

ANNALES ET REVUE
OR
CHIMIE ANALYTIQUE

LAYAL. — IMPRIMERIE L. BARNBOUD 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.

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

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

POZZI-ESGOT.
DE ROCHEFONTAINE.
SELLIER.
SIDÉRSKY.
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.*

QUATORZIÈME ANNÉE — TOME QUATORZIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1909

ERRATA

Dans l'article de M. Pellet, qui a paru dans le numéro de juillet 1909, faire les corrections suivantes :

Page 249, la formule qui se trouve à la 9^e ligne doit être rétablie comme suit :

$$\frac{P + P' (1)}{144 - 1/2 t} = \text{sucres p. 100} \text{ ou } \frac{P + P'}{288 - t} = \text{sucres p. 100 gr.}$$

Page 250, 10^e et 11^e lignes en commençant par le bas, au lieu de : « *Andelek* », lire : « *Andrlitz* ».

Même page, 4^e ligne en commençant par le haut, après le mot : « constante », ajouter : « française ».

Page 251, 21^e ligne, après les mots : « beaucoup plus de réactif plombique », ajouter : « que pour les produits de betterave ».

Même page, 25^e ligne, au lieu de : « est incomplète », lire : « est souvent incomplète ».

Page 252, 9^e ligne, au lieu de : « notamment l'influence de l'addition de l'acide chlorhydrique », lire : « notamment l'influence de l'échauffement produit par l'addition de l'acide chlorhydrique ».

Page 387, dans l'article intitulé : *Dosage du tungstène*, à la fin de la première phrase, au lieu de : « *L'auteur a trouvé qu'on obtient de bons résultats en employant l' α -naphtaline* », lire : « *L'auteur a trouvé qu'on obtient de bons résultats en employant l' α -naphtylamine* ».

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

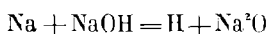
Année 1909.

TRAVAUX ORIGINAUX

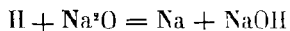
Sur une nouvelle formation d'alliages liquides de sodium et de potassium.

PAR M. GEORGE F. JAUBERT, docteur ès sciences.

Dans la plupart des ouvrages de chimie, on enseigne à tort qu'en faisant réagir le sodium ou le potassium sur leurs hydrates respectifs, on obtient un monoxyde, avec départ d'hydrogène, d'après l'équation suivante :



Bien au contraire, la réaction inverse est seule possible, ainsi que l'indique la thermochimie ; des expériences très exactes (Beketoff) ont démontré, du reste, que l'hydrogène réduit les monoxydes alcalins suivant l'équation :



J'ai repris l'étude de l'action des métaux alcalins sur leurs hydrates, mais en faisant réagir le potassium sur l'hydrate de sodium, et le sodium sur l'hydrate de potassium. Dans ces conditions, on obtient des résultats absolument différents.

Dans les deux cas, on obtient des alliages liquides de potassium et de sodium, contenant jusqu'à près de 80 p. 100 de potassium.

Quel est le mécanisme de ces réactions ? Est-ce un mécanisme analogue à celui qui sert de base à l'aluminothermie ?

La chaleur de combustion du sodium n'est pas encore définitivement établie ; les uns, comme MM. Berthelot et Beketoff, lui assignent une valeur supérieure à celle du potassium, tandis que d'autres, comme MM. Joannis et de Forcrand, l'estiment inférieure à la chaleur de combustion du potassium (1).

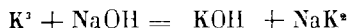
(1) M. Berthelot a fixé à 100,2 la chaleur de combustion du sodium ; M. Beketoff à 101,34 ou 99,034 (*C. R.* 4,38, 4,519) ; M. de Forcrand à 92,033

JANVIER 1909.

Dans ces conditions, il est difficile de se prononcer en connaissance de cause ; néanmoins, je crois qu'à *priori* cette hypothèse peut être éliminée à cause de la réversibilité de ces réactions, et qu'on se trouve en présence d'une réaction nouvelle, basée sur un équilibre spécial entre la chaleur de formation des alliages (1) et la chaleur de formation des hydrates (ou oxydes) fondus.

En effet, dans les nombreux essais que j'ai exécutés, et même en faisant varier sensiblement les proportions des substances employées, on obtient toujours des alliages répondant assez exactement aux formules NaK et NaK², c'est-à-dire contenant environ de 62,9 à 77,2 p. 100 de potassium, alliage dont la chaleur de formation est considérable et peut atteindre 3.690 cal. gr. pour la combinaison NaK².

La réaction principale avec le potassium et la soude caustique peut être exprimée par l'équation :



on a de même $Na^1 + 2KOH = 3NaOH + NaK^2$

et si l'on chauffe moins



c'est cette dernière réaction qui est la plus facile à exécuter au laboratoire dans des appareils en verre (2).

Ces deux alliages NaK et NaK² sont liquides ; j'en donne plus loin des analyses.

Etant donné que chaque atome de sodium (soit 23), qu'on fabrique aujourd'hui à très bon marché, met en liberté un atome de potassium (soit 39), et cela avec un rendement théorique, on voit que la seconde de ces réactions peut être avantageuse pour la préparation d'alliages très riches en potassium, desquels on pourrait retirer le potassium par un moyen approprié.

en se servant des chiffres de M. Thomson), et M. Joannis à 89,955 (*C. R.* 128,1.519).

La chaleur de formation de K²O serait 97,80 ou 92,00 (*C. R.*).

(1) Chaleurs de combinaison de Na + K :

2Na solide	+ K	solide	= Na ² K liq.	= - 2,930
1Na	«	+ K	«	= NaK « = - 0,140
1Na	«	+ 2K	«	= NaK ² « = + 1,940
1Na	«	+ 3K	«	= NaK ³ « = + 1,160
2Na liq.	+ K	liq.	= Na ² K liq.	= - 0,860
1Na	«	+ K	«	= NaK liq. = + 1,200
1Na	«	+ 2K	«	= NaK ² « = + 3,890
1Na	«	+ 3K	«	= NaK ³ « = + 3,720

(2) On a déjà signalé, il y a plus de 45 ans, la formation d'alliages très pauvres en potassium par traitement de l'acétate de potassium ou de l'hydrate par le sodium métallique (*Chem. News*, 1861).

Comme on le sait, dans bien des cas, le potassium donne des réactions absolument différentes de celles du sodium et réagit souvent là où le sodium est sans action.

Mode opératoire. — Ces réactions présentent au laboratoire certaines difficultés, provenant de ce qu'en présence de l'air les alliages liquides prennent feu spontanément. Comme, d'un autre côté, la soude et la potasse caustiques ne sont jamais exemptes d'eau, il y a mise en liberté, sous l'action du métal alcalin, d'hydrogène qui donne lieu à la formation de mélanges explosifs.

Il faut donc éliminer l'action de l'air, et, pour cela, il y a deux procédés :

1° On opère sous une couche de paraffine et dans un creuset en nickel, mais alors on ne peut guère dépasser la température de 200°, la soude et la potasse caustiques donnant déjà, à cette température, avec la paraffine du commerce, des produits bruns de décomposition qui abaissent le rendement ;

2° On opère dans le vide et sans paraffine, en employant des ballons à fond rond en bon verre d'Iéna. Ce procédé donne un rendement excellent et un alliage d'une grande pureté, mais, à cause de l'impossibilité où l'on se trouve au laboratoire d'agiter dans le vide et de mélanger deux corps de densité aussi différente que la potasse et le sodium fondu, il est à recommander de n'opérer que sur 30 à 50 gr. à la fois.

1° *Action du potassium sur la soude caustique.* — On fond dans un ballon en fort verre d'Iéna, chauffé au bain d'huile et muni d'un dispositif pour faire le vide, 4 parties de soude caustique pure et bien desséchée et 12 parties de potassium métallique ; vers 200-250°, on observe une réaction assez vive, avec dégagement de bulles gazeuses (hydrogène ?), puis la réaction se calme, et l'on élève alors la température jusque vers 300° ; on laisse ensuite refroidir ; on remarque, au fond du ballon, une couche d'alcali caustique, qui recouvre un bain d'alliage liquide qu'on décante et qu'on reçoit dans du pétrole bien sec et fraîchement distillé.

Si l'on a employé 12 gr. de potassium, on retrouve environ 10 gr. d'alliage liquide, la théorie exigeant 10 gr. 1.

Cet alliage, qui ressemble absolument au mercure, s'oxyde peu à peu dans le pétrole ; le potassium étant beaucoup plus oxydable que le sodium, et l'oxygène de l'air se dissolvant dans le pétrole, on remarque bientôt un vide très accentué dans les flacons contenant l'alliage.

Il se forme en même temps des produits bruns ; aussi trouve-t-on toujours à l'analyse des chiffres un peu faibles pour le potas-

sium lorsqu'on analyse un alliage préparé depuis un certain temps. C'est le cas de l'analyse suivante :

Quelques grammes d'alliage, prélevés avec une pipette, ont été transformés par HCl pur en un mélange de chlorures.

Voici la moyenne de deux dosages de chlore, en opérant sur une solution de 1 gr. de substance dans 100 cc. d'eau :

10 cc. de solution = 14 cc.6 de solution décimale d'argent.

14cc.6 — = 0,0516 de chlore, ce qui correspond à : 25 p. 100 de sodium et à 75 p. 100 de potassium.

La théorie exigeant 77,22 de potassium pour la formule NaK^2 , on remarquera que le chiffre 75 est très rapproché. Du reste, en transformant en chlorure la totalité de l'alliage obtenu, sans passer par le pétrole, on obtient le chiffre 23,0 pour le sodium, qui donne, par différence, 76,9 pour le potassium, chiffre qui concorde très suffisamment avec la formule NaK^2 .

2° *Action du sodium sur la potasse caustique.* — Suivant le degré de chaleur et les proportions employées, on peut obtenir les combinaisons NaK et NaK^2 . Les lois de la thermochimie indiquent même que c'est la dernière qui doit se former de préférence, néanmoins elle est plus difficile à obtenir ; cela provient de la difficulté où l'on est, au laboratoire, de chauffer de la potasse caustique dans des ballons de verre à de hautes températures et dans le vide.

A. — On chauffe dans le vide un mélange de 6 parties de potasse caustique et de 5 1/2 parties de sodium. Vers 225° (température extérieure), il se produit une réaction très vive, et l'opération peut être considérée comme terminée ; pour plus de sûreté, on chauffe encore vers 250-275°, puis on laisse refroidir, et l'on décante l'alliage formé :

En employant 11 gr. de sodium, on obtient 10 gr. d'alliage liquide, qu'on recueille dans le pétrole.

Une petite portion de cet alliage, transformé en un mélange de chlorures, a été analysée ; voici la moyenne de deux dosages effectués sur une solution contenant 0 gr. 969 de substance pour 100 cc. d'eau :

10 cc. de solution = 15 cc. de solution décimale d'argent.

15 cc. — = 0,0580 de Cl, ce qui correspond à : 44 p. 100 de sodium et à 56 p. 100 de potassium.

La théorie exige, pour NaK , 62,9 p. 100 de potassium ; il y a donc une différence en moins de 6,9 p. 100, qui est réduite à 0,9 p. 100, si l'on analyse toute la masse de l'alliage en y faisant participer la croûte bleuâtre qui le recouvre et qui est formée, comme nous le verrons plus loin, par un oxyde (sous-oxyde ?) de potas-

sium. Dans un cas, j'ai même obtenu 76 p. 100 de potassium, chiffre qui correspondait assez exactement à la formule NaK^2 .

B. — On chauffe dans le vide un mélange de 16 parties de potasse à 90 p. 100 avec 7 parties 4 de sodium métallique, en opérant comme dans l'exemple ci-dessus, mais en portant la température jusqu'à 350°.

On recueille 11 parties 7 d'alliages liquide titrant 77 p. 100 de potassium, ce qui fait un rendement de 95 p. 100 de la théorie.

Les divers alliages étudiés dans la présente note sont liquides à la température ordinaire ; ils ressemblent au mercure et ne se prennent pas en masse, même lorsqu'ils sont refroidis à 10°.

Ils s'oxydent immédiatement dans l'air froid en s'échauffant fortement, surtout si l'on renouvelle les surfaces. Il se forme d'abord un sous-oxyde bleu indigo foncé, presque noir, qui s'enflamme rapidement, toute la masse se transformant en oxydes supérieurs de couleur café noir à chaud et jaune-chromate à froid.

L'alliage liquide NaK^2 est préparé industriellement par la Société d'électrochimie à son usine de Clavaux (Isère) ; on l'obtient en chauffant dans des autoclaves en fer, munis d'un agitateur et chauffés à 330°, du sodium métallique et de la potasse caustique déshydratée. L'alliage liquide obtenu titre couramment 77 p. 100 de potassium et 23 de sodium.

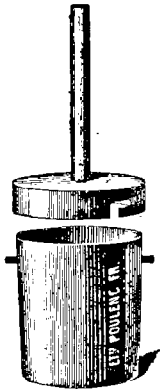
Analyse organique par le peroxyde de sodium,

Par M. M.-EMM. Pozzi-Escot.

L'emploi du peroxyde de sodium en chimie organique peut donner d'intéressants résultats dans les déterminations analytiques ; il est surtout à recommander dans les recherches d'ordre qualitatif ; quantitativement, il permet également la détermination très précise et rapide des halogènes, de l'azote, du soufre, du phosphore, de l'arsenic, qui se trouvent transformés en composés oxygénés facilement dosables. Toutefois je trouve très difficile d'obtenir avec certitude une transformation totale du carbone en carbonate ; aussi je ne crois pas pouvoir recommander, pour cet objet, ce mode analytique.

M. Von Koneck a proposé d'opérer dans un creuset de nickel à couvercle vissé, car la réaction est violente ; sur ma demande, MM. Poulenc ont fait construire des creusets en nickel à fermeture à bayonnette très recommandables, qui permettent d'effec-

tuer une analyse très rapidement. Voici le mode opératoire qu'il convient de suivre et qui est un peu différent de celui de



M. Von Koneck : 0gr.2 environ de la matière à analyser sont soigneusement mélangés dans le creuset avec 4 à 5 gr. de bioxyde de sodium ; on ferme le creuset, dont le couvercle est muni d'un tube embouti de 3 millim. de diamètre et de 7 à 8 centim. de hauteur, et on le chauffe doucement sur un triangle en terre avec une courte flamme ; en quelques instants, une vive réaction se produit ; le creuset est porté au rouge blanc ; on attend pendant une dizaine de minutes qu'il se soit partiellement refroidi ; on l'ouvre avec une pince et on le projette dans une capsule pleine d'eau ; on active la dissolution en chauffant légèrement.

