hambourg. *Zeits. f. angew. Chemie*, 1911, p. 1309). — On fait habituellement ce dosage en liqueur sulfurique par la méthode indiquée par Kubel, laquelle ne donne que des valeurs de comparaison, d'ailleurs très utiles pour l'appréciation des eaux. Dans certains cas (eaux chargées d'hydrate ferreux ou de chlorures en grandes quantités), les résultats ne sont plus utilisables.

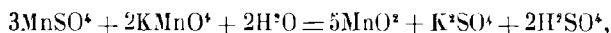
A. C. Sarkar et J. M. Dutta (1) ont publié récemment, sur l'oxydation du benzolazophénol par le permanganate de potassium, des observations d'après lesquelles ce réactif agirait en deux stades : le benzolazophénol serait d'abord transformé en produits solubles incolores, puis une nouvelle addition de réactif provoquerait une précipitation de bioxyde de manganèse ; dans cette dernière réaction, la consommation de permanganate est illimitée. Les auteurs avaient pensé que cette réaction diffère de l'action du permanganate sur l'acide oxalique, mais cette opinion ne fut pas confirmée, car, en élevant la température à

(1) *Zeits. f. anorg. Chemie*, 1910, p. 225.

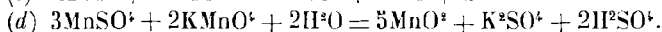
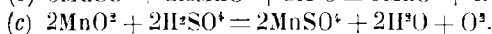
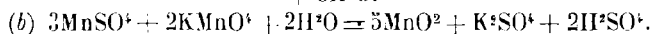
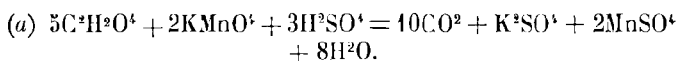
100°, il y eut précipitation de bioxyde de manganèse et réduction d'une quantité illimitée de permanganate de potassium. Pendant la réduction, et en tout cas dans le dernier stade, il y avait dégagement d'oxygène. Les auteurs ont conclu que la réduction du permanganate de potassium n'était pas due à une oxydation correspondante des matières organiques; ils ont cherché à expliquer le phénomène par une réaction entre le permanganate et le sulfate de manganèse; cela n'est pas exact, car il n'y a aucune limite à l'emploi de permanganate pour une quantité déterminée de sulfate de manganèse. Ils ont essayé de trouver une autre explication en émettant l'hypothèse de l'action du sulfate de manganèse comme catalyseur favorisant une réaction à allure lente :



Mais le sulfate de manganèse étant lui-même transformé suivant la réaction :



l'action catalytique devait partir du bioxyde de manganèse. Finalement ils ont admis que le bioxyde de manganèse se dissout à l'état de sulfate et que celui-ci agit sur le permanganate de potassium existant, processus qui peut se reproduire indéfiniment et qui est favorisé par un excès d'acide et par une température élevée; il faudrait alors admettre la suite de réactions suivantes :



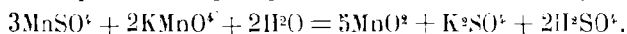
A 60°, on réalise le processus *a*; à 80°, on a la réaction *b*; à l'ébullition, la réaction est illimitée, c'est-à-dire qu'il y a succession des équations *b* et *c*. Les auteurs concluent que les substances oxydables ne peuvent pas être dosées par titrage direct au permanganate de potassium en solution sulfurique à l'ébullition. Les réactions indiquées par les auteurs ont été discutées par A. Skrabal (1) au point de vue de l'explication de la consommation illimitée de permanganate, mais, quoi qu'il en soit, il a paru nécessaire de refaire des essais pour confirmer ou infirmer la conclusion des premiers auteurs sur l'inexactitude du procédé au permanganate dans les conditions du mode opératoire de la méthode de Kubel.

De ces nouveaux essais il résulte que, dans les dites conditions, l'action directe de SO^4H^2 sur le permanganate et sur le bioxyde formé est sans importance. Quant à la perte d'oxygène, l'exacti-

(1) *Zeits. f. anorg. Chemie*, 68, p. 48.

tude du résultat est plutôt favorisée par SO_3H^2 qui retarde l'action du sulfate de manganèse formé sur le permanganate et l'apparition du bioxyde.

La réaction du sulfate de manganèse et du permanganate de potassium a lieu dans le sens de la réaction de Guyard (1) et suivant l'équation indiquée par Roscoe et Schorlemmer (2) :



Il faut reconnaître une influence catalytique au bioxyde de manganèse sur la réduction du permanganate; cette influence est favorisée par la chaleur, par la concentration des solutions, par un excès de permanganate et peut-être par d'autres circonstances encore. Dans les conditions d'opération de la méthode Kubel, cette influence catalytique est sans signification.

La réduction du permanganate de potassium par les substances organiques se produit en solution acide avec formation de sulfate de manganèse et avec séparation simultanée de bioxyde; en solution neutre, il y a formation de bioxyde de manganèse, mais dans ce cas, si l'on a un excès de substances organiques, notamment de corps fortement réducteurs, la réduction va jusqu'à l'oxyde.

Dans les déterminations d'oxydabilité, le permanganate doit être toujours en excès suffisant, car autrement le bioxyde qui se séparerait pourrait prendre part à l'oxydation, mais en la ralentissant et en conduisant à des résultats trop faibles. De ce fait, il résulte qu'il n'est pas recommandable d'ajouter, comme on le préconise souvent, du sulfate de manganèse aux eaux qui contiennent beaucoup de chlorures, car on augmente ainsi le bioxyde de manganèse; dans ce cas, il vaut mieux appliquer la méthode de Schulze.

D'après ces résultats, la méthode de Kubel, malgré les défauts qu'on lui connaît, reste applicable à la détermination du dosage des matières organiques dans les eaux, et les chiffres qu'on obtient restent des valeurs utilisables pour l'appréciation de leur qualité.

E. S.

Recherche de l'acide borique. — M. Th. VON FELLEBERG (*Süd l. Apotheker Zeit.*, 1911, p. 368). — La recherche de l'acide borique au moyen de la coloration de la flamme peut être entravée par la présence de certaines substances telles que le sucre, le nitrate de potassium, le chlorure de sodium, qu'on emploie fréquemment comme agents de conservation. On peut, d'après l'auteur, écarter facilement cette difficulté en se basant sur le peu de solubilité de l'acide borique dans HCl concentré et sur sa solubilité très facile dans l'alcool.

(1) A. GUYARD, *Bulletin Soc. chim.*, 1864, p. 89.

2) *Treatise on chemistry*, II, p. 920.

A cet effet, on dissout environ 1 gr. de la substance dans 2 cc. d'eau chaude, et l'on ajoute 1 à 2 cc. d'HCl concentré; après refroidissement, l'acide borique cristallise, ainsi que les chlorures alcalins, s'il en existe. Si la cristallisation ne se produit pas, on la provoque en y ajoutant une solution saturée de chlorure de sodium. Le magma cristallin, séparé du liquide surnageant, est additionné de 4 à 6 cc. d'alcool, qui dissout l'acide borique; on décante la solution alcoolique, qui, acidifiée par SO^2H^2 et allumée, brûle avec la couleur verte caractéristique. En employant 1 gr. de substance, on parvient à déceler 0 gr.01 de borax.

A. B.

Dosage de la résine dans les graisses (*Chem. Zeit. Rejert.*, 1911, p. 419). — Dans la méthode de Twitchell, on sépare les acides gras des acides résineux par l'action d'un courant d'HCl sec sur la solution dans l'alcool absolu du mélange d'acides gras et résineux; les acides résineux ne sont pas attaqués, tandis que les acides gras sont transformés en éthers. Afin d'obtenir l'éthérification des acides gras il est préférable d'employer le sulfate éthylique fraîchement préparé.

Mode opératoire. — Dans 15 cc. d'alcool absolu, on dissout 5 gr. du mélange d'acides gras et résineux, et l'on ajoute 30 cc. d'un mélange de 100 vol. d'alcool pour 25 vol. de SO^2H^2 , puis 0 gr.5 de SO^3KH en poudre; on chauffe à reflux pendant 10 minutes, puis on dilue de 10 volumes d'eau distillée, et l'on extrait le mélange d'éthers gras et d'acides résineux par un mélange d'éther et d'éther de pétrole; on lave plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus de réaction acide; on ajoute à la solution étherée un quart de son volume d'alcool, et l'on titre par une solution de potasse en présence de la phénolphaléine. On peut prendre 346 comme poids moléculaire de la résine.

On peut également extraire les acides résineux par une solution alcaline et les doser ensuite gravimétriquement.

Le jus de tabac, son prix de vente et sa valeur réelle. — M. J. SCHROEDER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 433). — L'auteur a analysé de nombreux jus de tabac importés dans l'Amérique du Sud pour combattre les parasites des troupeaux. Il dose la nicotine par le procédé suivant: 10 gr. de liqueur sont mélangés avec du sable fin, de façon à obtenir une poudre sèche homogène, qu'on humecte faiblement avec une lessive alcoolique de potasse; on place le tout dans une cartouche en papier filtre, et l'on épuise pendant 5 heures avec de l'éther dans un appareil Soxhlet. Le liquide obtenu est évaporé prudemment aux $\frac{2}{3}$ au bain-marie; on ajoute au résidu 200 cc. de lessive aqueuse de soude à 1 p.100, et l'on distille dans un cou-

rant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'on obtienne 500 cc. de distillatum et qu'il ne reste dans la fiole de distillation que 60 à 80 cc. Dans le distillatum, on titre la nicotine par SO_3H^2 N/10. Pour le dosage des autres éléments, l'auteur renvoie à l'ouvrage de Kissling (Handbuch der Tabakkunde, 2^e édition, 1905). Il donne un tableau de 20 analyses de jus de tabacs différents; nous donnons ci-dessous les extrêmes de ces résultats :

Eau, de 30 à 52 p.100.

Poids spécifique $15^\circ/4^\circ$, de 1,24 à 1,40.