Dans le liquide, on recherche l'azote, qui s'y trouve sous forme de nitrate ; les halogènes, le soufre, le phosphore, l'arsenic, sous forme de sulfate, de phosphate, d'arséniate, etc.

Le carbone se transforme en carbonate, et on peut le doser comme tel. Je tiens surtout à signaler ici l'emploi du creuset de nickel à bayonnette bien plus commode que le creuset à vis.

Nouvelle réaction différentielle des sels d'uranium et de cadmium,

Par M. le Dr P. LEMAIRE.

Cette nouvelle réaction consiste dans l'emploi de la thiosinamine en milieu alcalin d'après la technique suivante : une solution de thiosinamine à 5 p. 100 est additionnée, au moment du besoin, de lessive des savonniers ordinaire, dans la proportion de 5 cc. p. 100. A 3 ou 4 cc. du réactif ainsi composé, on ajoute 2 à 3 gouttes de la liqueur dans laquelle on désire rechercher le cadmium ou l'uranium ; on porte à l'ébullition en agitant. Dans le cas de la présence de sels de cadmium ou d'uranium, on obtient un précipité jaune persistant.

Dans les mêmes conditions, les arsénites, les arséniates, les sels de plomb, de bismuth, d'antimoine, de cuivre, d'argent, de mercure, d'étain, de chrome, de zinc, d'alumine, de fer, de manganèse, de nickel, de cobalt, ainsi que les sels alcalino-terreux et alcalins en solution, ne déterminent pas la formation de précipité jaune.

La réaction précédente peut donc être appliquée en analyse chimique usuelle.

Dans toute solution donnant un précipité jaune par la thiosinamine en milieu alcalin, il est facile de distinguer si l'on se trouve en présence de sels d'uranyle ou de sels de cadmium, l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique précipitant les sels de cadmium seuls et le sulfhydrate d'ammoniaque les sels d'uranyle seuls

Cette distinction n'est pas d'ailleurs nécessaire si l'on effectue la recherche dans des solutions où la séparation systématique habituelle des bases a été faite. Un tel traitement préalable est aussi utilement pratiqué dans le cas d'un mélange particulièrement complexe de sels de cadmium ou d'uranium avec d'autres composés donnant avec la thiosinamine un précipité brun ou noir.

Nous avons cru bon de signaler cette application originale de la thiosinamine à l'analyse chimique, parce que ce corps est actuellement devenu un médicament d'usage courant en pharmacie.

À défaut de thiosinamine à 5 p. 100, on peut avantageusement utiliser une des solutions plus concentrées employées pour les usages thérapeutiques, la solution à 15 p. 100, par exemple, obtenue à la faveur de l'antipyrine

Sur le dosage de l'acide phosphorique par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque,

PAR M. H. PELLET.

M. G. Chesneau, professeur à l'École des mines, a publié, dans la *Revue de métallurgie* de mai 1908 (n° 5, p. 237), un remarquable mémoire sur le dosage pondéral du phosphore dans les fers, fontes et aciers sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Ayant étudié depuis longtemps la même question, nous croyons pouvoir nous permettre d'examiner en détail cet intéressant travail.

Tout d'abord, nous pouvons dire que la formule du précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque pur a été donnée par nous en 1888. Elle est absolument identique à celle indiquée par M. A. Carnot en 1893. Par conséquent, le coefficient, pour passer du phosphomolybdate d'ammoniaque au phosphore, était également, d'après nous, 1,628.

Aux chimistes cités par M. Chesneau comme ayant donné un

coefficient permettant de passer du phosphomolybdate d'ammoniaque à l'acide phosphorique et au phosphore, on peut ajouter :

	Coefficient pour calculer le phosphore
Finkener	1,65
Hundshagen	1,65
Lepowitz	1,58
Rammelsberg	1,68
W. Gibbs.	1,60

Puis MM. A. Villers et Fr. Borg et d'autres, dont les résultats flottent entre 1,62 et 1,67.

M. Chesneau étudie ensuite le coefficient à adopter pour passer du poids du phosphomolybdate d'ammoniaque au phosphore, suivant que les liquides analysés contiennent ou non du fer et qu'on fait varier la composition du réactif, et il montre l'influence très nette exercée par la composition de la liqueur.

Il explique les différences par la variation même de la composition chimique et de l'état physique du précipité formé, et il le démontre par des figures indiquant l'aspect des différents précipités vus du microscope.

En présence du fer, on constate qu'il y a précipitation d'un peu de fer. C'est ce que MM. A. Villers et Fr. Borg avaient signalé, ainsi que pour l'alumine.

M. Chesneau, après de nombreuses observations, indique la meilleure méthode à suivre pour doser avec exactitude le phosphore dans les fontes, fers et aciers, et son travail est appelé à rendre de grands services à l'industrie métallurgique. Ce savant traite plusieurs questions qui nous ont également préoccupé, telles que : 1^o le lavage du précipité ; 2^o la solubilité du phosphomolybdate d'ammoniaque ; 3^o la présence de l'arsenic ; 4^o l'emploi du citrate d'ammoniaque.

Pour le lavage du précipité, nous employons généralement la liqueur acide à 1 p.100 d' AzO^3H , et nous terminons avec l'eau pure, afin d'enlever l'acidité, qui, par la chaleur, rend le papier cassant et les filtres difficilement maniables.

Pour recueillir le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque, nous employons deux filtres tarés soumis au même traitement, seulement avec une variante permettant d'avoir des résultats exacts et d'éviter la présence du phosphomolybdate d'ammoniaque dans le filtre témoin. Tout d'abord, pour le précipité, comme pour beaucoup d'autres qui grimpent, nous utilisons des filtres dépassant largement les bords de l'entonnoir. Cela n'empêche nullement de les laver ; au contraire. Ensuite le filtre

témoin est coupé très fortement à la pointe; c'est une simple couronne de papier dans laquelle on place le filtre.

Si le phosphomolybdate d'ammoniaque vient à grimper, il est entraîné dans la liqueur; enfin, pour faciliter la séparation des deux filtres, la bande extérieure est coupée longitudinalement.

Nous avons également employé, pour le lavage du précipité, une liqueur saturée à froid de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Quant à la solubilité du phosphomolybdate d'ammoniaque, nous en avons tenu compte, et cela d'autant plus que le précipité était plus faible; par exemple dans l'analyse des terres.

Dans notre méthode, après avoir indiqué les quantités de liquide et de réactifs à prendre, nous avons recommandé de faire un volume toujours le même (200 cc. par exemple); on opère la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque au bain-marie bouillant et en présence du citrate d'ammoniaque dans des conditions déterminées; on lave toujours le précipité avec le même volume de liquide acide (ou autre) et l'on termine par exemple à 400 cc.

Dans ces conditions, la solubilité du phosphomolybdate est de 0 gr.020 par 400 cc.

M. Crispo a obtenu le même résultat, ainsi que M. Nyssens.

M. Chesneau a trouvé des chiffres variables, suivant le véhicule :

Eau pure	29 milligr. par litre.
Eau avec 5 p.100 de nitrate d'ammoniaque	97 —
Eau avec 10 p.100 de nitrate d'ammoniaque	112 —

Or, le mélange de nos liquides représentait des solutions plutôt chargées de sels ammoniacaux, et la solubilité devait être, en effet, comprise entre 29 et 112.

Quoiqu'il en soit, on avait déterminé la solubilité dans les conditions où la méthode était employée, et l'on ajoutait 20 ou 25 milligr. de phosphomolybdate d'ammoniaque au résultat.

En procédant ainsi, les dosages d'acide phosphorique étaient très exacts en partant de liqueurs de titre connu en phosphate de soude; mais, en général, ainsi que le dit M. Chesneau, nous avons le plus souvent des quantités de phosphore supérieures à celles qu'on peut avoir à doser dans la fonte, le fer et l'acier, et l'on ne pouvait pas s'apercevoir de l'influence exercée par les réactifs.

Cependant, avec la méthode comparative, on peut toujours

parvenir à un résultat exact, lorsque les liqueurs ont même composition. Par exemple, dans la précipitation de l'acide phosphorique en présence du fer, lorsque le précipité ne pèse que 25 milligr., on peut admettre que le coefficient à adopter ne sera que de 1,40, au lieu de 1,63, en admettant aussi que le coefficient soit sensiblement constant pour les mêmes conditions, ce qui est très probablement vrai.

Pour la pesée des deux filtres, nous avons fait des essais à blanc, en traitant deux filtres, placés comme il a été dit, par le mélange des liquides; nous avons toujours eu des filtres de même poids.

Pour la dessiccation du précipité de phosphomolybdate, on peut opérer à 100°, et l'on doit éviter l'absorption de l'humidité.

On peut suivre le procédé indiqué par M. Chesneau, consistant à recueillir le précipité par décantation sèche et à le porter à 400-450°, pour le transformer en phosphomolybdate bleu.

On sait que l'arsenic précipite également avec le phosphore, mais moins facilement; cependant M. Goutal a signalé des surcharges dans le phosphomolybdate d'ammoniaque formé en présence de l'arsenic. Par la seconde précipitation, M. Chesneau élimine l'arsenic. Nous avons proposé l'emploi du citrate d'ammoniaque pour obtenir le même résultat. C'est grâce à l'emploi de ce sel que nous avons pu régulariser la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque à formule constante. Mais il faut opérer au bain-marie à 100° et avec des proportions déterminées de citrate pour chaque cas.

Pour les dosages du phosphore dans les fontes, fers et aciers, quelques essais nous ont montré que l'emploi de ce sel peut rendre aussi le même service; mais ces essais ne sont pas assez nombreux pour nous permettre de fixer le volume de réactif à employer, dans les conditions que M. Chesneau a si bien détaillées, pour avoir tout le phosphore.

M. Chesneau a constaté que les cristaux de phosphomolybdate formés au sein d'une liqueur contenant du citrate d'ammoniaque sont plus purs que ceux formés en présence du nitrate; mais il a remarqué qu'il reste en solution au moins 0 milligr. 2 de phosphore, ce qui n'est rien pour des dosages d'acide phosphorique, même dans une terre, et absolument sans influence pour le dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, dosage dans lequel le poids de phosphomolybdate dépasse 1 et même 2 gr.

Toutefois, nous pensons que, si M. Chesneau avait procédé à quelques expériences, il serait parvenu à préciser la quantité de citrate d'ammoniaque nécessaire pour obtenir à la fois la pureté

des cristaux et la précipitation complète, avec élimination de l'influence de l'arsenic.

En résumé, le dosage de l'acide phosphorique par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque, en suivant les indications que nous avons données depuis près de vingt ans pour obtenir en une seule précipitation le phosphomolybdate pur, fournit d'excellents résultats pour les analyses d'engrais, de terres, etc, et nos études ont été pleinement confirmées dans ces derniers temps par M. Graftiau. Mais, pour le dosage du phosphore dans les fontes, fers et aciers, en présence d'un grand excès de fer, et pour des dosages qui réclament une très grande précision, ainsi que pour ceux où l'on se trouve en présence de très faibles proportions de phosphore, la méthode de M. Chesneau permet d'obtenir des résultats absolument exacts.

Étude cryoscopique du vin ; rapport des points cryoscopiques aux degrés alcooliques,

Par M. MESTREZAT.

Ayant entrepris l'étude cryoscopique du vin dans le but de caractériser le mouillage et le vinage de ce liquide, je dus vite reconnaître que la recherche de ces fraudes échappe à ce mode d'investigation.

Cette étude me montra cependant que la cryoscopie du vin était intéressante à un autre point de vue. Rapprochant les points cryoscopiques obtenus des degrés alcooliques correspondants, je constatai qu'il existait, entre ces deux données, un rapport ne variant que dans des limites peu étendues et que la constance de ce rapport permettait de concevoir le dosage de l'alcool par cryoscopie. C'est ce mode de dosage que je vais décrire rapidement.

L'appareil employé ressemble au cryoscope de Winter pour l'analyse des laits (1). Il se compose d'un tube de Violette, dans lequel se meut, en guise d'agitateur, un fil de platine enroulé en spirale à sa partie inférieure ; un thermomètre au cinquantième de degré occupe l'axe du tube.

L'opération consiste à introduire 25 cc. de vin dans l'appareil et à porter le tout dans un mélange de glace et de sel à une température de -6 à -7° . La manœuvre de l'agitateur répartit d'une façon uniforme l'action réfrigérante ; on voit le thermomètre descendre progressivement, dépasser le point de congélation du

(1) Winter, *Revue internationale des falsifications*, 1904.

liquide, puis remonter brusquement et s'arrêter au point cryoscopique cherché.

Les résultats fournis par cet appareil sont, à la vérité, un peu forts (de 3 à 4 p. 100), l'action réfrigérante s'exerçant d'une façon plus brutale que dans des appareils de précision ; ils sont néanmoins suffisants en pratique.

Le tableau suivant donne quelques points cryoscopiques ainsi obtenus :

N ^{os}	Désignation des vins	Point cryoscopique Δ	Degré alcoolique Mallingand d^o	Rapport $\frac{\Delta}{d^o}$	Extrait
		degrés	degrés		grammes
1	Aude rouge	- 5,60	12,3	0,46	21,0
2	Vin rosé 1907.	- 5,18	11,3	0,46	27,0
3	Vin rosé 1907.	- 5,17	11,2	0,46	25,0
4	Narbonne 1907	- 5,00	11,3	0,44	23,0
5	Limoux 1907	- 4,78	11,3	0,42	20,8
6	Vin rouge 1907	- 4,65	10,5	0,44	18,0
7	Aude 1907	- 4,41	10,0	0,44	20,4
8	Bordeaux vieux	- 4,41	10,0	0,44	—
9	Saint-Georges 1907	- 4,41	10,2	0,43	22,0
10	Hérault 1907	- 4,37	10,4	0,43	16,4
11	Limoux 1907	- 4,36	10,2	0,43	20,1
12	Aude 1907	- 4,33	9,9	0,43	20,8
13	Coupage 1907	- 4,14	9,8	0,42	—
14	Hérault 1906	- 4,14	9,6	0,43	19,7
15	Gignac 1908	- 3,13	9,5	0,43	—
16	Gignac 1908	- 4,08	9,5	0,43	—
17	Bédarieux 1907	- 4,10	9,3	0,43	18,3
18	Gignac 1908	- 4,02	9,3	0,43	—
19	Bédarieux 1907	- 4,04	8,8	0,45	14,1
20	Hérault 1908	- 3,75	8,9	0,42	—
21	Bédarieux 1907	- 3,74	8,8	0,43	16,2
22	Bédarieux 1907	- 3,74	8,5	0,44	16,1
23	Lunel 1907	- 3,70	8,3	0,44	16,4
24	Hérault 1907	- 3,70	8,2	0,45	16,5
25	Lunel 1907	- 3,28	7,7	0,43	16,4
26	Petit Bouschet 1908	- 2,95	6,2	0,47	—
27	Aramon 1908	- 2,64	5,6	0,47	—

Valeur moyenne du rapport = 0,438.