Réaction : basique, neutre ou acide.

Cendres, de 3,40 à 57,60 p.100.

Alcalinité des cendres, de 3,00 à 91,70 (en K^2CO_3).

Nicotine, de 1,50 à 11,10 p.100.

Valeur de l'unité de nicotine, de 0 fr. 193 à 1 fr. 46.

On voit par ces chiffres l'intérêt qu'il y a pour le consommateur à acheter le jus de tabac au titre en matière utile.

E. S.

Dosage des matières organiques dans les eaux sulfureuses. — M. DITTRICH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1911, p. 697). — En étudiant l'eau sulfureuse de la source Langensalze (Thüringe), l'auteur a constaté qu'il est très difficile d'obtenir des chiffres exacts en dosant les matières organiques au moyen du permanganate de potasse; le titrage est faussé par l'action des composés sulfurés, et particulièrement du soufre qui se précipite de cette eau. Le déplacement de H_2S par l'ébullition en solution acidulée par SO_3H^2 , par barbottage avec l'air ou l'hydrogène, ne se réalise pas quantitativement. On n'obtient des résultats exacts qu'en séparant les composés sulfurés par l'addition de nitrate de cadmium dans l'eau fraîche; le dosage se fait alors normalement, et les résultats sont constants. Il est indispensable d'opérer avec l'eau fraîche, car le soufre qui se précipite par le repos se redissout partiellement et n'est plus séparé convenablement par le sel de cadmium.

E. S.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

8^e Congrès international de chimie appliquée. — Le 8^e Congrès international de chimie appliquée se tiendra à Washington et à New-York, du 4 au 13 septembre 1912, sous le patronage du président des Etats-Unis d'Amérique.

L'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, qui, depuis 1894, a pris la charge d'assurer la participation française aux Congrès

de chimie appliquée, a accepté d'être encore l'intermédiaire entre les adhérents au nouveau Congrès et le Comité d'organisation de New-York. Elle a constitué un Comité français d'organisation, dont M. Armand Gautier, président de l'Académie des sciences, M. Haller, membre de l'Institut, M. Béhal, président de la Société chimique de France, M. Trillat, président de l'Association des chimistes de sucrerie, ont bien voulu accepter la présidence d'honneur. La présidence effective a été donnée à M. Lindet, professeur à l'Institut national agronomique ; M. François Dupont est le secrétaire général du Comité, et c'est à lui que doivent être adressées la correspondance et les adhésions, 6, place Maiesherbes, Paris.

La cotisation des congressistes est de 3 dollars. Les dames qui accompagnent les membres du Congrès peuvent, moyennant une cotisation de 3 dollars, jouir des privilèges accordés aux congressistes, à l'exception de la participation aux discussions qui occuperont les séances du Congrès.

Il est important que la science française soit dignement représentée au 8^e Congrès de chimie appliquée ; aussi, est-il à désirer qu'on s'applique à créer dès maintenant, auprès des chimistes, des savants et des industriels, un mouvement d'opinion qui attire à Washington et à New-York le plus grand nombre possible de nos nationaux.

Les mémoires des congressistes doivent être entre les mains du Comité américain le 1^{er} juillet 1912 ; ces mémoires doivent être présentés en double exemplaire et accompagnés d'un résumé également en double exemplaire.

Aucun mémoire non publié et imprimé avant l'ouverture du Congrès ne sera lu en séance ni imprimé dans le compte rendu officiel publié après le Congrès.

Le Congrès comprendra 24 sections : 1^o Chimie analytique ; 2^o chimie minérale ; 3^o métallurgie et industrie minière ; 4^o explosifs ; 5^o céramique et verrerie ; 6^o chimie organique ; 7^o couleurs et teintures dérivées du goudron de houille ; 8^o industrie et chimie du sucre ; 9^o caoutchouc et autres matières plastiques ; 10^o combustibles et asphaltes ; 11^o graisses, huiles et savons ; 12^o teintures, huiles siccatives et vernis ; 13^o amidon, cellulose et papier ; 14^o fermentation ; 15^o chimie agricole ; 16^o hygiène ; 17^o chimie pharmaceutique ; 18^o chimie alimentaire ; 19^o chimie physiologique et pharmacologique ; 20^o photo chimie ; 21^o électro-chimie ; 22^o chimie physique ; 23^o législation intéressant l'industrie chimique ; 24^o économie politique et conservation des ressources naturelles.

Dans sa séance du 11 novembre dernier, le Comité français a nommé les présidents français des 24 sections. Le président de la première section (chimie analytique) est M. Chesneau, directeur des essais à l'École des mines ; pour la deuxième section (chimie minérale), le président désigné est M. Hanriot, membre de l'Académie de médecine.

Jubilé du professeur Armand Gautier. — Les amis et les élèves du professeur Armand Gautier ont fêté, le dimanche 26 septembre 1911, à la Faculté de médecine, la cinquantième année de sa vie universitaire et lui ont offert une médaille et un buste, œuvres de MM. Vernon et Theunissen.

Des discours ont été prononcés par M. Bayet, représentant le ministre de l'Instruction publique ; M. Haller, M. le doyen Landouzy, M. G. Lippmann, MM. Hanriot et André Lefèvre, qui, tour à tour, ont rappelé l'œuvre scientifique du maître et traduit l'estime et l'affection dont il a toujours été entouré.

M. Armand Gautier, dans sa réponse, a rappelé les débuts de sa carrière scientifique à Montpellier, où il fut l'élève de Bérard et de Béchamp, avant de venir à Paris dans le laboratoire de Würtz à la Sorbonne.

Après avoir donné un pieux souvenir à ses maîtres, il a montré comment il avait été soutenu dans ses travaux par son regretté frère enlevé trop rapidement il y a quelques semaines.

M. Armand Gautier a terminé en remerciant les organisateurs de cette fête universitaire. « Puisse l'honneur que vous me faites aujourd'hui devenir demain le lot de chacun de vous. Puisse nous tous, chacun dans notre voie et d'une même âme, contribuer à augmenter encore le lustre, la science et la force de notre cher pays ! »

Prix de l'Académie des sciences. — Dans sa séance annuelle du 27 novembre 1914, l'Académie des sciences a procédé à la distribution de ses récompenses ; parmi ses lauréats, nous signalons M. Trillat, membre du Syndicat des chimistes, président de l'Association des chimistes de sucrerie, à qui a été attribuée la moitié du prix Wilde (2 000 francs) pour son œuvre scientifique, et plus particulièrement pour ses travaux sur l'aldéhyde formique.

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^e.

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^e.

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^e.

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

Le Gérant : C. CRINON.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1911.

	Pages		Pages
Acétone ; son dosage, par M. Krauss	458	— (réaction très sensible de l'), par M. Denigès	260
Acide acétique ; dosage de l'acide formique en sa présence, par M. Delahaye	55	—; son dosage, par MM. Franzen et Eger	436
— (recherche de l'acide formique dans l'), par M. Fincke	413	Acide hypophosphoreux ; son dosage, par M. Feist	395
Acide arsénique ; sa recherche en présence de l'acide phosphorique, par M. Maderna	266	Acide lactique ; son titrage, par M. Elvove	323
Acide azoteux ; sa recherche et son dosage dans l'urine par M. Ducoq	416	Acide oxalique ; sa répartition dans les organes dans les cas d'empoisonnement, par MM. Sarvonat et Roubier	256
—; sa recherche par le réactif hydrostrychnique, par M. Denigès	348	Acide phosphorique ; son dosage dans les matières organiques, par MM. Fleurent et Lévi	125
Acide azotique ; son dosage par la méthode Grandval et Lajoux, par MM. Caron et Raquet	81	—; dosage volumétrique de l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique, par M. Wuyts	134 et 306
—; son dosage dans les eaux par un réactif sulfosabcylique, par MM. Caron et Raquet	85	—; même sujet.	222 et 383
— (nouveau réactif de l'), par MM. Schmidt et Lump	192	—; son dosage par pesée directe du phosphomolybdate d'ammonium, par M. Lorenz	236
—; sa recherche par la diphénylamine, par M. Caron	211	—; recherche de l'acide arsénique en sa présence, par M. Maderna	266
—; son dosage, par MM. Marquoyrol et Florentin	245	—; son dosage, par Jorgensen	315 et 317
—; même sujet, par M. Pellet	294	Acide quinique ; ses réactions, par M. Guyot	262
—; sa recherche par le réactif hydrostrychnique, par M. Denigès	348	Acide racémique ; son emploi comme réactif, par M. Kling	365
Acide benzoïque ; sa recherche, par M. Denigès 346 et	421	Acide sulfurique (dosage des combinaisons azotées dans l'), par M. Léo	67
Acide borique ; sa recherche, par M. von Fellenberg	470	—; son dosage volumétrique, par M. Römmer	108
Acide chlorogénique (nouveau réactif de l'), par M. Gortler	274	—; nouveau procédé de dosage, par MM. Auger et Gabillon	184
Acide citrique ; son dosage, par M. Veijer	74	Acide tartrique ; son dosage dans les mares de vendange, par M. Carles	144
—; son dosage dans le lait, par M. Desmoulière	148	—; son dosage par le procédé de Goldemberg, par M. Ordonneau	171
Acide cyanhydrique (nouveau réactif de l'), par M. Moir	67	Acides gras ; nouvelle méthode de séparation des acides gras concrets d'avec les acides gras liquides, par M. David	8
—; son dosage, par M. Rosenthaler	354	—; dosage des acides solubles	
Acide formique ; son dosage en présence de l'acide acétique, par M. Delahaye	55		
—; sa recherche dans l'acide acétique, par M. Fincke	413		