Il ressort de ces chiffres que les points cryoscopiques observés varient d'un vin à l'autre. C'est, d'ailleurs, une loi générale qui régit les sucres végétaux ou leurs dérivés et qui les distingue des produits d'origine animale, tels que le lait, le sang ou autres humeurs, dont les points de congélation sont, au contraire, remarquablement constants.

Si l'on compare les points cryoscopiques Δ obtenus aux degrés alcooliques d^o des vins correspondants, on est frappé de ce fait

que le rapport $\frac{\Delta}{d^0}$ de ces deux quantités ne varie que dans des limites très restreintes ; ses valeurs extrêmes sont, en effet, de 0,42 et 0,47 et restent, dans la majorité des cas, très voisines du chiffre de 0,44.

Les déterminations ci-dessus portent la valeur moyenne de ce rapport à **0,438**.

Remarquons que les vins précédents sont variés comme origine, comme nature et comme âge ; qu'il s'agit de vins dont l'alcool est compris entre 5° et 12° et l'extrait entre 14 et 27 gr.

Ces essais étaient terminés lorsque j'eus connaissance de déterminations cryoscopiques effectuées jadis par Raoult (1). Dans chacune de ses expériences, on peut calculer les valeurs du rapport $\frac{\Delta}{d^0}$, et le tableau suivant rend compte des résultats obtenus.

Valeurs trouvées par Raoult.

N°		Δ	d^0	$\frac{\Delta}{d^0}$
		degrés	degrés	
4	Vin blanc.	— 3,0	7,0	0,43
5	Beaujolais	— 4,4	10,3	0,43
6	Bordeaux.	— 5,2	11,8	0,44
7	Bourgogne	— 5,7	13,1	0,43
8	Roussillon	— 6,9	15,7	0,45
Moyenne de $\frac{\Delta}{d^0} = 0,436$.				

Comme on le voit, c'est toujours à des valeurs voisines de 0,44 qu'on est conduit. La valeur moyenne du rapport $\frac{\Delta}{d^0}$, dans les expériences de Raoult, est de 0,436, chiffre extrêmement voisin de celui que j'ai moi-même obtenu. L'origine différente des vins sur lesquels a opéré Raoult et l'emploi d'un appareil autre que celui employé par moi confirment encore l'intérêt de ce rapprochement.

En somme, il semble qu'il y ait un rapport constant entre le point cryoscopique d'un vin et son degré alcoolique, d'où l'on doit conclure que l'alcool exerce une influence prépondérante

(1) RAOULT, *Comptes rendus*, t. XC, p. 865. Il s'agit de déterminations faites à l'aide de son cryscope de modèle simplifié.

sur le point de congélation du vin. On pourrait cependant s'étonner *a priori* que de forts extraits, tels que ceux de 28 et 30 gr. ne manifestent pas leur présence d'une façon plus marquée. Il n'en est rien ; et, à un point de vue différent, mais qui n'est pas sans rapport avec le précédent, on peut remarquer que, depuis longtemps, les méthodes ébullioscopiques ont montré que l'extrait exerce une action également négligeable sur le point d'ébullition des vins.

Conclusions. — Il résulte des faits précédents que la méthode cryoscopique peut servir, dans bien des cas, à déterminer, avec une approximation suffisante, le degré alcoolique d'un vin. Il suffit de diviser par 0,44 les points cryoscopiques obtenus.

Cette méthode, appliquée aux échantillons ci-dessus, donne les résultats suivants :

Dans un quart des cas, les différences avec les méthodes usuelles de dosage de l'alcool sont nulles.

Dans plus de la moitié, elles sont inférieures à 0°2.

Pour les autres cas, elles atteignent 0°3, plus rarement 0°4 et 0°5, qu'elle ne dépasse jamais.

La méthode cryoscopique offre l'avantage d'être rapide et de n'altérer en rien la prise d'essai, qui peut servir à d'autres opérations.

Réaction colorée de la colophane et recherche de cette substance dans quelques cas de falsification,

Par M. P. FÜRSTER,

Pharmacien de la Marine.

En effectuant la recherche de très petites quantités d'huile de résine dans les huiles minérales, j'ai eu l'occasion de me servir du réactif d'Halphen (1), qui se compose :

d'une solution A { acide phénique, 1 volume.
tétrachlorure de carbone, 2 volumes.
et d'une solution B { brome, 1 volume.
tétrachlorure de carbone, 4 volumes.

En suivant la technique indiquée par M. Halphen, on obtient une belle coloration violette avec l'huile de résine.

Ayant eu à rechercher en même temps la colophane dans certains produits où elle peut être frauduleusement introduite,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 9.

j'eus l'idée, étant donné que l'huile de résine dérive de la colophane et qu'il y a entre elles de grandes analogies de composition chimique, ainsi que Tschirch l'a démontré, d'appliquer le réactif d'Halphen à la recherche de la colophane.

Lorsqu'on traite quelques parcelles de colophane pulvérisée par 2 cc. du réactif A dans une capsule de 25 à 50 cc. et qu'on mouille les parois de la capsule avec cette solution, on voit se produire, en approchant le réactif B, une magnifique coloration bleue à l'endroit où tombent les vapeurs de brome. La coloration passe au violet si l'on continue à faire agir les vapeurs de brome. En tous cas, la coloration est bien différente de celle que donnent les huiles de résine, comme on peut s'en assurer en effectuant parallèlement les deux réactions ; avec l'huile de résine, en effet, la première coloration que donnent sur les bords de la capsule les vapeurs de brome est violette, tandis qu'avec la colophane, elle est nettement bleue.

Cette réaction est d'une extrême sensibilité et permet de déceler des traces de colophane. Mais, dans la plupart des cas, il est nécessaire d'isoler la colophane au moyen d'un dissolvant approprié, car la réaction peut être masquée par d'autres matières organiques.

Recherche de la résine dans les savons. — Beaucoup de savons renferment de la résine à l'état de résinates. Les savons mous, par exemple, en contiennent presque toujours, et cette matière n'est pas considérée comme frauduleusement introduite. Il n'en est pas de même pour les savons blancs, dans lesquels la présence de la résine est interdite par certains cahiers des charges.

D'après certains traités, la recherche de la résine peut être effectuée en se servant du réactif de Liebermann-Storch (SO²H² et anhydride acétique) ; on peut opérer la réaction sur le savon lui-même, mais alors elle manque de sensibilité ; si la résine est en très faible proportion, elle se trouve noyée au milieu d'une grande masse de savon, et il est alors difficile de percevoir la coloration violette caractéristique. La réaction est plus sensible en opérant sur les acides gras ; mais, même sous cette dernière forme, elle est moins sensible que la réaction que j'indique ci-dessus.

On opère en premier lieu comme dans la méthode de Griner et Szilazi ; on dissout un peu de savon dans l'alcool à 80° ; après dissolution complète, on précipite par une solution de chlorure de calcium dans l'alcool ; il reste en solution du résinate de chaux et un peu d'oléate de chaux ; on filtre ; le filtratum est acidulé par quelques gouttes d'HCl, qui libère la résine de sa combi-

naïson calcique, et évaporé dans une capsule. C'est sur le résidu qu'on effectue la réaction ci-dessus. On décèle par ce moyen des traces de résine.

Recherche de la colophane dans la gomme laque. Il arrive assez souvent qu'on fraude la gomme laque blonde en la fondant avec une certaine quantité de colophane.

Je ne passe pas en revue les divers procédés qui ont été indiqués pour la recherche de cette falsification, car aucun ne m'a donné satisfaction.

Voici la technique à laquelle je me suis arrêté : on broie finement dans un mortier avec du sable 2 gr. de gomme laque ; lorsque la pulvérisation est complète, on met la poudre dans un récipient avec 10 à 15 cc. d'éther, et on laisse en contact à froid pendant 5 à 10 minutes, en agitant de temps en temps ; on filtre et l'on évapore le filtratum ; on effectue alors la réaction sur le résidu.

Essai de la résine de jalap. — La résine de jalap est quelquefois additionnée de colophane ou de résine de gaïac en poudre.

M. Deer (1) a indiqué le procédé suivant pour la recherche de cette falsification : on dissout 0gr.20 de résine dans l'acide acétique ; on ajoute à cette solution 1 goutte de SO^4H^2 , qui donne une coloration rose en présence de la colophane et verte en présence de la résine de gaïac. Je n'ai obtenu par ce procédé que des résultats peu nets, SO^4H^2 colorant toujours la solution, même lorsque la résine de jalap est pure.

J'emploie le procédé suivant, qui m'a permis de déceler 1 p. 100 de colophane dans la résine de jalap.

Je traite une certaine quantité de résine (0gr 20 ou 0gr.50) par quelques cc. de ligroïne ; au bout de quelques instants de contact, je filtre et j'évapore ; sur le résidu, j'effectue la réaction et, si la résine de jalap contenait seulement 1 à 2 p. 100 de colophane, j'obtiens sur les bords de la capsule une coloration bleue très nette.

Pour reconnaître la présence de la résine de gaïac, même en faible proportion, je dissous dans une capsule un peu de résine à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique ou mieux d'anhydride acétique ; je répands cette solution sur les parois, et je fais tomber des vapeurs de brome en me servant du réactif B de Halphen ; j'obtiens, dans le cas de la résine de gaïac, une magnifique coloration bleue, passant au vert par un excès de brome.

Je viens d'indiquer quelques procédés de recherche de la colo-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 356.

phane dans diverses substances par une réaction colorée très sensible. Pour appliquer cette réaction dans d'autres cas qui peuvent se présenter, chacun pourra se créer facilement une méthode pour isoler la colophane. Je n'ai voulu donner que des exemples, sans examiner tous les cas possibles.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche et dosage des nitrates et des nitrites dans l'eau. — M. TABUTEAU (*Archives médicales d'Angers* du 20 septembre 1908). — Trois cas peuvent se présenter lorsqu'on se trouve en présence d'une eau contenant des composés nitrés : il y a lieu, soit de rechercher et de doser en bloc les nitrates et les nitrites, soit de rechercher et de doser, séparément les nitrites. Quand à la recherche et au dosage des nitrates seuls, on n'a que très rarement besoin d'y recourir.

1^o *Recherche et dosage des nitrates et des nitrites.* — Les réactifs communs aux nitrates et aux nitrites sont : 1^o le sulfate de diphénylamine, dont quelques gouttes, en présence d'une goutte ou deux de l'eau à essayer et de 1 cc. de SO^3H^2 , donnent une couleur bleue se dégradant vers le jaune si la solution n'est pas suffisamment étendue; 2^o le carbazol ou diphénylène-imine, qui donne une coloration bleu-verdâtre; 3^o la brucine, qui donne une coloration rouge fugace; 4^o le réactif de Grandval et Lajoux, composé de SO^3H^2 additionné de 7 p. 100 de phénol.

Pour essayer une eau avec ce dernier réactif, on en prend une goutte, qu'on met en contact avec 1 cc. de réactif; on ajoute ensuite de l'eau pour faire 8 à 10 cc., et l'on sursature par l'ammoniaque; il se produit un picrate d'ammoniaque qui colore le liquide en jaune persistant.

Pour doser les composés nitrés, si l'essai précédent est positif, on opère de la manière suivante: on prend 10 cc. d'une solution contenant 5 p. 100 de nitrate de potasse; on les évapore à siccité; après refroidissement, on promène sur le résidu 10 gouttes du réactif sulfo-phénique de Grandval et Lajoux; on ajoute un peu d'eau; on sursature par l'ammoniaque, et l'on dilue à 500 cc.; on prépare alors une série de 12 tubes, dans le premier desquels on introduit 50 cc. de la solution ainsi obtenue; dans les autres, on introduit 40, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2 et 1 cc. de la même solution, et l'on étend à 50 cc. le liquide contenu dans les 11 derniers tubes; on a alors une série de tubes contenant des liquides dont la couleur jaune décroît suivant la quantité de solution qu'on y a introduite; on opère ensuite avec 10 cc. de l'eau à essayer

comme on a opéré avec les 10 cc. de solution de nitrate de potasse à 5 p. 100 ; on dilue à 50 cc. le liquide ainsi obtenu, qu'on introduit dans un tube de même calibre que les 12 autres tubes, et l'on compare la couleur avec celle des liquides contenus dans les 12 tubes dont nous venons de parler.

Si la coloration du liquide obtenu en opérant sur l'eau à essayer est plus foncée que celle du contenu du premier tube, on dilue ce liquide de manière à l'amener au volume de 500 cc., et l'on recommence la comparaison avec les liquides contenus dans les 12 tubes préparés à cet effet.

2° *Recherche et dosage des nitrites seuls.* — Les réactifs usités pour la recherche des nitrites sont : 1° l'antipyrine, qui donne, avec l'eau contenant des nitrites et additionnée d'acide sulfurique, une coloration verte ou vert-bleuâtre, due à la nitroso-antipyrine ; 2° le réactif de Griess (acide sulfanilique et naphtylamine), qui donne une coloration rouge au contact des nitrites. Ce réactif est d'une trop grande sensibilité pour pouvoir être employé ; 3° l'acétate d'aniline, qui donne une coloration rouge à l'ébullition avec l'eau additionnée de $\text{SO}\cdot\text{H}^{\bullet}$; 4° le chlorhydrate de métaphénylène-diamine ; 5° l'iodure de potassium amidonné.

M. Tabuteau donne la préférence à ces deux derniers réactifs.

Pour faire la recherche avec le chlorhydrate de métaphénylène-diamine, on prend une quantité d'eau variable selon sa teneur présumée en nitrite ; on l'additionne de 5 gouttes de réactif (0 gr. 50 de chlorhydrate de métaphénylène-diamine pour 100 gr. d'eau) et de 5 cc. de $\text{SO}\cdot\text{H}^{\bullet}$ au dixième ; on agite ; on chauffe au bain-marie bouillant, et il se produit une coloration allant du jaune clair au jaune-brun, par formation de vésuvine ou brun de Bismark.