Pages		Pages
	dans les corps gras, par M. Bruno	438
	Acier ; dosage du tungstène, par M. Walter	49
	Aconit ; sa teneur en aconitine, par M. Burmann.	401
	Aconitine ; son dosage, par M. Ribaut.	57
	Acroleïne (nouvelle réaction colorée de l'), par M. Voisenet.	58
	Alcalimétrie ; nouvel indicateur, par M. Mellet	194
	—; emploi de la matière colorante du radis rose comme indicateur, par M. Sacher	194
	—; emploi de l'hyposulfite de sodium comme substance étalon, par M. Feld	392
	Alcool éthylique ; sa recherche dans l'alcool méthylique, par M. Denigès.	14
	— (recherche de l'alcool méthylique dans l'), par MM. Engelhardt et Jones	74
	—; alcool absolu, par M. M'Instosh.	75
	—; indice de réfraction des mélanges hydro-alcooliques, par M. Sidorsky	142
	Alcool méthylique (recherche de l'alcool éthylique dans l'), par M. Denigès.	14
	—; sa recherche dans l'alcool éthylique, par MM. Engelhardt et Jones	74
	Alumine ; sa précipitation, par M. Taylor	405
	Aluminium ; sa séparation d'avec le fer et le chrome, par MM. Tcharwiani et Wunder.	1
	— (recherches sur l'), par M. Kohn-Abrest	96
	—; sa séparation d'avec le fer, par M. Barbier	183
	—; sa séparation d'avec le glucinium, par M. Wunder et Mlle Chéladzé	205
	—; applications de l'aluminium amalgamé en analyse, par M. Kohn-Abrest.	377
	— (sulfate basique d'); sa formation par l'action du sulfate de zinc sur l'alun, par M. Schweissinger	112
	—; analyse du sulfate d'alumine industriel, par M. Delage	325
	Amidon ; préparation d'empois pour le tirage de l'iode, par M. Mathieu.	51
	—; son dosage dans les produits de la charcuterie, par M. Carls	89
	Ammoniacales (liqueurs); leur analyse.	410
	Ammoniaque ; sa préparation synthétique à l'aide de l'azote et de l'hydrogène, par MM. Haber et Le Rossignol	192
	—; son action sur le chlorure mercurieux, par MM. Sabra et Choudhuri	195
	—; son dosage par la méthode officielle américaine, par M. Trescott	319
	Amygdaline ; son dédoublement par l'émulsine, par M. Rosenthaler.	160
	Angusture ; ses alcaloïdes, par M. Troeger et Runne.	158
	Antimoine ; son dosage, par M. Palmer.	65
	—; sa séparation d'avec l'étain par distillation, par M. Plato	229
	Antiseptiques ; interdiction de leur emploi pour le lavage des poissons de mer	80
	Appareils ; modification du nitromètre de Lunge pour le dosage de l'azote, par MM. Berl et Jurissen.	16
	—; thermo-régulateur de Reichert, par M. Fontaine	52
	—; tubes rectificateurs, par M. Pozzi-Escot	53
	—; four à moufle, par M. Pozzi-Escot	100
	—; nouveaux dispositifs de l'appareil de Marsh, par M. Bobier.	223
	—; nouveau butyromètre, par M. Brioux	373
	—; appareil à extraction permettant d'éviter les émulsions, par M. Pozzi-Escot	382
	—; appareil pour microdistillation, par M. Gawaloskwi	391
	—; nouvel uréomètre, par M. Tamayo	453
	Argent ; son essai à la pierre de touche, par M. Steinmann.	165
	Arsacétine (caractérisation rapide de l'arsenic dans l'), par MM. Rupp et Lehmann.	435
	Arséniate de sodium ; son titrage, par M. Lukenow.	108
	Arsenic ; son dosage, par M. Palmer	65
	—; l'arséniate de plomb en viticulture et la proportion qu'on peut en retrouver dans les raisins, par MM. Moreau et Vinet	94
	—; nouveau dispositif de l'appareil de Marsh, par M. Bobier	223
	—; dosage du vanadium en sa présence, par M. Trautmann.	230
	—; son dosage, par M. Krickaus	354
	—; sa présence dans les foies de chevaux, par M. Bonn	386
	—; sa précipitation par le	

Pages	Pages		
— molybdate d'ammonium, par M. Maderna	431	— Nouvelles méthodes pour l'essai des métaux, par Breuil	420
— : sa recherche et sa séparation rapide, par M. Carlson	432	— Guide complet de manipulations chimiques, par Clerc	421
— : sa cristallisation rapide dans l'atoxyl et l'arsacétine, par MM. Rupp et Lehmann	435	— Traité de chimie organique, par Holleman	461
— : son dosage sous forme d'arséno-molybdate d'ammonium, par M. H. Pellet	435	— Analyse chimique des vins, par Kulisch	462
Arsénobenzol (606) : ses réactions et son dosage, par MM. Denigès et Labat	309	— Le contrôle chimique dans les raffineries, par Toury	462
Asphaltes : leur analyse, par M. Marcusson	397	— Traité de chimie générale, par Nernst	200
Atoxyl (caractérisation rapide de l'arsenic dans l'), par MM. Rupp et Lehmann	435	— Traité d'analyse chimique appliquée, par Post et Neumann	201
Atropine : son dosage dans la belladone, par M. Javillier	406	— Contribution à l'histoire de la chimie, par Colson	202
Azote : son dosage gazovolumétrique dans les poudres sans fumée, par MM. Berl et Jurissen	16	— Electrochimie et électrometallurgie, par Vigneron	202
— : son dosage dans la cyanamide et la dicyanamide, par MM. Stutzer et Sæll	456	— La chimie moderne, par Ramsay	203
— : son dosage dans les nitrates, colon-poudre et les éthers nitriques, par MM. Marquoyrol et Florentin	245	— Traité d'analyse des substances minérales, par Carnot	238
— : même sujet, par M. Pellet	294	— Manuel pratique d'analyse organique, par Weston	238
Belladone : dosage de l'atropine, par M. Javillier	406	— Préparation, fabrication et conservation des denrées alimentaires, par Pellerin	240
— : sa teneur en atropine, par M. Burmann	404	— Bulletin scientifique et industriel de Roure Bertrand	240
Beurre : sur la prétendue perte en acides volatils par son vieillissement par M. Crispo	86	— Traité de chimie analytique, par Blas	275
— : emploi du butyro réfractomètre pour son analyse, par M. Hoton	496	— Les nouveautés chimiques pour 1911, par Poulenc	323
— : leur falsification par addition d'eau (circulaire ministérielle)	447	— L'année sucrière, par Teyssier	356
Bibliographie : Les acides du naphte et leurs applications, par Cherechffsky	29	— Introduction à l'étude de la spectrochimie, par G. Urbain	436
— Technique de stérilisation, par Gérard	29	— Les arts chimiques et la pharmacie à l'exposition de Bruxelles en 1910, par Trillat	437
— Formulaire du graissage industriel, par Fr tsch	30	— Meunerie et féculerie, par François et Laurent	439
— : Le blanchiment, par Chaplet	31	— Guida all analisi chimica quantitativa, par Dott.	439
— Blanchissage et nettoyage, par Chaplet	31	Bicarbonate de soude : sa constitution, par M. Bicher	492
— Agenda Dunod	32	Bioxyde d'azote : sa préparation, son dosage et sa manière de se comporter avec l'eau, par M. Moser	427
— Annuaire du bureau des longitudes	32	Bismuth (sous-nitrate de) : son analyse et sa composition, par M. Harrison	493
— Bulletin de la station oenologique de Maine-et-Loire	32	Bitumes : leur analyse, par M. Marcusson	397
— Chimie analytique, par Treadwell	77	Bleu de méthylène : son emploi comme indicateur dans les titrages iodométriques, par M. Sinnatt	68
— Toute la chimie par l'électricité, par Séverin	78	Boissons alimentaires : interdiction de l'emploi de la glycérine	363
		Bordeaux (vin de) : décret	

Pages	Pages
délimitant la région de production de ces vins	421
Brais ; analyse des brais ; différenciation des brais de suint, de stéarine et des brais minéraux, par M. Marcussou	397
Brome ; sa recherche par le réactif hydrostrychnique, par M. Denigés	347
Bronze (dosage du soufre dans le) par M. Thurnaner	109
— ; analyse du bronze manganésifère, par M. Swan	150
— ; composition de poudres de bronze et de bronze de couleurs, par MM. Thorpe et Grant Hooper	151
Cacaos ; méthode officielle pour leur analyse	357
Cadmium ; sa recherche en présence du cuivre, par MM. Wöhler et von Hirschberg	154
Café ; composition chimique du café de Libéria, par M. Gortler	114
Caféine ; son dosage dans la noix de kola, par M. Desvignes	59
— ; réaction colorée, par M. Verda	115
— ; son dosage, par M. Moutoulé	137
Camphre ; différenciation du camphre naturel et du camphre synthétique	195
— ; son dosage dans les poudres sans fumée, par M. Marquoyrol	209
— ; son essai, par M. Lenz	402
Cantharides ; leur teneur en cantharidine, par M. Colledge	200
Caramel ; sa recherche, par M. Lichthardt	160
Carbonate de chaux ; sa préparation à l'état pur, par M. Kleinstueck	76
— ; son dosage dans les terres, par M. Marr	238
Carbonates alcalins ; leur titrage en présence des alcalis caustiques et des bicarbonates, par MM. Tillmanns et Henblein	353
Carbone ; son dosage dans les alliages de fer, par M. Wüst	60
Carbure de calcium ; son analyse, par MM. Berl et Jurissen	18
Cascara (extrait fluide de) ; ses réactions, par M. Kroker	198
Cellulose ; son dosage, par M. Renker	49
— ; même sujet, par M. Bartholomé	113
— ; son dosage dans le poivre blanc, par M. Parry	395
Cérésine ; analyse des mélanges de cérésine et de paraffine, par M. Clercheffsky	456
Cérite ; dosage du cérium, par MM. Metzger et Heidelberg	153
Cérium ; son dosage volumétrique dans la cérite et la monazite, par MM. Metzger et Heidelberg	153
Charcute (produits de la) ; dosage de l'amidon, par M. Carles	89
— ; recherche de la viande de cheval, par M. Blanc . 187 et	387
Chaux ; son dosage en présence d'un grand excès de magnésic, par M. Liesse	7
— ; sa séparation d'avec la magnésic, par M. Murmann	267
Chlorates ; leur dosage en présence des chlorures et des perchlorates, par M. Marquoyrol	167
Chlorures ; leur dosage en présence des chlorates et perchlorates, par M. Marquoyrol	167
Chlorure mercureux (action de l'ammoniaque sur le), par MM. Saha et Choudhuri	195
Chocolats ; décret relatif à la répression de leurs fraudes	33
— ; méthode officielle pour leur analyse	357
— ; dosage de la santonine dans les tablettes au chocolat, par M. Hennard	460
Chrome ; sa séparation d'avec le fer et l'aluminium, par MM. Tcharviani et Wunder	1
— ; son dosage dans la chromite, par M. Nydegger	429
Chromite ; dosage du chrome, par M. Nydegger	429
Cobalt ; sa séparation électrolytique d'avec le nickel, par M. Bruylants	41
— ; son titrage, par MM. Rupp et Pfennig	68
— (nouveau réactif du), par M. Weil	446
Cocaïne ; son essai, par M. Hankin	198
— ; ses réactions microchimiques, par MM. Senter et Enger	322
Coco (beurre de) ; composition chimique de l'essence de coco, par MM. Haller et Lassieur	185
Confitures ; décret relatif à la répression de leurs fraudes	33
Congrès de l'alimentation ; 2 ^e congrès à Liège	483

Pages	Pages		
Congrès international de chimie appliquée (huitième)	472	Eaux de vie ; détermination de leur titre alcoolique réel, par M. Ordonneau	139
Conservatoire des arts et métiers : cours de l'année 1914-1912.	450	— ; même sujet, par M. Bonis.	258
Conserves (présence des ptomaines dans les), par MM. Desgrez et Caius	349	— ; circulaire relative aux dénominations applicables aux eaux-de-vie de vin et à leurs coupages avec l'alcool d'industrie	445
— ; même sujet, par M. Blanc.	350	Ebullition ; points d'ébullition de quelques métaux, par M. Greenwood	394
Copal ; composition du copal de Sierra-Leone, par M. Wilner	118	Engrais ; décret relatif à la repression de leurs fraudes.	275
Coton-poudre ; dosage de l'azote, par MM. Marquoyrol et Florantin.	245	— ; arrêté concernant leur prise d'échantillon	279
— ; même sujet, par M. Pellet.	294	— ; arrêté désignant les laboratoires agréés pour leur analyse	407
Cuivre ; réactif sensible, par M. Uhlenhuth	109	Ergot de seigle ; ses principes actifs, par MM. Barger et Ewins.	119
— ; recherche du cadmium en sa présence, par MM. Wœhler et von Hirschberg	154	— ; son essai physiologique, par M. Rippeloe.	199
— ; analyse des produits cupriques anti-criptogamiques.	242	— ; sa teneur en cornutine, par M. Burmann.	401
— ; son dosage par le sulfocyanure, par M. Tsukakoski	313	Essence d'anis ; ses caractères, par M. Knapp.	158
— ; son dosage électrolytique, par MM. Blasdale et Cruess.	431	Essence de céleri ; ses constituants.	356
— ; son dosage dans les produits cupriques, par M. Durier	465	Essence de copal ; son emploi pour falsifier l'essence de térébenthine, par M. Vaubel	198
Cupreine ; nouvelle réaction, par M. Deniges	401	Essence de menthe ; caractères de l'essence de menthe de Hongrie, par M. Irk	436
Cupriques (bouillies) ; leur analyse, par M. Durier	465	Essence de santal ; caractères de l'essence de santal des Indes orientales	320
Cyanamide ; dosage de l'azote, par MM. Stutzer et Söell	156	Essence de térébenthine ; sa falsification par l'essence de coprah, par M. Vaubel	198
Digitale ; dosage de la digitoxine, par M. Barenstein.	395	— ; recherche rapide du white spirit, par M. Mennechet	226
— ; sa teneur en digitoxine, par M. Burmann	401	— ; analyse des essences de térébenthine, par M. Blarez.	328
Eau ; dosage du manganèse, par M. Rodenburg	66	Etain ; essai de ses minerais, par M. Gray	63
— ; dosage des nitrates, par MM. Caron et Raquet.	85	— ; séparation des métaux du groupe de l'étain, par M. Caven	64
— ; dosage des matières organiques, par M. Noll	468	— ; analyse de ses allages, par M. Kietreiber	64
— ; dosage des matières organiques dans les eaux sulfureuses, par M. Dättenich	472	— ; son dosage, par M. Palmer	65
Eau de laurier-cerise ; recherche de ses fraudes, par M. de Myttenaere	195	— ; sa séparation d'avec l'antimoine par distillation, par M. Plato.	229
Eau oxygénée ; dosage de l'acidité, par MM. Wœhler et Frey	237	Etamage ; teneur en plomb des ustensiles culinaires.	203
— ; préparation de l'eau oxygénée pure, par M. Schmatolla	238	Ether acétique ; son point d'ébullition, par MM. Habermann et Brezina	161
Eau régale ; sa formule, par M. Priwoznick	274	Expertise contradictoire ; arrêt de la Cour d'appel	
Eau de Seltz ; son action sur le plomb, l'étain et l'antimoine, par M. Barillé	384		

Pages	Pages		
d'Angers relatif aux conditions dans lesquelles elle doit être effectuée	448	d'avec l'aluminium, par M. Wunder et Mde Cheladzé	205
Extr. aits de plantes ; leur teneur en eau et en cendres, par MM. Allen et Brewis	402	Glycérine ; son essai, par M. Starkie	74
Farine ; sa falsification par le « blanc-fleur », par M. Curtel	103	—; analyse de la glycérine brute; mode opératoire fixé par un comité international	267
—; caractérisation des farines blanches, par MM. Buchwald et Tremil	197	—; interdiction de son emploi dans les boissons et denrées alimentaires	363
Fer ; sa séparation d'avec le chrome et l'aluminium, par MM. Tcharviani et Wunder	1	Gomme ; son dosage dans les sirops, par MM. Rocques et Sellier	218
—; dosage du carbone dans les alliages de fer, par M. Wüst	60	—; même sujet, par M. Bellier	225
—; dosage du phosphore, par M. Wyssor	110	Graisse d'oie ; ses caractères, par M. Mayer	159
—; sa séparation d'avec l'alumine, par M. Barbier	183	Graphite (dosage du soufre dans le), par M. Cibulka	157
—; nouvelle réaction du protoxyde de fer, par M. Charitschkoff	429	Grasses (matières); nouvelle méthode pour leur analyse, par M. David	8
Ferrocyanures ; leur dosage en présence des sulfocyanates, par M. Ronnet	336	—; dosage des acides solubles totaux, par M. Bruno	138
Ferro molybdéæ (dosage du silicium dans le), par M. Trautmann	302	—; détermination de l'indice de saponification, par M. Winkler	319
Ferro-titanes ; analyse des ferro-titanes riches en silicium, par M. Trautmann	427	— (dosage de la résine dans les)	471
Ferro urane ; son analyse, par M. Trautmann	231	Huile d'arachide ; sa recherche dans l'huile d'olive, par M. Bobrisch	197
Ferro-vanadium ; son analyse, par M. Trautmann	230	Huile de lin ; recherche de l'huile minérale, par M. Pévenasse	118
— (dosage du silicium dans le), par M. Trautmann	392	Huile de néflier du Japon ; ses caractères, par M. Maderna	117
Ferro-zircon ; son analyse, par M. Trautmann	232	Huile d'olive ; recherche de l'huile d'arachides, par M. Bobrisch	197
Fluor ; son dosage, par M. Starck	429	—; décoloration des huiles d'olive en Italie	405
—; même sujet, par M. Klein-tuck	468	—; même sujet, par M. le Dr Crouzel	420
Fluorure acide d'ammonium ; son analyse, par M. Deussen	157	Huile de palme ; son emploi comme graisse alimentaire, par M. Fickendey	274
Fromages ; recherche de leurs falsifications, par M. Verda	75	Huile de soja ; ses caractères et sa falsification par l'huile de colza, par M. Chercheffsky	376
—; fromages de margarine fabriqués en Italie	363	Hydromel ; décret concernant la répression de ses fraudes	241
—; dosage du beurre, par M. Brioux	373	Hydrosulfites ; leur titrage, par M. Sinnatt	29
Gaz ; leur analyse par condensation, par M. R. Frésenius	351	Hyposulfites ; leur dosage, par M. Casolari	355
Gaz d'éclairage ; détermination rapide du soufre et de l'hydrogène sulfuré, par M. Somerville	434	—; emploi de l'hyposulfite de sodium comme étalon en alcalimétrie, par M. Feld	392
Gaze iodoformée ; son titrage, par M. Paolini	196	Iode ; son dosage dans les solutions alcooliques, par M. Favrel	12
Glucinium ; sa séparation		—; empois d'amidon pour son dosage, par M. Mathieu	51