Pour faire le dosage de l'acide nitreux, on prend 10 cc. d'une solution titrée de nitrite d'argent (0 gr. 406 pour 1 litre d'eau), qu'on traite comme il est dit ci-dessus par le réactif à la métaphénylène-diamine et $\text{SO}\cdot\text{H}^{\bullet}$; lorsque la coloration est obtenue, on dilue de manière à porter le volume à 500 cc., on prend 50 cc. de ce liquide dans un tube, et l'on introduit dans 11 autres tubes des quantités du même liquide progressivement décroissantes, en suivant exactement le même *modus faciendi* que pour la solution de nitrate de potasse employée pour le dosage des composés nitrés. On procède au même mode de comparaison que celui indiqué ci-dessus.

Si l'on effectue la réaction à froid, il faut attendre pendant vingt minutes avant de comparer l'intensité des colorations.

Pour rechercher les nitrites avec l'iodure de potassium amidonné, on prend 100 cc. de l'eau à essayer ; on l'additionne de

20 cc. d'HCl au dixième et de 2 à 3 cc. d'empois d'amidon ; l'acide nitreux est mis en liberté, et il se dégage de l'oxygène ; on ajoute 4 à 5 gr. de carbonate de potasse ; il se dégage CO², qui chasse l'oxygène ; on ajoute 20 cc. de solution d'iodeure de potassium ; au bout de cinq minutes, on titre à l'aide de l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté.

Réactions microchimiques de l'arsenic applicables en médecine légale. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 octobre 1908).

— M. Denigès a étudié l'action du nitrate d'argent, qu'il emploie à l'état de liqueur acétique (solution à 3 p. 100 additionnée du dixième de son volume d'acide acétique pur) ou à l'état de liqueur ammoniacale (même solution additionnée du cinquième de son volume d'ammoniaque sept ou huit fois normale).

La technique du procédé consiste à opérer, non pas sur une goutte plus ou moins concentrée de solution arsenicale, ce qui donne un sel amorphe, mais sur le résidu sec que laisse une gouttelette de cette solution sur une lame porte-objet. Cette gouttelette ne doit pas s'étaler sur un diamètre dépassant 5 millimètres et ne pas contenir plus de 0 milligr. 025 d'arsenic ; on l'évapore lentement, en passant la lame au-dessus de la flamme surbaissée d'une lampe à essence, de façon à ne chauffer que la zone annulaire extérieure concentrique à la goutte ; lorsque celle-ci est réduite au tiers de son diamètre primitif, on cesse de chauffer ; après refroidissement complet, on dépose au centre du résidu une gouttelette de réactif prélevée avec un petit agitateur à bout arrondi, trempé seulement de quelques millimètres dans le réactif ; la gouttelette ne doit pas déborder le résidu fixé sur la lame de verre. Après un contact de 3 minutes environ, temps nécessaire pour que cesse la sursaturation, on examine la préparation au microscope, sans la recouvrir d'une lamelle.

Avec le nitrate d'argent ammoniacal, on observe des cristaux rouges, hexagonaux ou rhombiques, parfois des tétraèdres, qui se conservent fort longtemps.

Avec le nitrate d'argent acétique, on obtient des cristaux à trois branches, dérivés du dodécaèdre rhomboïdal.

Avec la mixture magnésienne, les cristaux affectent la forme en X ou en feuilles de fougère, comme le phosphate ammoniacomagnésien.

Pour l'identification des taches ou des anneaux d'arsenic, on les dissout dans quelques gouttes d'AzO²H concentré chaud ; on évapore avec précaution à peu près à siccité, dans une petite capsule, au-dessus d'une faible flamme ; on ajoute encore quelques gouttes d'acide, qu'on évapore de nouveau ; on reprend par 2 gouttes d'AzO²H au dixième en volume ; on prend une goutte de cette solu-

tion, qu'on évapore sur une lame de verre, comme il a été dit ci-dessus, et l'on continue l'opération comme précédemment. On peut déceler ainsi moins d'un millièrne de milligr. d'arsenic.

Réaction de l'huile de sésame — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1908) — M. Labat a eu entre les mains un échantillon d'huile de sésame qui, lorsqu'on l'additionnait de son volume d'HCl, donnait une coloration verte de l'acide en même temps qu'il se déposait un abondant précipité violacé; l'acide coloré en vert présentait une bande d'absorption dans la région rouge du spectre. Cette huile était incolore comme de l'eau. M. Labat supposa qu'elle devait avoir été décolorée par l'action oxydante d'un réactif ou bien par l'action de l'air ou de la lumière. C'est ce que l'expérience démontra; en mélangeant parties égales d'huile de sésame et d'HCl et ajoutant ensuite une goutte ou deux de solution de nitrite de soude au millièrne, l'acide s'est coloré en vert, mais il ne s'est pas formé de précipité.

Pour se rendre compte de l'action de l'air, M. Labat a exposé en plein soleil deux flacons d'huile de sésame, dont l'un était bouché, et l'autre débouché; avec l'huile contenue dans le flacon débouché, la coloration verte s'est produite au bout de cinq semaines; au bout de près de deux mois, la coloration verte de l'acide a été accompagnée du précipité violet; l'huile du flacon bouché n'a donné qu'une légère coloration verte, même au bout de 4 mois. De plus, l'huile du flacon débouché s'est décolorée.

Dans une deuxième série d'expériences, M. Labat a exposé pendant trois mois des échantillons d'huile de sésame et d'autres huiles (arachide et olive) à la double action de l'air et de la lumière; toutes ces huiles se sont décolorées, mais, avec l'huile de sésame seule, M. Labat a obtenu la coloration verte de l'acide et le précipité violet; ce phénomène s'est produit au bout de trois semaines, tandis que rien de semblable n'avait lieu avec les autres huiles; une huile d'arachide contenant 5 p. 100 d'huile de sésame a donné des traces de vert.

Le phénomène se produit moins rapidement si l'huile de sésame est exposée à l'air dans l'obscurité complète.

Enfin, dans une autre série d'expériences, M. Labat a opéré sur des échantillons d'huile de sésame contenus dans des flacons bouchés, à l'abri de la lumière, mais exposés à l'action d'un tube contenant du radium. Aucun des échantillons n'a donné la réaction.

Recherche de l'huile de sésame dans l'huile d'olive.

— M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1908). — Le réactif de Fabris-Villavecchia (furfurol et HCl) permet de retrouver l'huile de sésame dans l'huile d'olive. D'après

Van Eck, on peut remplacer le furfurol par la vanilline ou l'héliotropine ; selon M. Labat, on peut aussi employer l'aldéhyde salicylique et surtout l'aldéhyde cinnamique, qui donne une belle coloration rouge-groscille de HCl.

On a constaté que certaines huiles d'olive donnent la même réaction ; néanmoins, les teintes ne sont pas les mêmes avec l'huile d'olive et avec l'huile de sésame. Avec la première, la coloration est rose-chair, tandis que celle fournie par l'huile de sésame est rouge franc ; de plus, la coloration rose obtenue avec l'huile d'olive vire peu à peu au violacé, puis au sépia, alors que la teinte due à l'huile de sésame persiste souvent pendant plus de 24 heures.

Si l'on veut acquérir une certitude plus complète, on a recours au réactif de Bellier ; on mélange volumes égaux (2 cc.) d'huile, d' AzO^3H ($D = 1,40$) et de benzine saturée de résorcine ; dans le cas où l'huile contient du sésame, le mélange surnageant devient violet, en même temps que l'acide se colore en vert. Or, aucune des huiles d'olives que M. Labat a eues entre les mains et qui donnaient une coloration rose avec le réactif de Fabris-Villavecchia n'a fourni de réaction positive avec le réactif de Bellier.

Sur la réaction de Pettenkoffer. — M. G. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juillet 1908). — Les sels biliaires (glycocholates et taurocholates alcalins), en solution aqueuse, donnent, avec une parcelle de sucre et un grand excès de SO^3H^2 concentré, à la température de 70° environ, une coloration violette ou pourpre, qui disparaît par addition d'eau. Cette réaction, désignée sous le nom de *réaction de Pettenkoffer*, est due au furfurol qui se forme par l'action de SO^3H^2 sur le saccharose. En effet, le furfurol, en solution aqueuse très étendue, donne une coloration rouge-pourpre avec les acides biliaires en milieu fortement sulfurique et à une température supérieure à 60° .

Si l'on opère avec une quantité notable de furfurol, au lieu d'opérer sur une trace de ce corps, la coloration obtenue est bleue. Cette coloration, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'acides biliaires, est due exclusivement à l'acide cholalique résultant du dédoublement des acides glycocholique et taurocholique.

Si l'on prend dans un verre à pied une petite quantité de cet acide (ou de sels biliaires), qu'on dissout avec 1 ou 2 cc. d'alcool éthylique, et si l'on ajoute ensuite 5 à 6 gouttes d'une solution aqueuse saturée de furfurol et 2 à 3 cc. de SO^3H^2 concentré, il se forme immédiatement une coloration bleue.

Si l'on opère en solution aqueuse, il faut doubler le nombre de gouttes de furfurol pour obtenir la coloration bleue.

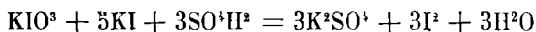
REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'azote dans le fer et l'acier. — M. A. S. DE OSA (*Rev. de métall.*, 1908, p. 493). — Les procédés les plus connus ne donnent pas des résultats absolument concordants. Le plus employé est celui de Boussingault, qui consiste à dissoudre le fer dans HCl concentré, en faisant passer un courant d'acide carbonique pour éviter l'oxydation du fer ; on chauffe au commencement, et l'on fait bouillir à la fin de l'opération ; on évapore l'excès d'HCl ; on laisse refroidir ; on dilue avec l'eau distillée, bouillie pendant 2 heures sur la chaux ; on verse la solution acide dans un ballon contenant un excès de chaux, délayée avec de l'eau bouillie sur la chaux ; on bouche le ballon, et on le refroidit après chaque addition ; on distille ensuite 100cc. dans un matras contenant 10 cc. de $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/100$.

Le dosage colorimétrique par le réactif de Nessler n'est pas suffisamment précis.

Le dosage alcalimétrique, même avec du tournesol soigneusement préparé selon la méthode de Moore, est aussi à rejeter, le virage n'étant pas net.

De meilleurs résultats sont obtenus avec le dosage iodométrique proposé par H. Tholander et basé sur la réaction suivante :



Aux 100cc. distillés on ajoute quelques fragments d'iodure de potassium et 1 à 2cc. d'une solution d'iodate de potassium à 4 p. 100 ; l'excès de SO^4H^2 met en liberté une quantité correspondante d'iode, qu'on titre avec une solution d'hyposulfite de soude N/100, en présence de l'empois d'amidon comme indicateur.

L'erreur maxima est de 3,3 p. 100.

Il est essentiel de faire bouillir l'eau distillée sur la chaux. Sa teneur en AzH^3 devient alors négligeable (pour 400cc., on trouve une quantité d' AzH^3 correspondant à 0cc.14—0cc.27 de $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/100$).

Pour doser AzH^3 contenu dans HCl concentré servant à la dissolution du fer, on le dilue avec 200 cc. d'eau bouillie ; on ajoute 62gr. de chaux délayée dans 200cc. d'eau, et l'on distille ; on recueille ainsi une quantité d'ammoniaque correspondant à 0gr.00008172 et 0gr.00005777 d'Az.

Pour doser les nitrates que pourrait contenir HCl, on ajoute du zinc au mélange alcalin après la première distillation, et l'on redistille 100cc. de liquide.

Un morceau de fer réduit en copeaux a donné les chiffres suivants après lavage à la benzine et dessiccation.

5gr.1448	donnent	0gr.0004428	d'azote =	0,0086	p. 100.
5gr.2067	—	0gr.0003619	— =	0.0070	—
5gr.0830	—	0gr.0003107	— =	0,0061	—

Comme il se pourrait qu'en dissolvant le fer dans HCl, l'azote contenu ne soit pas intégralement converti en AzH^3 , mais peut-être partiellement en composés nitrés, on introduit dans le ballon, après une première distillation de 90 cc. de liquide, quelques grammes de zinc, et l'on distille de nouveau 90 cc. dans un matras contenant 10cc. de $SO^4H^2 N/100$.

Pour prélever l'échantillon, on enroule 20 fois autour d'une table un long fil du fer à analyser, et on le coupe par morceaux de 5 centim. de longueur; chaque paquet de 20 fils de 5 centim., représentant une prise d'essai de 5 gr., est nettoyé avec du papier émeri et conservé dans la benzine.

L'auteur a essayé d'attaquer le fer par divers autres réactifs : sulfate double de potassium et de cuivre, soufre, iode, sublimé. C'est ce dernier qui a fourni les meilleurs résultats.

Le fer et le sublimé sont chauffés en tube scellé au bain d'air à 350° environ, pendant 20 heures; on recueille le gaz (HCl, CO^2 , O, Az) sur le mercure; les résultats sont très grossiers.

En résumé, la méthode de Boussingault peut rendre de bons services dans l'industrie pour apprécier l'ordre de grandeur de la proportion de l'azote.

P. T.

Nouvelle méthode pour le dosage du vanadium dans les aciers. — MM. E.-D CAMPBELL et E.-L. WOODHAMS (*Journ of americ. chem Society*, 1908, p. 4.233). — 5 gr. de l'acier à examiner sont dissous, dans une fiole de 250 cc., par 7 cc. de SO^4H^2 étendu de 5 fois son volume d'eau. Le résidu insoluble est séparé par le filtre, lavé à l'eau chaude, calciné et traité par HF1 pour éliminer la silice; le filtratum est évaporé et amené au volume de 50 cc. environ, puis on le sature d' H^2S ; enfin, on l'évapore de nouveau jusqu'à réduction à 35 cc.; on laisse ensuite refroidir. Aucun cristal de sulfate ferreux ne doit se séparer à cette concentration. La liqueur obtenue dans ces conditions est additionnée peu à peu, et en agitant, de 100 cc. d'alcool; le mélange obtenu est, après une dernière agitation, abandonné à lui-même pendant 5 à 10 minutes; le sulfate ferreux est alors précipité; on le recueille sur un filtre, puis on le lave avec l'alcool à 75°; au nouveau filtratum on ajoute 100 cc. d'eau, puis 15 à 20 cc. d'eau oxygénée; on porte à l'ébullition, afin d'oxyder la petite quantité de fer qui reste en solution; finalement, on alcalinise légèrement la liqueur avec du carbonate de soude; l'ébullition étant maintenue pendant 10 à 15 minutes, le précipité formé contient le vanadium, le fer, le chrome et le manganèse; on le sépare par filtration, et on le lave soigneusement avec une

solution de carbonate de soude à 0,5 p. 100 ; ce précipité est calciné et réuni à la partie insoluble dont il a été parlé plus haut ; le tout est ensuite traité dans un creuset par 5 gr. de carbonate de soude ; on fond le mélange à la plus basse température possible, puis on ajoute 0gr.3 à 0gr.4 de charbon en poudre. La fusion est alors maintenue pendant 10 minutes ; la masse fondue est traitée par l'eau chaude ; le vanadium entre seul en solution : l'insoluble est séparé par le filtre, lavé à l'eau chaude, et les filtratums réunis sont additionnés de 20 cc. de SO^4H^2 étendu de son volume d'eau, puis de 3 ou 4 cc. d'une solution de permanganate de potasse à 3 p. 100 ; on porte à l'ébullition, en ajoutant de l'acide sulfureux jusqu'à ce que le permanganate soit transformé en sulfate manganeux et que la solution prenne une coloration bleue ; on évapore jusqu'à apparition de fumées blanches ; on laisse refroidir ; on ajoute de l'eau de manière à obtenir un volume d'environ 60 cc. ; on porte la solution à une température d'environ 50° , et l'on titre avec une solution de permanganate N/20 ; 1 cc. de celle-ci correspond à 0,00256 de vanadium.