Pages	Page ^s
— ; le bleu de méthylène comme indicateur dans les analyses iodométriques, par M. Sinnatt	68
— ; son dosage dans les préparations iodotanniques, par M. Guidi	117
Iodures ; leur dosage, par MM. Bernier et Péron 227 et	463
Ipéca ; falsification de la poudre d'ipéca par les grignons d'olives, par MM. Planchon et Juillet	310
Kola ; dosage de la caféine, par M. Desvignes	59
Lait ; examen d'un lait ayant causé des accidents d'intoxication, par M. Vamvakas	90
— ; variations journalières de sa composition, par M. Cailoux	105
— ; nouvelle falsification, par M. Wauters	119
— ; dosage de l'acide citrique, par M. Desmoulière	148
— ; dosage du phosphore, par MM. Bordas et Touplain	261
— , sa falsification par la graisse de coco	265
— ; butyromètre pour le dosage du beurre, par M. Brioux	373
— ; les matières grasses entrant dans l'alimentation des vaches ne se retrouvent pas dans le lait, par M. Monnier	400
— ; conservation des échantillons destinés à l'analyse, par M. Lysens	435
— ; homogénéisation des échantillons destinés à l'analyse, par M. Frouin	454
Laiton ; dosage du soufre, par M. Thurnauer	109
Loi sur les fraudes ; arrêté agréant le laboratoire de la station pomologique de Caen	284
Magnésio ; dosage de très petites quantités de chaux en sa présence, par M. Liesse	7
— ; sa séparation d'avec la chaux, par M. Murrmann	267
Manganèse ; son dosage dans l'eau, par M. Rodenburg	66
— ; sa recherche dans le sulfate de zinc du commerce, par M. Collitt	19
— ; sa recherche et son dosage dans les substances organiques, par M. G. Bertrand	285
Marcassite ; dosage du soufre, par MM. Allen et Johnston	61
Mars de vendange (dosage de l'acide tartrique dans les); par M. Carles	144
Matières organiques ; leur destruction pour la recherche des poisons minéraux, par M. Breteau	306
Mercure ; son dosage dans la pommade citrine, par MM. Stanley et Aston	119
— ; cause d'erreur dans sa recherche toxicologique, par M. Garnier	185
— ; sa recherche toxicologique, par M. Lecco	193
— ; son dosage dans les minerais, par M. James	317
Mésothorium ; nouveau métal radioactif	267
Métal blanc ; son analyse, par M. Schürmann	318
Miel ; décret relatif à la répression de ses fraudes	33
— ; son analyse, par M. Muletet	299 et 341
— ; même sujet, par M. Curtel	422
Minerais sulfurés ; leur essai, par M. Hawley	61
Molybdène ; analyse d'un minéral de molybdène norvégien, par M. Trautmann	229
— ; son dosage dans le molybdate de calcium, par M. Trautmann	230
— ; dosage du silicium dans le molybdène-métal, par M. Trautmann	392
Monazite ; dosage du cérium, par MM. Metzger et Heidelberg	153
— ; son analyse, par M. Wells	314
Morphine ; nouvelle réaction, par M. Denigès	56
— ; sa recherche toxicologique, par M. Jørgensen	187
Musée technique des industries de Vienne (Autriche)	364
Naphte ; détermination de sa provenance ou de celle de ses dérivés, par M. Chereffsky	45
Nickel ; sa séparation électrolytique d'avec le cobalt, par M. Bruylants	41
— ; son titrage, par MM. Rupp et Pfennig	68
— (nouveau réactif du), par M. Weil	146
Nicotine ; son dosage dans les feuilles et le tabac manufacturé, par M. Mellet	233
— ; son dosage dans les jus de tabac concentrés, par M. Ulex-Hambourg	234
— ; même sujet, par M. Essner	339
— ; son dosage, par MM. Bertrand et Javillier	251
Niobium ; son dosage en pré-	

Pages	Pages
sence du tantale, par MM. Foote et Langley	313
Nitrates ; voyez acide azotique.	
Nitrites ; voyez acide azoteux.	
Noix vomique ; sa constitution, par M. Gortler	200
Or ; sa solubilité dans l'acide azotique, par M. Dewey	109
Paraffine . Analyse des mélanges de cérésine et de paraffine par M. Chercheffsky	456
Pavot (graines de) additionnées de graines de jusquiame, par M. Van Degen	322
Pepsine ; son titrage, par MM. Hercod et Maben	115
—; son essai, par M. Portes	467
Perborate de sodium ; son titrage, par MM. Bosshard et Zwickly	493
Perborates ; leur essai, par M. Farrar	409
Perchlorates ; leur dosage en présence des chlorures et des chlorates, par M. Marquoyrol	467
Permanganate de potasse ; influence de sa solution sur les corps organiques, par M. Hepter	235
— (oxydation des sels ferreux pendant le titrage au moyen du), par MM. Bakerville et Stevenson	394
—; son titrage au moyen du sulfate ferrique, par MM. Milbauer et Quadrat	433
Pétroles ; leur indice de réfraction, par M. Le Roy	42
— (procédé rapide pour le dosage de l'eau dans les), par MM. Roberts et Fraser	75
Phonolite ; nouvel engrais	161
Phosphates ; leur titrage, par MM. Strecker et Schiffer	394
Phosphore ; son dosage dans le fer, par M. Wyssor	440
—; son dosage dans les matières organiques, par MM. Fleurent et Lévi	423 et 479
—; son dosage dans le lait, par MM. Bordas et Touplain	231
Platine ; préparation du noir de platine, par M. Dermott	66
Plomb ; son dosage, par M. Buskett	312
Podophyllin ; sa falsification par l'aloès, par M. Williams	420
Poids atomiques ; table internationale pour 1911	32
Poivre (recherche des grignons d'olives dans le), par M. Bondil	226
—; même sujet, par MM. Garofa et Braun	426
— (dosage de la cellulose dans le), par M. Parry	305
Potasse ; jaunissement de ses solutions alcooliques, par M. Gaze	396
Potassium ; son dosage à l'état de chloroplatinate, par M. H. Frésenius	155
Poudres sans fumée (dosage de l'azote dans les), par MM. Berl et Jurissen	46
— (dosage du camphre dans les), par MM. Marquoyrol	209
Ptomaines ; leur présence dans les conserves, par MM. Desgrez et Caius	349
—; même sujet, par M. Blanc	350
Prix proposés par la Société chimique de France pour 1911	121
Pyramidon (réaction du), par M. Pévenasse	459
—; ses réactions, par M. Moulin	220
Pyréthre ; caractères de la poudre de fleurs de pyréthre, par M. Leubner	77
Pyrite ; dosage du soufre, par MM. Allen et Johnston	61
—; son analyse, par M. Vils-trup	62
—; dosage du soufre, par M. Zchetmayer	62
—; dosage du sélénium, par MM. Grabe et Pehen	107
Quinquinas (concours pour la découverte d'une méthode de dosage de la quinine dans les)	406
Raisins ; influence de l'emploi de l'arséniate de plomb en viticulture, par MM. Moreau et Vinet	94
Régliasse (suc de); décret relatif à la répression de ses fraudes	33
—; son analyse, par Mlle Erikson	404
—; même sujet, par MM. L. et J. Gadais	418
Résine ; son dosage dans les graisses	471
Sables monazités ; dosage du thorium, par MM. Meyer et Speter	152
—; leur analyse, par M. Chesneau	409
Saccharine ; conférence internationale pour sa réglementation. Projet de convention	78
—; décret assimilant à la saccharine divers sels de ce produit	241

Pages	Pages
Salicylate de bismuth ; son essai, par MM. Caron et Raquet	477
Salicylate de sodium ; ses hydrates, par M. Hill	75
Salvarsan ; sa caractérisation, par M. Abelin	396
Sang ; examen médico-légal des taches de sang, par M. Stockis	25
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Weitbrecht	116
— (dosage de l'acide urique dans le), par M. Aufrecht	404
Saponine pour homogénéiser les échantillons de lait destinés à l'analyse, par M. Frouin	454
Santonine ; son dosage dans les tablettes de chocolat, par Henrard	400
Saponines ; leur emploi pour la préparation des insecticides et antryptogamiques, par M. Gastine	311
Scandium ; sa séparation d'avec le thorium, par MM. Meyer, Winter et Speter	191
Sélénium ; son dosage dans les pyrites, par MM. Grabe et Petron	407
Silicates ; leur désagrégation par l'acide borique, par MM. Rupp et Lehmann	434
Silice ; son dosage, par M. Goldschmidt	433
Silicium ; son dosage dans le vanadium et le molybdène-métal et leurs ferro-alliages, par M. Trautmann	392
Sirop de gomme ; dosage de la gomme, par M. Rocques et Sellier	218
— ; même sujet, par M. Bellier	225
Sodium (amalgame de) ; son analyse, par MM. Berl et Jurissen	18
Soies artificielles ; leur différenciation, par M. Maschner	321
Soufre ; son dosage dans la pyrite et la marcassite, par MM. Allen et Johnston	61
— ; même sujet, par M. Zehetmayer	62
— ; son dosage dans les laitons et les bronzes, par M. Thurmaner	109
— ; recherche de petites quantités de soufre dans les substances organiques ou minérales, par M. Deussen	412
— ; son dosage dans la graphite, par M. Cibulka	457
— ; arrêté relatif à leur méthode officielle d'analyse	284
— ; détermination de la proportion de soufre sublimé dans un mélange de différents souffres, par MM. Taurel et Grillet	385
Sparteïne ; nouvelle réaction, par M. Jomissen	412
Strophantus ; son essai, par M. Haycock	199
Sucres ; décret relatif à la repression des fraudes dans la vente des produits de la sucrerie et de la confiserie	33
— ; détermination du pouvoir rotatoire en présence des réactifs plombiques, par M. Pellet	215
Sulfate d'alumine ; analyse du sulfate d'alumine industriel, par M. Delage	325
Sulfocyanates ; leur dosage en présence des ferrocyanures, par M. Ronnet	336
— ; leur dosage, par M. Casolari	353
Tabac ; dosage de la nicotine dans les feuilles et le tabac manufacturé, par M. Mellet	233
— ; dosage de la nicotine dans les jus de tabac, par M. Ulex-Hambourg	234
— ; même sujet, par M. Essner	339
— ; dosage de la nicotine, par MM. Bertrand et Javillier	251
— ; prix de vente et valeur réelle du jus de tabac, par M. Schröder	471
Tantale ; son dosage en présence du niobium, par MM. Foote et Langley	313
Terres ; dosage du carbonate de calcium, par M. Marr	238
Theobromine ; son dosage, par M. Monthulé	437
Thionates ; leur dosage, par M. Casolari	335
Thorium ; son dosage dans les sables mon zétés, par MM. Meyer et Speter	152
— ; sa séparation d'avec le scandium, par MM. Meyer, Winter et Speter	491
Titane ; son dosage, par MM. Bornemann et Schurmeister	318
Tournesol ; préparation d'une solution sensible, par M. Puschel	460
Trichlorure d'éthylène ; son emploi comme dissolvant en analyse chimique, par M. Gowing-Scopes	69
Tungstène ; son dosage dans les aciers, par M. Walter	49
— ; son dosage à l'aide du chlorure stanneux; par M. Mdivani	132