Un bon essai qualitatif pour la recherche du vanadium consiste à fondre avec du carbonate de soude l'insoluble obtenu comme il a été dit plus haut et débarrassé de silice ; le produit fondu est traité par l'eau, puis acidifié par AzO^3H ; si l'on ajoute alors de l'eau oxygénée, il se produit une coloration rose foncé qui caractérise le vanadium.

La moitié du vanadium contenu dans un acier reste généralement dans le résidu insoluble provenant de l'attaque par SO^4H^2 .

H. C.

Dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel dans les aciers. — M. A. BLAIR (*Jour. of amer. chem. Society*, 1908, p. 1230). — On dissout 2 gr. de l'échantillon dans AzO^3H , avec addition d' HCl si cela est nécessaire ; on évapore à siccité ; on redissout dans HCl , puis on concentre jusqu'à consistance sirupeuse ; on dilue avec un peu d' HCl ($D = 1,1$) ; la solution, transvasée dans un entonnoir à séparation, est traitée par 80 cc. d'éther ordinaire ; on agite vigoureusement pendant $1/2$ minute ; on décante la solution acide après séparation de l'éther, et on la traite de nouveau par 50 cc. d'éther dans un second entonnoir (1) ; finalement la solution acide, ainsi traitée par l'éther, est évaporée presque à siccité ; on y ajoute AzO^3H en excès ; on évapore pour chasser HCl ; on traite le résidu par 20 cc. d'eau chaude ; on ajoute de l'acide sulfureux pour réduire l'acide chromique qui aurait pu se former ; on porte à l'ébullition et l'on verse lentement la solution chaude dans une

(1) Ce traitement par l'éther a pour but d'enlever la plus grande partie du fer et la totalité du molybdène.

quantité suffisante de solution de soude caustique à 10 p. 100 également bouillante, et en agitant fortement ; l'ébullition est maintenue pendant quelques minutes ; on lave sur un filtre le précipité obtenu, jusqu'à ce que le filtratum ait un volume de 300cc. environ ; ce précipité contient les oxydes de chrome, de nickel, de fer, avec la plus grande partie du manganèse et du cuivre que contenait l'acier à examiner. Le filtratum contient le vanadium, un peu de silice et d'alumine provenant de la solution de soude et quelquefois un peu de chrome ; on acidifie légèrement ce filtratum par addition d' AzO^3 étendu ; puis on alcalinise légèrement par quelques gouttes de solution de soude ; on porte le liquide à l'ébullition, puis on filtre ; la petite quantité de chrome est alors précipitée ; le filtratum, porté à l'ébullition, est acidifié par l'acide acétique, puis additionné d'une solution de nitrate de plomb à 10 p. 100 ; le précipité de vanadate de plomb obtenu est séparé par le filtre, lavé à l'eau chaude et dissous dans HCl ; la solution ainsi obtenue est évaporée jusqu'à siccité ; le résidu est additionné de 50cc. d' HCl ; on évapore ; on ajoute au résidu 10 cc. de SO^4H^2 concentré, puis on continue l'évaporation jusqu'à apparition de fumées blanches ; on laisse refroidir ; on reprend par 150cc. d'eau ; on porte à 60-70°, et l'on titre le vanadium avec une solution type de permanganate de potasse ; on évalue le résultat en Fe, et, sachant que V^2O^4 est converti en V^5O^5 , il suffit de multiplier par 0,9137 pour avoir Vd.

Les deux précipités obtenus par l'action de la soude caustique sont réunis et fondus avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse ; la masse fondue, traitée par l'eau, laisse comme insoluble le nickel, le cuivre, le fer et une partie du manganèse, tandis que la solution contient le chrome et l'autre partie du manganèse ; on filtre ; le filtratum est additionné de nitrate d'ammonium en quantité suffisante pour transformer les sels de sodium en nitrates ; on évapore à un petit volume, en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque de temps en temps ; on dilue à 50cc. environ ; on porte à l'ébullition ; on filtre, et on lave à l'eau chaude ; le précipité formé dans ces conditions est constitué par le manganèse et un peu de silice et d'alumine provenant des réactifs ; on fait bouillir le filtratum pour chasser l'ammoniaque, et, par addition d'acide sulfurique, on réduit l'acide chromique ; on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite le sesquioxyde de chrome, qu'on jette sur un filtre et qu'on lave ; du poids de Cr^2O^3 obtenu on déduit Cr.

Les oxydes insolubles provenant de l'attaque précédente au moyen du carbonate de soude et du nitrate de potasse sont dissous dans HCl ; le cuivre est précipité par H^2S , et le nickel est dosé électrolytiquement.

Les deux solutions éthérées obtenues en premier lieu contiennent le fer et le molybdène ; on les traite par l'eau, et l'on éva-

pore la solution aqueuse en présence de 10 cc. de SO^4H^2 jusqu'à apparition de fumées blanches ; après refroidissement, la masse résiduaire est traitée par 100 cc. d'eau, puis additionnée d'un excès de bisulfite d'ammoniaque ; on fait bouillir pour chasser les dernières traces d'acide sulfureux ; la solution froide est alors saturée d' H^2S dans une fiole résistante ; celle-ci est bouchée et placée sur un bain-marie pendant plusieurs heures ; le sulfure de molybdène ainsi obtenu est filtré dans un creuset de Gooch, lavé d'abord avec SO^4H^2 dilué, puis avec de l'alcool, et finalement calciné jusqu'à poids constant et transformation en MoO^3 de couleur blanc bleuâtre ; l'acide molybdique ainsi obtenu est dissous par l'ammoniaque diluée dans le creuset de Gooch même ; on lave, puis on calcine, et l'on pèse la petite portion d'oxyde de fer qui reste dans ces conditions et qui est toujours entraînée par le sulfure de molybdène ; on la déduit du poids de molybdène obtenu par la première pesée.

H. C.

Analyse des éléments. — M. R. GRIMM (*Tonindustrie Zeitung (Rev. met.)*, 1908, p. 174). — En raison d'un contrat contenant une limite de 4 p. 100 en peroxyde de fer, une fabrique allemande a fait procéder, dans divers laboratoires officiels, à l'analyse de son ciment. Les procédés employés ont été les suivants :

Laboratoire de Berlin. — Dosage pondéral de Fe^2O^3 par KOH (solution chlorhydrique) dans une capsule de platine. Alumine par différence.

Laboratoire de Wiesbaden. — Désagrégation par SO^4H^2 , reprise par l'eau et un peu d' HCl . Précipitation du fer par le sulfhydrate d'ammonium, après addition d' AzH^3 et d'acide tartrique. Redissolution du sulfure de fer dans HCl avec un peu d' AzO^3H et précipitation par AzH^3 ; pesée de Fe^2O^3 . Détermination et déduction de la silice.

Laboratoire de Paris. — Comme Wiesbaden, pondéralement.

Laboratoire de Madrid. — Méthode de Margueritte au permanganate de potassium, avec dosage en triple (!). Contrôle par séparation électrolytique du fer (!), dissolution dans HCl , précipitation par KOH et pesée (entraînement d'alcalis comme Berlin).

Laboratoire de Zurich. — Double précipitation par AzH^3 , redissolution dans HCl . Sur la moitié, précipitation par AzH^3 et pesée ; désagrégation par SO^4H^2 , dissolution dans HCl , réduction par H^2S , expulsion de ce dernier par un courant de CO^2 , filtration du soufre et titrage au permanganate de potassium (titré à l'oxalate de soude). Sur l'autre moitié, réduction directe par H^2S en solution dans HCl , traitement comme ci-dessus et titrage au permanganate de potassium.

Laboratoire de la fabrique de ciment. — Dissolution dans SO^4H^2 étendu pour un premier dosage, dans le bisulfate de potassium pour un deuxième, réduction des deux liqueurs par le zinc, et

litrage au permanganate de potassium (titré par l'oxalate de soude, l'acide oxalique sublimé et le fil de clavecin).

Voici les résultats obtenus comparativement dans ces divers laboratoires :

	Berlin	Wiesbaden	Paris	Madrid	Zurich	Fabrique	Ecart max.
Insoluble.	0,24	0,33	0,10	»	1,83	0,22	1,73
SiO ² . . .	20,06	20,19	21,34	19,36	20,88	20,24	1,98
Fe ² O ³ . . .	4,54	3,42	3,16	3,57	3,57	3,99	1,38
Al ² O ³ . . .	6,66	7,94	7,79	8,37	8,61	7,59	1,95
CaO . . .	64,95	65,10	65,36	64,95	64,01	60,69	1,68
MgO . . .	2,05	1,54	1,17	1,63	1,17	1,65	0,88
SO ³ . . .	0,78	0,72	0,62	1,46	0,71	0,63	0,84
S . . .	»	»	»	»	0,16	»	»
Pertes . . .	0,72	»	0,45	0,62	0,90	»	0,90

P. T.

Dosage volumétrique de l'acidité libre en présence du cuivre et des autres éléments métalliques

(*Ind. chim.*, suivant *Chem. News.*, 1908, p. 218). — La méthode de dosage est basée sur les faits suivants : 1^o les bicarbonates de cuivre, de zinc, de fer, etc., sont légèrement solubles, et leurs solutions sont neutres au méthylorange, tandis que le bicarbonate de soude est fortement alcalin à cet indicateur.

2^o La coloration rouge d'une solution acide de méthylorange et la couleur bleue d'une solution de sulfate de cuivre sont complémentaires, et, lorsqu'on les mélange en proportions convenables, on obtient un liquide presque incolore.

Par exemple, si, à 100 cc. d'une solution de sulfate de cuivre pur à 3 p. 100, on ajoute 4 gouttes d'une solution de méthylorange à 0gr.5 par litre, on a une coloration jaune-verdâtre. Si l'on ajoute 2 gouttes de SO³H² N/2, la solution devient incolore. Une nouvelle goutte donne une coloration rose, tandis qu'une goutte de bicarbonate de soude N/2 donne une couleur verte.

Cette réaction permet de doser l'acide libre dans les solutions de sulfate de cuivre, même lorsqu'elles contiennent de fortes proportions de sulfate de nickel, de fer ou de zinc.

Mode opératoire. — On prend 3gr. de sulfate de cuivre cristallisé, qu'on introduit dans un vase conique ; on les dissout dans 100 cc. d'eau distillée ; on ajoute 4 gouttes de méthylorange. S'il se produit une coloration rose, on dose la proportion d'acide libre avec une solution du bicarbonate de soude N/2, qu'on ajoute jusqu'à décoloration.

Si, au contraire, la coloration produite est verte, on titre avec une solution SO³H² N/2, qu'on ajoute jusqu'à décoloration.

Le dosage de l'acidité libre est exact, par cette méthode, à 0,04 p. 100.

P. T.

Destruction des creusets de platine (*Ind. química*, suivant *Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 106). — L'usage des creusets et des capsules de platine dans lesquels se font des fusions, des calcinations ou des combustions exige quelques précautions.

Par exemple, la flamme d'un bec Bunsen contient de l'hydrogène, qui peut passer à travers le platine chauffé au rouge.

Si, d'autre part, dans l'intérieur du creuset, il existe un corps réductible par l'hydrogène à la température de la calcination, et que cet élément puisse attaquer le platine, le creuset sera altéré.

Par exemple, le pyrophosphate de magnésic, avec mise en liberté de phosphore et formation de phosphure de platine.

P. T.

Café sans caféine. — MM. LENDRICH et MURDFIELD (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 464). — L'analyse de quatorze échantillons de café sans caféine (A) et de dix échantillons de café torréfié ordinaire (B) a donné les moyennes suivantes :

	A	B
Cendres	4.23	4.71
— solubles à l'eau	3.22	3.77
Alcalinité en acide normal	47cc72	56cc43
Matières grasses	17.13	15.73
Caféine	0.248	1.186
Matières azotées	11.83	11.75

A. D.

Essai de quelques produits pharmaceutiques. — M. H. MÜHE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 445). — *Séparation de la quinine et de la strychnine.* — F. Harrison et D. Gair emploient le procédé suivant, qui repose sur la solubilité différente des tartrates des deux alcaloïdes dans le sel de Seignette.

On dissout le mélange dans 60 cc. d'eau faiblement acidulée par SO^2H^2 , de manière à se trouver en présence de 0gr.05 à 0gr.1 de strychnine ; on additionne cette solution d' AzH^3 jusqu'à ce que le précipité formé soit redissous ; on ajoute alors 15 gr. de sel de Seignette et de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide ne possède plus qu'une faible réaction acide au tournesol ; on chauffe pendant 15 minutes au bain-marie, et on laisse refroidir pendant deux heures ; on rassemble le précipité de tartrate de quinine sur un filtre et on lave avec une solution de 15 gr. de sel de Seignette dans 45 cc. d'eau légèrement acidulée par SO^2H^2 ; on réunit le filtratum et les liquides de lavage ; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction fortement alcaline, et l'on agite 3 ou 4 fois avec du chloroforme ; on traite la solution chloroformique par 10 cc. d'eau faiblement ammoniacale ; on évapore à 5 cc. ; on ajoute 10 cc. d'alcool, et finalement on évapore à siccité ; le résidu est traité

trois fois par 1 cc. environ d'éther, séché et pesé comme strychnine pure.