	Pages		Pagea
Urine ; recherche du lactose par M. Labat	15	Véronal ; son identification, par M. Jorissen	370
- ; recherche de l'albumine au moyen de l'acide sulfo-chondroïtique, par M. Pons.	27	Verre ; formule d'un liquide destiné à faciliter son travail, par M. Denigès	54
- ; présence de l'allantoïne dans l'urine humaine, par M. Wiechowski	28	Viandes ; méthode biologique pour leur caractérisation, par M. Saint Sernin.	149
- ; précipitation de l'albumine, par des corps insolubles ; cause d'erreur dans la recherche de l'albumine, par M. Garcia	59	- ; déféctuosité de la réaction du glycogène pour déceler la viande de cheval dans les produits de la charcuterie, par M. Blanc	187
- ; recherche des pigments biliaires, par M. Stenza	76	Vin ; extrait sec des vins rouges girondins, par M. Carles.	98
- ; caractérisation de l'acide glycuronique, par M. Bernier	102	- ; présence de l'acide ovalique dans certains vins, par M. Monnier	168
- ; recherche du sang, par M. Weitbrecht	116	- ; dosage rapide de l'acidité volatile, par M. Malvezin.	169
- ; recherche et dosage des nitrites, par M. Ducco	116	- ; dosage du tannin, par M. Malvezin	221
- ; recherche de l'arabinose, par M. Neumann	160	- ; circulaire concernant l'acide sulfureux dans les vins	242
- ; séparation de l'urobiline d'avec son chromogène, par M. Grimbart	263	- présence du fluor dans les) ; par M. Carles.	296
- ; recherche de l'urobiline ; sa séparation par le talc, par M. Carrez	337	- ; dosage du phosphore, par M. Dormane	413
- ; dosage du sucre, par MM. Hasselboch et Lindhard	355	- ; interprétation des résultats analytiques et expertise en matière de vins.	439
- ; dosage du soufre et du phosphore, par MM. Wolf et Osterberg.	413	Wassermann (réaction de) ; principes sur lesquels elle est basée, par M. Helme	188
- ; dosage de l'acide urique, par M. Pizzorno	403	Zinc ; nouveau papier réactif pour son dosage volumétrique, par M. Kopenhague	10
- ; même sujet ; par M. Aufrecht	404	- ; analyse de la poudre de zinc, par MM. Berl et Jurissen	18
- ; nouvel uréomètre, par M. Tamayo	453	- ; recherche du manganèse dans le sulfate de zinc du commerce, par M. Collitt	191
Vanadium ; son dosage en présence de l'arsenic, par M. Trautmann.	230	- ; son dosage électrolytique dans les minerais, par M. Kemmerer	267
- ; dosage du silicium dans le vanadium-métal, par M. Trautmann	392		

TABLE DES AUTEURS

Pages	Pages
ABELIN. Caractérisation du salvarsan	396
ALLEN et BREWIS. Teneur en eau et en cendres de quelques extraits de plantes	402
ALLEN et JOHNSTON. Dosage du soufre dans la pyrite et la marcassite	61
ASTON et STANLEY. Dosage du mercure dans la pomme de citrine	419
AUER DE WELSBACH. Six métaux nouveaux	66
AUFRECHT. Dosage de l'acide urique dans l'urine, le sang, etc.	404
AUGER et GABILLON. Nouveau procédé de dosage de l'acide sulfurique	184
BARBIER. Séparation de l'alumine et de l'oxyde ferrique	183
BARENSTEIN. Digitale	395
BARGER et EWINS. Ergot de seigle	419
BARILLÉ. Action de l'eau de Seltz sur le plomb, l'étain et l'antimoine	384
BARTHOLOMÉ. Dosage de la cellulose	413
BASKERVILLE et STEVENSON. Oxydation des sels ferreux	394
BELLIER. Dosage de la gomme dans le sirop de gomme	225
BERL et JURISSEN. Dosage de l'azote dans les poudres sans fumée	46
— Analyse du carbure de calcium, de l'amalgamé de sodium et de la poudre de zinc	48
BERNIER. Caractérisation de l'acide glycuronique dans l'urine	402
BERNIER et PÉRON. Dosage de petites quantités d'iodures	227 et 463
BERTRAND (G.). Recherche et dosage de petites quantités de manganèse dans les substances organiques	285
BERTRAND et JAVILLIER. Dosage de la nicotine	251
BICHER. Constitution du bicarbonate de soude	192
BLANC. Défauts de la ré-	
action du glycogène pour déceler la viande de cheval dans les produits de la charcuterie	187 et 387
— Plomaines et conserves	350
BLAREZ. Analyse des essences de térébenthine	328
BLASDALE et CRUESS. Dosage électrolytique du cuivre	431
BOBIER. Nouveau dispositif de l'appareil de Marsh	223
BOHRISCH. Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive	197
BONDIL. Recherche des grignons d'olives dans le poivre	226
BONIS. Détermination du degré réel des spiritueux	258
BONN. Présence de l'arsenic dans le foie des chevaux emphysémateux	386
BORDAS et TOUPLAIN. Dosage du phosphore dans le lait	261
BORNEMANN et SCHIRMMEISTER. Dosage du titane	318
BOSSHARD et ZWICKY. Titrage du perborate du sodium	193
BRAUN et GAROLA. Recherche du grignon d'olive dans le poivre	426
BRETEAU. Destruction des matières organiques pour la recherche des poisons minéraux	306
BREWIS et ALLEN. Teneur en eau et en cendres de quelques extraits de plantes	402
BREZINA et HABERMANN. Ether acétique	161
BRIOUX. Butyromètre pour le dosage du beurre dans le lait et le fromage	373
BRUNO. Dosage des acides solubles totaux dans les corps gras	138
BRUYLANTS. Séparation électrolytique du nickel et du cobalt	41
BUCHWALD et TREML. Farines bianchies	197
BURMANN. Teneur de diverses plantes en principes actifs	401
BUSKETT. Dosage du plomb	312

Pages	Pages
CAILLOUX. Variations journalières de la composition du lait de vache	105
CAIUS et DESGREZ. Présence des ptomaines dans les conserves.	349
CABLES. Dosage de l'amidon dans les produits de la charcuterie	89
— Extrait sec des vins rouges gironclins	98
— Dosage de l'acide tartrique dans les marcs de vendange.	444
— A propos du fluor dans les vins	296
CARLSON. Recherche et séparation rapide de l'arsenic	432
CARON. Recherche des nitrates par la diphenylamine	211
CARON et RAQUET. Analyse des nitrates par la méthode Grandval et Lajoux	81
— Dosage des nitrates dans les eaux	87
— Essai du salicylate de bismuth	477
CARREZ. Recherche de l'urobiline ; sa séparation par le talc	337
CASOLARI. Dosage des thioates, sulfocyanures et hyposulfites	355
CAVEN. Séparation des métaux du groupe de l'étain	64
CHARITSCHKOFF. Nouvelle réaction du protoxyde de fer.	429
CHÉLADZÉ et WUNDER. Séparation de l'aluminium et du glucinum	205
CHERCHENFSKY. Détermination de la provenance d'un naphte ou de ses dérivés.	45
— Sur l'huile de soja	376
— Analyse des mélanges de cérésine et de paraffine	456
CHESNEAU. Analyse des sables monazités.	409
CHOUDHURI et SAHA. Action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique	495
CIBULKA. Dosage du soufre dans le graphite	457
COLLEDGE. Teneur en cantharidine des cantharides.	200
COLLITT. Recherche du manganèse dans le sulfate de zinc du commerce.	491
CRISPO. Sur la prétendue perte en acides volatils par le vieillissement du beurre.	86
CROUZEL. Décoloration des huiles d'olive	420
CRUESS et BLASDALE. Dosage électrolytique du cuivre	434
CURTEL. Falsification de la farine par le « blanc-flour ».	403
— Analyse des miels	422
DAVID. Nouvelle méthode d'analyse des matières grasses par séparation des acides concrets d'avec les acides liquides	8
DELAGE. Analyse du sulfate d'alumine industriel	325
DELAHAYE. Dosage de l'acide formique en présence de l'acide acétique	55
DENIGÈS. Recherche de l'alcool éthylique dans l'alcool méthylique	14
— Formule d'un liquide destiné à faciliter le travail du verre	54
— Nouvelle réaction de la morphine	56
— Nouvelle réaction de la cupréine.	401
— Réaction très sensible de l'acide formique	260
— Recherche de l'acide benzoïque	346 et 421
— Réactif hydrostrychnique pour caractériser le brome	347
— Réactif hydrostrychnique pour la recherche des nitrates et des nitrites.	348
DENIGÈS et LABAT. Réactions et dosage de l'arsénobenzol ou 606	309
DERMOTT. Préparation du noir de platine	66
DESGREZ et CAIUS. Présence des ptomaines dans les conserves	349
DESMOULIÈRE. Dosage de l'acide citrique dans le lait.	448
DESIGNES. Dosage de la caféine dans la noix de kola.	59
DEUSSEN. Recherche de petites quantités de soufre dans les substances organiques et minérales	412
— Analyse du fluorure acide d'ammonium	157
DEWEY. Solubilité de l'or dans l'acide nitrique	409
DITTERICH. Dosage des matières organiques dans les eaux sulfurées	472
DORMANE. Dosage du phosphore dans le vin	413
DUCCO. Recherche et dosage des nitrites dans l'urine.	416
DURIER. Analyse des produits cupriques	465
EGGER et FRANZEN. Dosage de l'acide formique	436
ELVOVE. Titration de l'acide lactique	323
ENGELHARDT et JONES. Re-	