Recherche micro-chimique de la cocaïne. — Giesel a observé que les solutions concentrées de chlorhydrate de cocaïne donnent, avec la solution de permanganate de potasse à 1 p. 100, un précipité cristallin violet. On peut également, par ce procédé, rechercher la cocaïne dans les solutions très étendues, en portant une goutte de la solution d'alcaloïde sur une lame porte-objet, ajoutant une goutte de permanganate de potasse à 1 p. 100 et observant au microscope avec un faible grossissement, sans recouvrir d'une lamelle. Au bout de cinq minutes environ, il se forme, au bord du liquide, de petites figures en forme de doigts ou de main à côté de nombreux globules qui se groupent souvent en cercle régulier autour d'un autre globule.

Pour rechercher rapidement de petites quantités de cocaïne dans les liquides pour injections, Vadam opère de la manière suivante : 10 cc. de la solution sont rendus alcalins par quelques gouttes d'ammoniaque ; on agite avec de l'éther, et l'on évapore celui-ci au bain-marie ; on reprend le résidu par 2 gouttes d'HCl à 10 p. 100 ; si, à une goutte de cette solution chlorhydrique, on ajoute du chlorure de platine à 10 p. 100, on observe sous le microscope la formation de chloroplatinate de cocaïne reconnaissable à sa forme cristalline caractéristique.

Séparation des chlorhydrates de cocaïne, d' α -eucaine et de β -eucaine. — Suivant G. Eigel, les trois alcaloïdes se comportent de la manière suivante en présence des réactifs : 10 cc. d'une solution d' α -eucaine à 0.1 p. 100 donnent, avec une goutte d'ammoniaque, un précipité blanc ; la cocaïne et la β -eucaine ne donnent aucune réaction.

Une goutte d' α -eucaine à 1 p. 100 donne, avec une goutte de KI à 10 p. 100, au bout de quelques minutes, de grands-cristaux d'iodure d' α -eucaine. La cocaïne et la β -eucaine restent indifférentes dans les mêmes conditions.

Si, à une goutte de solution à 1 0/0 de chlorhydrate d' α -eucaine et de chlorhydrate de cocaïne, on ajoute du chlorure mercurique en solution aqueuse à 5 p. 100, il se produit un précipité blanc ; la β -eucaine ne donne aucune réaction.

Si l'on se trouve en présence d'un mélange des alcaloïdes, Eigel recommande le procédé suivant : à une goutte de la solution à 1 p. 100 on ajoute une goutte de chlorure mercurique en solution à 5 p. 100 ; un précipité blanc indique l' α -eucaine ou la cocaïne ; une goutte, additionnée de KI à 15 p. 100, donne une cristallisation seulement en présence de l' α -eucaine. N. B.

Modification du procédé Kjeldahl. — M. REMO COR-RADI (*Ind. química*, 1908, p. 189). — On pèse 2gr.50 pour les

aliments qui contiennent plus de 3 p. 100 d'azote (légumes, fromages, viandes, etc.) et 5 gr. pour les autres (farines, pains, etc.).

On les dessèche dans une étuve à eau, puis on les attaque dans le ballon de Kjeldahl par 30 cc. de SO^4H^2 de Nordhausen ; on chauffe d'abord lentement, puis on termine comme dans la méthode ordinaire ; on obtient ainsi, au bout de 5 à 6 heures, un liquide presque limpide ; on le laisse refroidir, et on le verse dans 40 cc. d'eau distillée, contenue dans un matras de 250 cc. ; on lave avec 10 cc. d'eau distillée ; on refroidit ; on ajoute petit à petit une solution d'hydrate sodique à 20 p. 100, jusqu'à obtention d'un liquide à peine alcalin ; on complète 250 cc., et l'on rend homogène ; à l'aide d'une pipette, on prélève 25 cc. de liquide, et l'on y dose l'azote à l'aide d'hypobromite de soude, en recueillant le gaz dans un azotomètre de Dupré.

Ce dernier contient 25 cc. d'une solution d'hypobromite de soude ainsi préparée :

Eau distillée	275 cc.
Solution de soude caustique à 30 p. 100.	250 cc.
Brôme	25 cc.

Après lecture de la température et de la pression, on calcule la quantité d'azote contenue par la formule connue :

$$V = V \frac{P - a - f}{760 (1 + 0,00367)}$$

ou au moyen de la table de Dietrich. Pour éviter les calculs, on peut doser comparativement avec 5 cc. d'une solution titrée de sulfate d'ammoniaque pur.

Voici quelques résultats comparatifs obtenus par la méthode de distillation et cette méthode volumétrique.

Farine de blé	12,4	12,4
Pain de munition	10,2	10,0
Farine de lentilles	23,4	23,6
Fromage	26,5	26,8
Viande de bœuf	20,2	20,4

P. T.

Dosage de la formaldéhyde, de l'acide sulfureux, de l'acide salicylique, de la saccharine et de l'acide benzoïque dans les conserves alimentaires. — M. H. W.

WILEY (*Comptes rendus du VI^e Congrès de chimie appliquée de 1906*, p. 289). — Les méthodes décrites ci-dessous pour la recherche et le dosage des agents conservateurs dans les conserves alimentaires sont celles pratiquées au Laboratoire de chimie du ministère de l'Agriculture, à Washington.

Recherche de la formaldéhyde. — Si le produit à analyser est

solide ou demi-solide, on en fait macérer 200 à 300 gr. dans un mortier avec environ 100 cc. d'eau ; on acidifie par l'acide phosphorique, puis on distille au bain d'huile environ 40 à 50 cc. Dans le cas de liquides, on acidifie 200 à 300 cc., et l'on continue de même : 1° on ajoute environ 5 cc. du distillatum à un égal volume de lait pur, dans une capsule, puis 10 cc. d'un mélange composé de 500 cc. d'HCl et de 1 cc. de perchlorure de fer à 10 p. 100 ; on chauffe à 80-90° en agitant ; une coloration violette indique la formaldéhyde ; 2° un autre moyen consiste à dissoudre 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et 1 gr. 5 d'acétate de sodium dans 10 cc. d'eau ; à 1 cc. du distillatum on ajoute 2 gouttes de SO^4H^2 ; en présence de la formaldéhyde, on a une coloration verte.

Méthode d'Arnold et Menzel. — On mélange 5 cc. de la solution alcoolique de la substance avec 0 gr. 03 de chlorhydrate de phénylhydrazine et 4 gouttes de solution de perchlorure de fer, puis on ajoute 10 à 12 cc. de SO^4H^2 concentré en refroidissant.

Avec les viandes et les graisses, on fait un extrait alcoolique. Le lait est agité avec son volume d'alcool absolu.

La méthode suivante peut être appliquée aux liquides ou substances solides alimentaires :

On dissout un morceau de chlorhydrate de phénylhydrazine de la grosseur d'un pois dans 3 à 5 cc. de liquide (lait par exemple) ; on ajoute 2 à 4 gouttes (pas plus) de solution de nitroprussiate de soude à 5-10 p. 100, et 8 à 12 gouttes d'une solution de soude caustique de 10 à 15 p. 100 ; en présence de traces de formaldéhyde, on obtient une coloration bleue ou bleu-verdâtre.

L'essai est encore rendu plus délicat en substituant le ferricyanure de potassium au nitroprussiate de soude, sauf pour les essais du lait ou des préparations de viandes contenant la matière colorante du sang.

Dans le cas de solution alcoolique, on ajoute de l'eau, pour éviter la précipitation du ferricyanure de potassium.

Le lait est examiné directement. La viande est finement divisée, extraite avec deux volumes d'eau chaude, et le liquide d'extraction est employé pour l'essai.

Les graisses sont chauffées (5 à 10 gr.) au-dessus de leur point de fusion avec 10 cc. d'alcool à 85-90°, agitées, refroidies et filtrées sur un filtre mouillé.

Méthode de Jorissen. — Plusieurs gouttes d'une solution aqueuse à 10 p. 100 de phloroglucine sont ajoutées à environ 10 cc. de lait ; le mélange est agité, puis on ajoute quelques gouttes d'une solution de potasse ou de soude caustique ; on obtient une coloration rouge avec un lait contenant 1 partie de formaldéhyde pour 20.000 parties de lait.

Détermination de l'acide sulfureux. — On prépare l'échantillon comme il est indiqué plus haut, et l'on fait bouillir 20 cc. du

distillatum après addition de quelques gouttes de solution d'iode ou de brome.

S'il y a décoloration rapide, on essaie avec le chlorure de baryum pour SO^4H^2 .

Recherche de l'acide sulfureux dans le vin. Acide sulfureux total.

— On distille 100 cc. de vin dans un courant de CO^2 , après addition d'environ 5 cc. de solution d'acide phosphorique glacial à 20 p. 100, jusqu'à obtention de 20 cc. de distillatum; on recueille dans une solution décimale d'iode, contenue dans un flacon muni d'un bouchon à 2 trous, portant l'un un tube en U contenant une partie de la solution d'iode; on emploie environ 25 cc. de solution d'iode N/10; lorsque la distillation est terminée, on réunit les deux portions de la solution d'iode, et l'on titre l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de sodium N/10.

On peut aussi obtenir de bons résultats par la méthode suivante: dans un vase de 200 cc., on introduit 25 cc. de solution de potasse caustique à environ 56 gr. par litre, puis 50 cc. de vin; on mélange et on laisse en contact pendant 15 minutes, en agitant de temps à autre; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 (1 : 3), quelques cc. d'empois d'amidon, et l'on titre avec une solution d'iode N/50 aussi rapidement que possible jusqu'à coloration bleue.

1 cc. de solution d'iode N/50 = 0gr.00064 de SO^2 .

Détermination de l'acide sulfureux libre. — On traite 50 cc. de vin par environ 5 cc. de SO^4H^2 (1 : 3): on ajoute un petit cristal de carbonate de soude, et l'on titre avec la solution d'iode N/50.

Détermination de l'acide salicylique. — On fait macérer 200 à 300 gr. du produit dans un mortier avec 400 cc. d'eau légèrement alcalinisée par NaOH ou KOH, et l'on filtre sur une chausse de coton; on acidifie le filtratum avec SO^4H^2 (1 : 3), puis on extrait par agitation avec environ 30 cc. de chloroforme ou d'éther; on sépare la solution limpide chloroformique ou éthérée; on l'évapore à basse température; s'il s'est formé une émulsion, on agite dans un appareil Babcock ou dans toute autre machine centrifuge; on reprend le résidu évaporé par 3 ou 4 cc. d'eau chaude, et on le divise en 2 portions, l'une pour la recherche de l'acide salicylique, l'autre pour la recherche de saccharine.

En présence de tannin (fruits) et de matières colorantes artificielles (tomates, etc.), il est souvent utile de séparer l'acide salicylique par sublimation entre 2 verres de montre ou des cristallisoirs refroidis.

En présence de quantités notables de tannin, on peut le séparer avant l'extraction éthérée par quelques gouttes de perchlorure de fer, alcalinisant par l'ammoniaque, filtrant et opérant avec le filtratum comme plus haut. La concentration, s'il y a lieu, se ferait après la séparation ferrique du tannin.

Le lait peut être coagulé par agitation avec de l'acide dilué, et le filtratum est traité par l'éther; la solution éthérée est agitée

avec de l'ammoniaque diluée, qui enlève l'acide salicylique et laisse les graisses en solution dans l'éther. La solution aqueuse contenant le salicylate d'ammonium est évaporée à siccité. Dans le cas de produits contenant beaucoup de matières extractives, et pour ceux dont la solution aqueuse ne peut pas être séparée du produit solide par filtration, on peut obtenir l'acide salicylique par distillation. Dans ce cas, on acidifie par l'acide phosphorique le produit macéré, et l'on distille dans un ballon à col court et large ouverture. Le tube reliant le ballon au condenseur sera aussi court que possible, avec un diamètre intérieur ayant au minimum 10 millimètres. La vapeur est amenée par un petit tube plongeant profondément dans le produit à distiller. La distillation se fait au bain d'huile, à 120-130°; on distille 500 à 600 cc.; on acidifie par SO_2H^2 dilué, et l'on extrait avec environ 30 cc. de chloroforme ou d'éther.

Dans ces divers cas, on place quelques gouttes de la solution salicylique dans une capsule avec 2 à 3 gouttes de solution de perchlorure de fer, le contact entre les 2 liquides étant établi lentement; on obtient ainsi une coloration pourpre ou violette.

Une autre méthode consiste à placer 0cc.5 de solution dans une capsule et à évaporer à siccité à basse température; on chauffe le résidu avec une goutte d' AzO^3H concentré, et l'on alcalinise par 2 à 3 gouttes d' AzH^3 ; on a une coloration jaune, due au picrate d'ammonium.

Dosage de l'acide salicylique. — L'échantillon étant préparé comme il est dit plus haut, l'acide salicylique peut être séparé soit par extraction à l'éther, soit par distillation. Dans ce dernier cas, la distillation est continuée jusqu'à ce que 50 cc. du distillatum ne donnent plus la réaction au perchlorure de fer.

Lorsqu'on emploie l'éther, la quantité de solvant ne doit pas excéder le volume du liquide à traiter.

Ce dernier est épuisé trois fois successives, en ayant soin qu'aucune partie aqueuse ne soit mélangée avec l'extrait éthéré; L'éther est lavé 4 fois avec le dixième de son volume d'eau; pour un lavage, on n'emploie pas moins de 20 cc.; on a soin de bien laver le bouchon et le col de l'entonnoir à séparation.

Le volume total de l'éther est ensuite passé dans une capsule à évaporation, avec l'éther provenant du lavage de l'entonnoir.

On laisse l'éther s'évaporer spontanément; on reprend le résidu par l'eau, et l'acide salicylique est dosé par comparaison avec les colorations obtenues, en présence du perchlorure ou de l'alun de fer, avec une solution titrée d'acide salicylique.

Le réactif ferrique doit être aussi neutre que possible, et la solution salicylique est diluée de façon à contenir approximativement 1 milligr. dans 50 cc. Il faut éviter un trop grand excès de sel ferrique.

Détermination de la saccharine. — Si le résidu obtenu dans

l'extraction de l'acide salicylique a une saveur sucrée intense, c'est une indication de la présence de la saccharine. A environ 20 gr. de l'échantillon, on ajoute 25 à 40 cc. d'eau ; on laisse macérer. et l'on filtre à travers une mousseline, puis, après acidification par SO^2H^2 , on extrait à l'éther ; on laisse évaporer l'extrait éthéré, et l'on reprend par l'eau. La saveur sucrée du résidu décèle la saccharine. On ajoute alors 1 à 2 gr. de soude caustique. et l'on chauffe la capsule au bain d'huile, pendant 20 minutes, à 250° , de manière à convertir la saccharine en acide salicylique.

Après refroidissement et acidulation sulfurique, on caractérise l'acide salicylique.

Détermination de l'acide benzoïque. — On sépare l'acide benzoïque par extraction ou distillation, comme pour l'acide salicylique. La solution benzoïque, divisée en 3 parties, est examinée par 3 méthodes :

1° On rend alcalin par AzH^3 , dont on chasse l'excès ; on reprend par l'eau, et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution neutre de perchlorure de fer à 0,5 p. 100.

Il se forme un précipité brun de benzoate de fer.

2° On évapore à siccité, et l'on traite le résidu par 2 à 3 cc. de SO^2H^2 concentré ; on chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches. L'acide benzoïque est transformé en acide sulfo-benzoïque ; on ajoute quelques cristaux de nitrate de potassium ; on obtient ainsi l'acide métadinitrobenzoïque ; après refroidissement, on dilue ; on ajoute un excès d' AzH^3 , puis 2 à 3 gouttes de sulfure d'ammonium, qui convertit le tout en métadiamidobenzoate d'ammonium de couleur rouge.

Cette réaction a lieu immédiatement.

3° On évapore à siccité à basse température ; si l'acide benzoïque existe en grandes quantités, il cristallise en écailles brillantes, d'odeur caractéristique, et fondant à 120° .

Dosage de l'acide benzoïque. — L'appareil utilisé est celui de M. A. L. Winton.

L'acide benzoïque est sublimé, puis pesé.

P. T.

Analyse des caoutchoucs résineux. — MM. CHAPLET et ROUSSET (*Ind. química*, 1908, p. 230). — *Dosage de la résine dans les caoutchoucs.* — Dans les caoutchoucs bruts, on peut distinguer trois classes de constituants :

1° Le caoutchouc soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole ;

2° Les résines solubles dans l'acétone et les alcools méthylique et éthylique ;

3° Les impuretés, résidus végétaux ou minéraux, albumines, carbures, caoutchouc oxydé, etc.

La question de la solubilité du caoutchouc est, pour les auteurs, assez compliquée ; par exemple, selon Weber, la solubilité des différentes classes de caoutchouc Para dans l'éther varie dans de grandes limites.

Pour le dosage des résines, les auteurs emploient la méthode de Fendler Steglitz modifiée : le produit à analyser, réduit en petits fragments, est desséché sur SO^2H^2 ; on en pèse 1 ou 2 gr. ; on agite avec de l'éther de pétrole en chauffant à feu doux ; on filtre sur du coton de verre, dans un vase préalablement taré (par exemple l'entonnoir cylindrique de l'appareil d'épuisement d'Allihn) ; on lave à l'éther ; on sèche et l'on pèse ; on obtient ainsi le poids des matières insolubles.

On évapore, s'il y a lieu, le liquide filtré et les eaux de lavage ; on précipite le caoutchouc dans le récipient taré par addition lente d'alcool et en agitant.

A 5-6 volumes du liquide correspondent 6-7 volumes d'alcool ; on agite pendant quelques minutes et on lave à l'alcool en malaxant le caoutchouc avec une baguette de verre ; on sèche le becherglass et son contenu à 100° , et l'on pèse.

On a ainsi le poids du caoutchouc pur.

Pour obtenir le poids de la résine, il suffit d'évaporer la solution décantée et l'alcool de lavage et de peser le résidu.

La richesse des caoutchoucs naturels bruts en résine varie dans de très larges limites.

Voici quelques chiffres selon Weber.

	Caoutchouc	Résines	Impuretés
Para brut	53,3	2,1	24,6
Racines d'Hevea	80	2,3	18,2
Para lavé	96,4	3,7	0,0
Amazoné (Euphorbiacées)	90,8	4,45	3,25
Haut-Congo	89,7	4,8	5,5
Afrique occidentale allemande	70,8	4,9	26,45
Java	92	5,2	2,8
Amazoné (Sapium)	90,55	7,1	2,35
Cameroun	70,1	9,6	19,85
Nouvelle Guinée (Castilloa)	89,25	20,23	0,9
Bornéo	72,2	24,7	3,1
Origine inconnue	51,5	46,9	1,4

P. T.

Dosage de l'acide malique dans les produits alimentaires. — M. H. W. COOLES (*Jour. of. amer. chem. Society*, 1908, p. 1285). — Le chlorure de calcium ne doit pas précipiter l'acide malique libre, puisque ce dernier composé ne peut pas séparer le calcium de ses combinaisons avec les acides minéraux. L'acétate de calcium, au contraire, peut être employé pour la

précipitation de l'acide malique et donne de bons résultats d'après l'auteur, qui recommande la méthode suivante pour l'analyse du sucre d'érable, du sirop d'érable, du cidre et du vinaigre de cidre :

6 gr. 7 de sucre ou de sirop sont dissous dans 5 cc. d'eau; on ajoute à la solution ainsi obtenue 2 cc. d'une solution d'acétate de calcium, puis 100 cc. d'alcool à 95°; on agite, et l'on porte au bain-marie pendant 1/2 heure ou jusqu'à ce que le précipité se soit déposé, laissant un liquide surnageant parfaitement limpide; on filtre, et on lave le précipité avec l'alcool à 85°, jusqu'à élimination complète des sels de chaux; finalement, le précipité est calciné, et la chaux résiduaire est dissoute dans un excès de liqueur acide titrée; on fait bouillir; on laisse refroidir, puis on dose l'acide en excès à l'aide d'une liqueur alcaline titrée; le dixième du nombre de cc. d'acide N/10 exigé donne le pourcentage en acide malique lorsqu'on emploie le poids de 6 gr. 7 de substance.

Deux échantillons de sucre d'érable examinés par cette méthode ont donné 0,87 et 1,22 p. 100 d'acide malique, et trois sirops d'érable ont donné 0,51, 0,52 et 0,68 p. 100 du même acide.

H. C.

Dosage de l'albumine dans l'urine. — M. A. JOLLES (*Chem. Zeitung*, 1908, p. 917). — La méthode analytique par pesée de Scherer donne des résultats très exacts, mais elle a l'inconvénient d'être difficilement applicable aux urines contenant du pus ou du mucus; l'albumine ne se déposant pas complètement rend la filtration impossible. Les méthodes cliniques, celle d'Esbach par exemple, sont impropres pour le dosage de l'albumine dans les urines contenant du pus. Dans ce cas, et en présence de quantité considérable d'albumine, on n'obtient pas de précipité avec le réactif d'Esbach, mais seulement un liquide opalescent homogène. Dans certains cas pathologiques, il convient cependant de connaître la teneur exacte en albumine, et il faut trouver un procédé qui, tout en conservant l'exactitude de la méthode de Scherer, rende son application plus facile et plus sûre. Par des essais comparatifs, on a constaté que, par addition d'un mélange de 50 cc. d'acide acétique à 1 p. 100, 50 cc. de formol du commerce et 15 gr. de chlorure de sodium à une quantité déterminée du liquide à essayer, la précipitation et le dosage se font aussi bien que par la méthode de Scherer, mais la précipitation se produit beaucoup plus rapidement, même avec les urines contenant du pus ou du mucus, et l'urine peut être filtrée facilement.

Mode opératoire. — On verse 100 cc. du liquide à essayer dans un becher de 200 cc.; s'il est alcalin, on le neutralise par quelques gouttes d'acide acétique; on ajoute ensuite 5 cc. du réactif, et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant 30 minutes, afin que, par la séparation de l'albumine, le liquide restant soit limpide; le pré-

cipité est filtré aussi rapidement que possible, séché à 110° et traité ensuite à la manière habituelle.

N. B.

Détermination des matières asphaltiques dans les huiles minérales. — M. E. LECOCQ (*Bull. de la Société chimique de Belgique*, 1908, p. 81). — M. Holde a proposé une méthode basée sur la séparation physique des composés asphaltiques d'avec l'huile qui les renferme. Il fait usage de deux dissolvants principaux : l'essence très légère de pétrole (bouillant entièrement au-dessous de 50°) et un mélange de 4 vol. d'alcool ordinaire à 95° et de 3 vol. d'éther sulfurique. Ces liquides dissolvent les huiles minérales, mais laissent insolubles les matières asphaltiques.

Le mélange alcool-éther, qu'on peut se procurer plus facilement que l'essence très légère de pétrole, et d'une composition plus certaine, est préférable.

Voici le mode opératoire préconisé : 1 à 2 cc. d'huile sont introduits dans un flacon pouvant se fermer à l'émeri ; on y ajoute 20 à 40 cc. du mélange alcool-éther ; on agite énergiquement, puis on laisse reposer pendant un ou deux jours ; on filtre à travers un petit filtre de 8-10 centim. de diamètre, et on lave avec le même dissolvant ; on prend soin de conserver pendant quelque temps le filtratum et de vérifier s'il ne s'y produit plus de précipitation ; dès que la teinte du liquide de lavage, devenue incolore, annonce que toutes les parties solubles du mélange ont été éliminées, on fait intervenir quelques cc. de benzine préalablement chauffée, qui a la propriété de dissoudre les substances asphaltiques ; la solution benzénique est évaporée dans une capsule tarée au bain-marie, et le résidu est séché à l'étuve à air à environ 100° jusqu'à poids constant.

Pour beaucoup d'huiles, le procédé de Holde donne d'excellents résultats, mais pour les huiles pour cylindres à vapeur (dites cylindrines), qui renferment souvent de fortes quantités de paraffine, on éprouve de sérieuses difficultés, dues à la faible solubilité de ces hydrocarbures solides dans le mélange alcool-éther.

L'auteur a modifié ce procédé en opérant par distillation dans la vapeur surchauffée. Il se sert de l'appareil qu'il a décrit antérieurement (1).

Le mode opératoire est le même, mais on peut pousser l'opération plus rapidement que lorsqu'on a en vue l'étude de la distillation de l'huile seulement.

Pour les huiles chargées de paraffine, l'entraînement des hydrocarbures solides se fait à des températures relativement

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 32.

basses, et les portions de l'huile qui distillent vers la fin de l'opération sont presque exclusivement formées d'hydrocarbures liquides. Il en résulte que les quelques gouttes d'huile qui peuvent demeurer au contact du résidu asphaltique sont toujours exemptes de paraffine.

Dès qu'on n'observe plus dans le fond du ballon que des substances foncées d'apparence solide, on ferme l'arrivée de la vapeur, et l'on arrête l'opération.

On introduit alors dans le ballon quelques perles de verre destinées à diviser la masse poisseuse résiduaire, puis on y verse environ 50cc. du mélange alcool-éther ; on ferme le ballon au moyen d'un bouchon de liège, et l'on agite énergiquement pendant quelques minutes ; on laisse reposer pendant plusieurs heures ; on décante et on lave avec le mélange éther-alcoolique jusqu'à élimination de toute matière soluble, ce qui coïncide généralement avec la disparition de la fluorescence du filtratum ; on continue l'opération par l'emploi du benzène, évaporation de la solution benzénique et pesée du résidu asphaltique.

La méthode de Holde, ainsi modifiée, donne des résultats exacts pour toutes espèces d'huiles minérales.

Voici, suivant l'auteur, quelles sont les teneurs en composés asphaltiques qu'on peut tolérer dans les huiles de graissage pour cylindres à vapeur :

1° *Pour températures correspondant à 1 atmosphère environ :*

Viscosité spécifique à 50° : 8 à 10.

Distillation dans la vapeur : 75 p. 100 environ de la substance passeront à la distillation entre 150 et 180°.

Seront exemptes de composés asphaltiques.

La teneur en paraffine sera au maximum de 3,50 p. 100.

2° *Pour températures correspondant à 4 atmosphères environ :*

Viscosité spécifique à 50° : 15 environ.

Distillation dans la vapeur : 75 p. 100 environ de la substance passeront à la distillation entre 150 et 200°.

Teneur limite en paraffine : 3,50 p. 100.

Seront exemptes d'asphalte.

3° *Pour températures correspondant à 5-7 atmosphères :*

Viscosité spécifique à 50° : 20 environ.

Distillation dans la vapeur d'eau : 75 p. 100 de la substance passeront à la distillation entre 160 et 220°.

Teneur limite en paraffine : 3,50 p. 100.

Teneur limite en asphalte : 2,00 p. 100.

4° *Pour températures correspondant à 9-12 atmosphères (locomotives) :*

Viscosité spécifique à 50° : 25 environ.

Distillation dans la vapeur d'eau : 75 p. 100 de la substance passeront à la distillation entre 170 et 230°.

Teneur limite en paraffine : 1 p. 100 (locomotives), 3,50 p. 100 (autres machines).

Teneur limite en asphalte : 3 p. 100.

5° *Huiles pour températures correspondant à des pressions plus élevées et pour vapeur surchauffée* :

La viscosité spécifique à 50° variera entre 30 et 50, suivant les températures d'utilisation.

Distillation dans la vapeur : chiffres variables suivant les températures à considérer, le chiffre plus élevé étant 75 p. 100 de la substance passant entre 240 et 260°.

Teneur limite en paraffine : 4 p. 100.

Teneur limite en asphalte : 3 à 4 p. 100. suivant la température considérée.

Essai de l'eau oxygénée. — MM. V. COBLENTZ et O. MAY (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 460). — Pour déterminer l'acidité de l'eau oxygénée, il est préférable d'employer comme indicateur le méthylorange ; quant au titrage, les procédés iodométriques, soit en solution acide, soit en solution alcaline, donnent des résultats sensiblement égaux à ceux qu'on obtient avec le procédé au permanganate de potasse.

A. D.

Les acides organiques du café. — M. R. GORTER (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 413). — L'acide chlorogénique de Payen, dont l'existence a été mise en doute, existe réellement dans le café à l'état de sel de potassium ($C^{32}H^{36}O^{19}K^2$ ($C^8H^{10}Az^4O^3$) $_2 + 2H^2O$), qui cristallise en prismes blancs dans l'alcool à 60°-80°. Traité par $SO \cdot H^2$, ce sel donne du sulfate de potasse, de la caféine et de l'acide chloroquinique. Après avoir enlevé la caféine par agitation avec le chloroforme, l'acide cristallise en cristaux blancs ($C^{32}H^{38}O^{19}$), fusibles à 206-207°, lévogyres et solubles dans l'eau. Hydrolysé par les alcalis, il se transforme en acides caféinique et quinique ($C^{32}H^{38}O^{19} + H^2O = 2C^9H^8O^3 + 2C^7H^{12}O^6$).