Pages	Pages		
cherche de l'alcool méthyl- lique dans l'alcool éthylique.	74	la recherche toxicologique du mercure	185
ENGER et SEITER. Réactions microchimiques de la co- caïne	322	GAROLA et BRAUN. Recher- che du grignon d'olive dans le poivre	426
ERIKSON (M ^{lle}). Analyse de la racine et du suc de réglisse.	404	GASTINE. Emploi des saponi- nines pour la préparation des insecticides et des anti- cryptogamiques	311
ESSNER. Dosage de la nicot- tine dans le jus de tabac	339	GAWALOWSKI. Appareil pour microdistillation	391
EWINS et BARGER. Ergot de seigle.	119	GAZE. Jaunissement des solu- tions alcooliques de potasse.	396
FARRAR. Essai des perchora- tes	109	GOLDSCHMIDT. Dosage de la silice	433
FAYREL. Dosage de l'iode dans ses solutions alcoo- liques	12	GORTER. Composition chimi- que du café de Libéria	114
FEIST. Dosage de l'acide hy- pophosphoreux.	395	— Noix vomique.	200
FELD. Emploi de l'hyposulfite de sodium comme étalon en alcalimétrie.	392	— Nouveau réactif de l'acide chlorogénique.	274
FELLENBERG (von). Recher- che de l'acide borique	470	GOWING-SCOPES. Emploi du trichlorure d'éthylène en analyse chimique	69
FICKENDEY. Emploi de l'huile de palme comme graisse ali- mentaire.	274	GRABE et PRETREN. Dosage du sélénium dans les pyrites	107
FINCKE. Recherche de l'acide formique dans l'acide acé- tique	113	GRANT-HOOPER et THORPE. Composition de poudres de bronze et de bronzes de cou- leur	151
FLEURET et LÉVI. Dosage du phosphore dans les ma- tières organiques.	125 et 179	GRAY. Essai des minerais d'é- tain	63
FLORENTIN et MARQUEYROL. Dosage de l'azote dans les nitrates, le colon poudre et les éthers nitriques	245	GREENWOOD. Point d'ébulli- tion de quelques métaux	394
FONTAINE. Modification du thermo-régulateur de Rei- chert	52	GRIFFET et TAUREL. Déter- mination de la proportion de soufre sublimé dans un mélange de différents sou- fres	385
FOOTE et LANGLEY. Dosage d'un mélange de niobium et de tantale	313	GRIMBERT. Séparation de l'urobiline d'avec son chro- mogène	263
FRANZEN et EGGER. Dosage de l'acide formique	436	GUIDI. Dosage de l'iode dans les préparations iodotanni- ques	117
FRASER et ROBERTS. Dosage de l'eau dans le pétrole.	75	GUYOT. Réactions de l'acide quinique	262
FRÉSÉNIUS (H.). Dosage du potassium à l'état de chloro- platinate.	155	HABER et LE ROSSIGNOL. Préparation synthétique de l'ammoniaque à l'aide de l'azote et de l'hydrogène	192
FRÉSÉNIUS (R.). Analyse des gaz par condensation.	351	HABERMANN et BRÉZINA. Ether acétique.	161
FREY et WOHLER. Dosage de l'acidité de l'eau oxygé- née	237	HALLER et LASSEUR. Etude des échappées du beurre de coco. Composition de l'es- sence de coco	185
FROUIN (Ab.). Homogénéisa- tion des laits destinés à l'analyse.	454	HANKIN. Essai de la cocaïne.	198
GABILLON et AUGER. Nou- veau procédé de dosage de l'acide sulfurique	184	HARRISON. Sous-nitrate de bismuth	193
GADATS (L. et J.). Analyse des sucs de réglisse	418	HAWLEY. Essai des minerais sulfurés	61
GARCIA. Précipitation de l'al- bumine par des corps inso- lubles	59	HASSELBOCH et LINDHARD. Dosage du sucre dans l'urine par la safranine	355
GARNIER. Cause d'erreur dans		HAYCOCK. Essai du Strophan- tus	199

Page ^{no}	Pages		
HEIDFLBERGER et METZGER. Dosage du cérium dans la célite et la monazite	453	KLING. L'acide racémique comme réactif d'analyse.	365
HFLME. Théories sur lesquelles est basée la réaction de Wassermann	488	KNAPP. Essence d'anis.	458
HENBLEIN et TILLMANS. Titrage des carbonates en présence des alcalis caustiques et des bicarbonates.	353	KOHN ABREEST. Recherches sur l'aluminium	96
HENRARD. Dosage de la santonine dans les tablettes au chocolat.	400	— Applications de l'aluminium amalgamé à l'analyse chimique	377
HEPTER. Influence de la solution de permanganate de potasse sur les corps organiques	235	KOPENHAGUE. Nouveau papier réactif pour le dosage volumétrique du zinc.	40
HERCOD et MAREN. Titrage de la pepsine	415	KRAUSS. Dosage de l'acétone.	458
HILL. Salicylate de sodium.	75	KRICKAUS. Dosage de l'acide cyanhydrique	354
HIRSCHBERG (von) et WÖHLER. Recherche du cadmium en présence du cuivre	454	KROBER. Reactions de l'extrait fluide de cascara	198
HOTON. Emploi du butyro-réfractomètre pour l'analyse du beurre	496	LABAT. Recherche du lactose dans l'urine.	15
IRK. Essence de menthe de Hongrie	436	LABAT et DENIGÈS. Reactions et dosage de l'arsénobenzol ou 606	309
JAMES. Dosage du mercure dans ses minerais.	317	LANGLEY et FOOTE. Dosage d'un mélange de niobium et de tantale	313
JAVILLIER. Dosage de l'atropine dans la belladone	406	LASSIEUR et HALLER. Etude des échappées du beurre de coco. Composition de l'essence de coco	485
JAVILLIER et BERTRAND. Dosage de la nicotine.	251	LECCO. Recherche toxicologique du mercure	493
JOERGENSEN. Recherche toxicologique de la morphine	187	LEHMANN et RUPP. Désagrégation des silicates par l'acide borique	434
— Dosage de l'acide phosphorique	315 et 317	— Procédé simple et rapide pour caractériser l'arsenic dans l'atoxyl et dans l'arsacétine.	435
JOHNSTON et ALLEN. Dosage du soufre dans la pyrite et la marcassite	61	LÖNZ. Essai du camphre	402
JONES et ENGELHARDT. Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique	74	LÉO. Dosage des combinaisons azotées dans l'acide sulfurique	67
JORISSEN. Identification du véronal	370	LE ROY. Indice de réfraction des pétroles.	42
— Réaction de la spartéine	442	LE ROSSIGNOL et HABER. Préparation synthétique de l'ammoniaque à l'aide de l'azote et de l'hydrogène	492
JULLET et PLANCHON. Falsification de la poudre d'ipéca par les grignons d'olives	34	LEUBNER. Poudre de fleurs de pyrèthre.	77
JURISSEN et BERL. Dosage de l'azote dans les poudres sans fumée	46	LÉVI et FLEURENT. Dosage du phosphore dans les matières organiques.	425 et 479
— Analyse du carbure de calcium, de l'amalgame de sodium et de la poudre de zinc	48	LICHTHARDT. Réactif du caramel	460
KEMMERER. Dosage électrolytique du zinc dans les minerais	267	LIESSE. Dosage de minimes quantités de chaux en présence d'un grand excès de magnésie	7
KIETREHNER. Analyse des alliages d'étain	64	LINDHARD et HASSELBOCH. Dosage du sucre dans l'urine par la safranine	355
KLEINSTUECK. Carbonate de chaux pur	76	LORENZ. Dosage de l'acide phosphorique par pesée directe du phosphomolybdate d'ammonium	236
— Dosage du fluor	468		

	Pages	Pages
LUKENOW. Titrage de l'arséni- ate de sodium	108	potassium au moyen du sul- fate ferrique. 433
LUMPP et SCHMIDT. Nouveau réactif de l'acide azotique et des azotates.	192	M'INSTOSH. Alcool absolu. 75
LYSENS. Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse	435	MOIR. Nouveau réactif de l'acide cyanhydrique. 67
MABEN et HERCOD. Titrage de la pepsine	115	MONNIER (L.). Présence de l'acide oxalique dans cer- tains vins 168
MADERNA. Huile de néflier du Japon.	117	MONNIER (M.). Les matières grasses entrant dans l'ali- mentation des vaches ne se retrouvent pas dans le lait. 400
— Recherche de l'acide arséni- que en présence de l'acide phosphorique	266	MONTHULÉ. Dosage de la théobromine et de la caféine 137
— Précipitation de l'arsenic par le molybdate d'ammo- nium.	431	MOREAU et VINET. L'arséni- ate de plomb en viticulture et la proportion qu'on peut en retrouver dans les raisins 94
MALVEZIN. Dosage rapide de l'acidité volatile dans les vins	169	MOSER. Préparation et dosage du bioxyde d'azote ; sa fa- çon de se comporter avec l'eau 427
— Dosage du tannin dans les vins	221	MOULIN. Réactions du pyra- midon 220
MARCUSSON. Analyse des brais, asphaltes et bitumes	397	MUTTELET. Analyse des miels 299 et 341
MARQUEYROL. Dosage des chlorures, des chlorates et des perchlorates dans un mélange de ces sels	167	MURMANN. Séparation de la chaux d'avec la magnésie 267
— Dosage du camphre dans les poudres sans fumée	209	MYTTENAERE. Moyen de re- connaître l'eau de laurier- cerise artificielle 195
MARQUEYROL et FLORENTIN. Dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques	245	NEUMANN. Recherche de l'a- rabinose dans l'urine. 160
MARR. Dosage du carbonate de calcium dans les terres	238	NOEL. Dosage des matières organiques dans les eaux 468
MASCHNER. Différenciation des soies artificielles	321	NYEGGER. Dosage du chro- me dans la chromite 429
MATHIEU. Préparation de l'empois d'amidon pour le titrage de l'iode	51	ORDONNEAU. Détermination du titre alcoolique réel des eaux-de-vie 139
MAYER. Caractères de la graisse d'oie.	159	— Dosage de l'acide tartrique par le procédé de Goldem- berg 171
MDIVANI. Dosage du tung- stène	132	OSTERBERG et WOLF. Dosage du soufre et du phosphore dans l'urine 403
MELLET. Nouvel indicateur pour alcalimétrie	194	PALMER. Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. 65
— Dosage de la nicotine dans les feuilles et le tabac ma- nufacturé	233	PAOLINI. Titrage de la gaze iodoformée 196
MENNECHET. Recherche du white spirit dans l'essence de térébenthine	226	PARRY. Dosage de la cellulose dans le poivre blanc. 395
METZGER et HEIDELBERGER. Dosage du cérium dans la cérite et la monazite	153	PELLET. Détermination du pouvoir rotatoire de quel- ques substances organiques en présence des réactifs plombiques 215
MEYER et SPETER. Dosage du thorium dans les sables monazités	152	— Dosage de l'azote nitrique dans le coton-poudre et autres éthers nitriques 294
MEYER, WINTER et SPETER. Séparation du scandium et du thorium.	191	— Dosage de l'arsenic sous forme d'arsénio-molybdate d'ammoniaque. 455
MILBAUER et QUADRAT. Ti- trage du permanganate de		PÉRON et BERNIER. Dosage de petites quantités d'iodu- res 227 et 463

Pages	Pages		
PETREN et GRABE. Dosage du sélénium dans les pyrites.	407	RUNNE et TROEGER. Alcaloides de l'angusture	158
PEVENASSE. Recherche de l'huile minérale dans l'huile de lin.	418	RUPP et LEHMANN. Désagrégation des silicates par l'acide borique.	434
— Réaction du pyramidon.	459	— Procédé simple et rapide pour caractériser l'arsenic dans l'atoxyl et dans l'arsacétine	435
PFENNIG et RUPP. Titrage direct du cobalt et du nickel.	68	RUPP et PFENNIG. Titrage direct du cobalt et du nickel.	68
PIZZORNO. Dosage de l'acide urique dans l'urine	403	SACHER. Emploi de la matière colorante du radis rose comme indicateur pour l'alcalimétrie	194
PLANCHON et JUILLET. Falsification de la poudre d'ipéca par les grignons d'olives	310	SAHA et CHOUDHINI. Action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurieux	195
PLATO. Séparation de l'étain d'avec l'antimoine par distillation	229	SAINT-SERNIN. Caractérisation des viandes par la méthode biologique	149
PONS. Recherche de l'albumine dans l'urine au moyen de l'acide sulfochondroïlique	27	SARVONAT et ROUBIER. Intoxication par l'acide oxalique; répartition du poison dans les organes	256
PORTES. Essai de la pepsine.	467	SCHIFFER et STRECKER. Titrage des phosphates	394
POZZI-ESCOT. Nouveaux tubes rectificateurs	53	SCHIRMEISTER et BORNE-MANN. Dosage du titane	318
— Nouveau four à moufle.	100	SCHÜRMAN. Analyse du métal blanc.	318
— Appareil à extraction permettant d'éviter les émulsions	382	SCHMATOLLA. Préparation de l'eau oxygénée pure	238
PRIWOZNIK. Eau régale	274	SCHMIDT et LUMPP. Nouveau réactif de l'acide azotique et des azotates	192
PUSCHEL. Tourne-sol sensible.	160	SCHRÖEDER. Prix de vente et valeur réelle du jus de tabac	471
QUADRAT et MILBAUER. Titrage du permanganate de potassium au moyen du sulfate ferrique	433	SCHWEISSINGER. Sulfate basique d'aluminium.	112
— Nouveau four à moufle.	433	SEITER et ENGER. Réactions microchimiques de la cocaïne	322
RAQUET ET CARON. Analyse des nitrates par la méthode Grandval et Lajoux	81	SELLIER et ROCQUES. Dosage de la gomme dans le sirop de gomme	218
— Dosage des nitrates dans les eaux	85	SIDERSKY. Indices de réfraction des mélanges hydro-alcooliques	142
— Essai du salicylate de bismuth	177	SINNAT. Titrage des hydro-sulfites	29
RENKER. Dosage de la cellulose	19	— Le bleu de méthylène comme indicateur dans les titrages iodométriques	68
RIBAUT. Dosage de l'aconitine	57	SÖLL et STUTZER. Dosage de l'azote dans la cyanamide.	156
RIPPELOE. Ergot de seigle	199	SOMERVILLE. Détermination rapide du soufre et de l'hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage	434
ROBERTS et FRASER. Dosage de l'eau dans le pétrole	75	SPETER et MEYER. Dosage du thorium dans les sables monazités	152
ROCQUES et SELLIER. Dosage de la gomme dans le sirop de gomme	218	SPETER, WINTER et MEYER.	
RODENBURG. Dosage du manganèse dans l'eau.	66		
RÖEMER. Dosage volumétrique de l'acide sulfurique	108		
RONNET. Dosage des ferrocyanures et des sulfocyanates	336		
ROSENTHALER. Dédoublage de l'amygdaline par l'émulsine	160		
— Titrage de l'acide cyanhydrique	354		
ROUBIER et SARVONAT. Intoxication par l'acide oxalique; répartition du poison dans les organes	256		

Pages	Pages
Séparation du scandium et du thorium.	191
STANLEY et ASTON. Dosage du mercure dans la pomme de citrine	419
STARCK. Dosage du fluor.	429
STARKE. Essai de la glycérine	74
STEINMANN. Essai de l'argent à la pierre de touche.	165
STENZA. Recherche des pigments biliaires dans l'urine	76
STEVENSON et BASKERVILLE. Oxydation des sels ferreux.	394
STOCKIS. Examen médico-légal des taches de sang	25
STRECKER et SCHIFFER. Titrage des phosphates.	394
STUTZER et SELL. Dosage de l'azote dans la cyanamide et la dicyanamide.	156
SWAN. Analyse du bronze manganésifère.	150
TAMAYO. Nouvel urcomètre	453
TAUREL et GRIFFET. Détermination de la proportion de soufre sublimé dans un mélange de différents sulfures	385
TAYLOR. Précipitation de l'alumine	405
TCHAWIANI et WUNDER. Séparation du fer, du chrome et de l'aluminium	1
THORPE et GRANT-HOOPER. Composition de poudres de bronze et de bronzes de couleur	151
THURNANER. Dosage du soufre dans les laitons et les bronzes.	109
TILLMANNS et HENBLEIN. Titrage des carbonates alcalins en présence des alcalis caustiques et des bicarbonates.	353
TOUPLAIN et BORDAS. Dosage du phosphore dans le lait	261
TRAUTMANN. Analyse d'un minerai de molybdène norvégien	229
— Dosage du molybdène dans le molybdate de calcium.	230
— Analyse du ferro-vanadium; dosage du vanadium en présence de l'arsenic.	230
— Analyse du ferro-urane.	231
— Analyse du ferro-zircone	232
— Dosage du silicium dans le vanadium et le molybdène-métal et leurs ferro-alliages.	392
— Analyse des ferro-titanes riches en silicium.	427
TREML et BUCHWALD. Farines blanchies	197
TRESCOTT. Dosage de l'ammoniaque par la méthode officielle américaine	319
TRÖGER et RUNNE. Alcaloïdes de l'angusture.	158
TSUKAKOWSKI. Dosage du cuivre par le sulfocyanure	313
UHLENHUT. Réactif sensible du cuivre	109
ULEX-HAMBOURG. Dosage de la nicotine dans le jus de tabac concentré	234
VAMVAKAS. Examen d'un lait ayant causé des accidents d'intoxication	90
VAN DEGEN. Présence de graines de jusquiame dans les graines de pavot	322
VAUBEL. Essence de copal pour falsifier l'essence de térébenthine	198
VEIJER. Dosage de l'acide citrique	74
VERDA. Fromages artificiels. — Réaction colorée de la caféine	75
VILSTRUP. Analyse de la pyrite de fer	115
VINET et MOREAU. L'arséniat de plomb en viticulture et proportion qu'on peut en retrouver dans les raisins	62
VOISENET. Nouvelle réaction colorée de l'acroléine.	94
WALTER. Dosage du tungstène dans les aciers.	58
WALTERS. Dosage du tungstène dans les aciers.	49
WALTERS. Nouvelle falsification du lait.	119
WEIL. Nouveau réactif du cobalt et du nickel	146
WEITBRECHT. Recherche du sang dans l'urine	116
WELLS. Analyse de la monazite	314
WIRCHOWSKI. Présence de l'allantoïne dans l'urine humaine.	28
WILLIAMS. Podophyllin	420
WILNER. Copal de Sierra-Leona.	118
WINKLER. Détermination de l'indice de saponification	319
WINTER, MEYER et SPETER. Séparation du scandium et du thorium.	491
WOHLER et FREY. Dosage de l'acidité de l'eau oxygénée	237
WÖHLER et von HIRSCHBERG. Recherche du cadmium en présence du cuivre	154
WOLF et OSTERBERG. Dosage du soufre et du phosphore dans l'urine.	403

Pages		Pages
WUNDER et CHELADZÉ. Séparation de l'aluminium et du glucinium	205	phosphorique soluble dans l'acide citrique . . . 134 et 306
WUNDER et TCHARVIANI. Séparation du fer, du chrome et de l'aluminium . . .	4	WYSOR. Dosage du phosphore en présence du fer . . . 110
WÜST. Dosage du carbone dans les alliages de fer . . .	60	ZEHETMAYER. Dosage du soufre dans les pyrites . . 62
WÜYTS. Dosage de l'acide		ZWICKY et BOSSARD. Titration du perborate de sodium. . 193