Le sel de calcium ($C^{18}H^{36}O^{19}Ca + 6 \frac{1}{2} H^2O$) forme de longues aiguilles blanches.

Un autre acide, l'acide coffalique, a été isolé en prismes blancs fusibles à 255°. L'arome du café n'est pas dû à ces acides, car lorsqu'on les chauffe avec de la caféine et du sucre de canne, on ne perçoit pas l'odeur caractéristique.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, par L. CAMPREDON, préface de M. Malher, 2^e édition. — 1 vol. de 859 pages (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix du volume relié : 30 fr. — Nous signalons avec grand plaisir la publication de la deuxième édition du livre de notre savant collaborateur.

Ainsi que l'a écrit dans sa préface M. P. Malher, ingénieur civil des mines, cet ouvrage a été écrit spécialement pour les métallurgistes que les auteurs de manuels avaient jusqu'à présent très négligés, en France surtout.

Le livre de M. Campredon est un véritable guide pratique pour le chimiste-métallurgiste. Il contient tous les détails nécessaires pour le guider dans le choix des méthodes de dosage et dans l'exécution des analyses qu'il peut avoir à effectuer.

M. Campredon y présente des questions que les traités de chimie industrielle laissent trop souvent dans l'obscurité, malgré leur grande importance : le prélèvement et la préparation des échantillons, l'essai des combustibles et des gaz, l'examen des produits réfractaires et des eaux industrielles.

L'auteur consacre un chapitre à chacun des métaux et aux alliages. Le plan des chapitres est à peu près uniforme. On y trouve successivement les caractères distinctifs du métal, les principes de sa préparation, l'essai et l'analyse complète de ses minerais et des résultats de sa métallurgie, tels que produits intermédiaires (mattes, speiss), produits finis, produits accessoires (scories, laitiers).

Une large part a été réservée au fer et aux nombreux essais chimiques qui intéressent les forgerons. En écrivant ce chapitre, l'auteur a surtout consulté l'expérience qu'il a acquise durant un long séjour dans les laboratoires d'usines. Il a donc su indiquer et préciser les méthodes de dosage rapides et exactes qui servent à suivre et à contrôler les opérations sidérurgiques. Sur ce point, le lecteur trouvera dans le livre de M. Campredon une quantité de détails qu'il chercherait vainement ailleurs.

Pour les petits métaux, l'auteur a mis à profit les conseils de chimistes habiles, travaillant comme lui dans les laboratoires industriels, et cette partie du manuel est traitée d'une façon aussi satisfaisante que celle qui est consacrée au fer.

Les dernières pages du livre réunissent des tables d'un usage courant dans les laboratoires.

D'une façon générale, l'auteur s'est maintenu, pour la deuxième édition, dans le cadre de la première, mais la métallurgie, et particulièrement la sidérurgie, ont évolué depuis dix ans, et M. Campredon en a suivi les progrès dans leurs rapports avec l'analyse chimique.

C'est ainsi que les nouveaux métaux et alliages, tels que le vanadium, le molybdène, le tungstène, le titane, etc., et leurs composés ferro-métalliques, peu ou pas connus en 1898, sont devenus maintenant d'un usage courant, et l'auteur leur a consacré l'étendue qu'ils comportent.

Dans ce travail de révision et d'addition, M. L. Campredon a été secondé par son frère M. G. Campredon, qui a recueilli pendant dix ans les matériaux utilisés pour cette seconde édition.

Telles sont les grandes lignes du *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*. Les chimistes d'usines le consulteront souvent, prouvant ainsi à l'auteur qu'il a atteint son but, qui est de les aider dans leurs travaux et de leur épargner bien des recherches et des tâtonnements.

Les explosifs et leur fabrication, par R. MOLINA, traduit de l'italien par J. A. MONTPELLIER. — 1 vol. de 374 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 6 fr. — L'ouvrage de M. Molina, écrit à un point de vue exclusivement pratique, a eu en Italie un succès justifié.

Il contient, en effet, des indications et des renseignements précieux, non-seulement pour ceux qui fabriquent des explosifs, mais surtout pour ceux qui les utilisent.

Après avoir raconté les légendes qui ont trait à l'invention de la poudre noire et donné un historique des nouveaux explosifs, M. Molina expose tout ce qui concerne les poudres noires, et il commence par l'étude des propriétés et de la fabrication des matières premières entrant dans leur composition. Les procédés de fabrication des poudres de guerre, de chasse et de mine sont ensuite clairement décrits et suivis d'indications précieuses sur la disposition et la construction des ateliers constituant une poudrerie. Enfin, cette partie se termine par l'étude des poudres spéciales pour l'artillerie et par l'exposé des propriétés des poudres noires à feu.

Les deuxième et troisième parties sont consacrées à la description des explosifs modernes, qui comprennent les poudres dérivées de la poudre noire, les fulmi-cotons, la nitroglycérine et les dynamites.

L'étude des picrates, d'explosifs divers et des fulminates forme la matière de la quatrième partie, tandis que la cinquième contient des renseignements sur la composition, la fabrication et les essais des diverses poudres sans fumée de guerre et de chasse.

L'emploi de l'air liquide comme explosif et l'explication des phénomènes de l'explosion forment un appendice qui termine cet utile travail.

L'ouvrage de M. Molina intéresse un grand nombre de personnes, et, par la clarté et la précision avec laquelle il a exposé son sujet, il est mis à la portée de tout le monde.

Traité des fraudes alimentaires, agricoles et médicamenteuses, par L. COURCELLE et H. RICARD. 1 vol. de 694 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, Quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e) Prix : 15 fr. — Les fraudes commerciales sont vieilles comme le monde, et, de tout temps, le législateur a dû se préoccuper d'en assurer la répression.

En France, jusqu'à ces dernières années, les lois qui prévoyaient et punissaient les infractions en matière de tromperie sur la quantité, la nature et la qualité étaient multiples et parfois assez contradictoires. La loi de 1903, complétée par ses règlements d'administration publique, dont les derniers ont paru au mois d'août 1908, constitue un heureux essai de codification.

C'est l'exposé et le commentaire de cette nouvelle réglementation qu'on trouve dans l'ouvrage de MM. L. Courcelle et Ricard. Les

auteurs, pour donner à leur interprétation des textes une base solide, se sont appuyés sur les travaux parlementaires, les circulaires ministérielles et les décisions de la jurisprudence.

Les personnes qui s'intéressent à ce qui se passe à l'étranger trouveront dans le livre de MM. Courcelle et Ricard le texte intégral des lois réglementant la vente, en Europe et en Amérique, des matières alimentaires, agricoles et médicamenteuses, ce qui leur permettra de comparer les mesures prises à l'étranger avec celles établies dans notre pays.

L'ouvrage se termine par la publication *in extenso* des lois, décrets, circulaires et instructions touchant les fraudes commerciales ; il se trouve contenir la plus riche documentation qu'il soit possible de rencontrer. Il ne saurait dès lors manquer de trouver le meilleur accueil auprès du nombreux public auquel il s'adresse.

Les densités des solutions sucrées à différentes températures, calculées par D. SIDERSKY, ingénieur chimiste (Texte en français et en allemand). 1 vol. de 48 pages, avec tables (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 3 fr. 50. — La place importante que la détermination de la densité occupe dans le contrôle chimique de la fabrication du sucre explique la multiplication des tables de concordance pour l'extrait sec apparent. Ces tables ne concordent pas entre elles : les unes sont établies pour la température de 17^o, les autres pour celles de 15^o, et les densités indiquées sont, dans les tables allemandes, rapportées à la densité de l'eau à 17^o ou à 15^o, prise comme unité, tandis que les tables françaises indiquent les densités métriques. Toutes ces tables, établies pour une seule température, sont difficilement utilisables pour d'autres températures, et l'usage de tables de correction conduit souvent à des erreurs grossières.

Pour éviter ces inconvénients, l'auteur a dressé des tableaux donnant l'extrait sec des solutions sucrées correspondant aux densités observées aux températures comprises entre 10^o et 30^o, avec le degré de précision exigé par la concentration du liquide essayé. Les tables sont précédées d'une *Introduction*, dans laquelle l'auteur passe en revue l'origine des tables usitées et les données expérimentales dont elles dérivent, et il fait ressortir la supériorité des valeurs établies récemment par la *Commission impériale des poids et mesures*, de Berlin, qu'il a prises pour base de ses calculs.

Les tables sont divisées en deux parties :

1^o Densité allant de 0,99567 (eau à 30^o) jusqu'à 1,01885 (5^o Brix à 15^o). Les tables donnent les densités avec 5 décimales et les titres saccharins correspondant avec des intervalles de 0,01 jusqu'à 2^o Brix et de 0,02 de 2^o à 5^o Brix pour chacune des températures comprises entre 10^o et 30^o ;

2^o Densité allant de 1,0188 (5^o Brix à 15^o) à 1,1286 (30^o Brix à 15^o). Les tables donnent les densités à 4 décimales avec les tant pour cent, en poids et en volume pour les températures de 10^o, 15^o, 20^o, 25^o et 30^o.

Les températures sont indiquées de façon que le titre saccharin cherché se trouve à l'intersection de la colonne verticale de la température avec la colonne horizontale de la densité observée.

Enfin, le texte, en deux langues, contribuera certainement à la diffusion de ces tables dans l'industrie sucrière française et étrangère.

Chimie des parfums et fabrication des essences, par S. PIESSE. 1 vol. de 350 pages (J.-B. Baillièrre et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix du vol. cartonné : 5 fr. — Le livre de Piesse est classique ; dans cette nouvelle édition, on a donné une large place à l'étude des *parfums artificiels* et à la préparation des parfums à composition définie.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'origine et de la nature des parfums. L'extraction des parfums fait l'objet du deuxième chapitre ; les procédés par expression, par distillation, par macération, par enfleurage et par dissolution sont successivement passés en revue.

Le troisième chapitre est consacré aux *essences*, à leurs propriétés et caractères généraux, à leur analyse chimique et à leurs falsifications. Les essences sont rangées systématiquement d'après la fonction chimique du composé défini qui y joue le rôle principal, tant au point de vue de l'odeur qu'au point de vue analytique.

On a réservé une place importante aux nouveaux produits que la chimie a offerts au parfumeur. La vanilline synthétique, le musc artificiel, l'ionone, l'aubépine, l'héliotropine, l'essence de cannelle artificielle, le terpinéol sont l'objet de descriptions claires et précises. En même temps, on a donné une large place à ces nouveaux parfums chimiques dans les recettes qui forment la seconde partie du volume.

Cette seconde partie comprend les extraits d'odeurs, bouquets et eaux composées, émulsines, pâtes, eaux et teintures pour cheveux, épilatoires, pommades et huiles parfumées, dentifrices, poudres et rouges, poudres pour sachets, parfums à brûler, vinaigres et sels.

L'œuf de poule, sa conservation par le froid, par F. LESCARDÉ, ancien élève de l'École polytechnique 1 vol. de 134 pages (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 3 fr. — Dans la première partie de ce volume, l'auteur précise les actions microbiennes qui peuvent s'exercer dans les œufs et amener leur altération, non seulement au point de vue de la qualité, de la gustation, mais encore au point de vue de la santé publique. L'ouvrage de M. Lescardé permet la recherche de toutes les causes d'altération qui peuvent se rencontrer dans le délicat problème de la conservation des œufs.

Dans une seconde partie, l'auteur traite des moyens de conservation. Il s'étend sur tous ceux en usage, indiquant leurs avantages, leurs inconvénients, tant au point de vue du résultat final qu'à celui non moins important du coût de la conservation.

Enfin, dans une dernière partie, M. Lescardé présente des statistiques qui démontrent combien l'œuf est un aliment apprécié, et la place énorme qu'il prend dans la consommation des peuples comme dans le trafic international.

A tous ces points de vue, le livre de M. Lescardé est appelé à rendre des services éminents à tous ceux qui s'intéressent à la conservation et à la consommation des œufs.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Annales des falsifications. — Nous sommes heureux d'annoncer à nos lecteurs l'apparition d'un nouveau journal : les *Annales des falsifications*, publié sous les auspices de la Croix Blanche de Genève et sous la direction de MM. le Dr Bordas, directeur du Laboratoire du ministère des Finances, et Roux, chef du service de la répression des fraudes au ministère de l'Agriculture. Le secrétaire de la rédaction de ce journal est M. Franche, ancien rédacteur en chef de la *Revue internationale des falsifications*.

Ce nouvel organe sera consacré à l'étude de toutes les questions d'hygiène alimentaire et de falsifications.

Une nouvelle revue. — Nous souhaitons la bienvenue à un nouveau journal périodique mensuel. *La Technique moderne*, revue des sciences appliquées, qui est publiée par les éditeurs Dunod et Pinat et dont la rédaction est dirigée par l'inspecteur de l'Enseignement technique Bourrey.

La première livraison de cette publication, que nous avons lue avec beaucoup d'intérêt, contient des études très remarquables sur *la direction des ondes en télégraphie sans fil, l'aviation, l'éclairage, l'alcool dénaturé, l'Institut anglais des métaux, la soudure autogène*, etc. ; sa chronique est abondante et variée, ainsi que ses diverses informations, qui sont toutes d'actualité.

Nos lecteurs pourront d'ailleurs en juger eux-mêmes, et à bon compte, puisque les éditeurs Dunod et Pinat, de Paris, envoient gratuitement cette première livraison à toutes les personnes qui leur en font la demande.

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 Michel, Paris (6).

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.

CHIMISTE préparateur dans Université française, six ans de pratique, essayeur de la garantie, licencié ès sciences, auteur de publications scientifiques, très au courant du service de la répression des fraudes alimentaires, désire situation dans industrie chimique ou laboratoire scientifique ou secrétaire d'ingénieur. — S'adresser au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne.

Le Gérant : G. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la résistance des solutions ferreuses à l'oxydation par l'air,

Par M. T. WARYNSKI.

Cette question présente un intérêt analytique, étant donné l'usage courant des solutions ferreuses dans les dosages oxydométriques. Dans divers traités de chimie analytique, on recommande de prendre des précautions spéciales pour empêcher l'oxydation, par l'air, du sel ferreux qu'on doit titrer par le permanganate de potasse (soupape de Bunsen, appareil Contat-Göckel (1), etc.). Divers expérimentateurs ont déjà constaté que la vitesse d'oxydation de ces solutions par l'oxygène gazeux est très faible, ce qui impliquerait l'inutilité pratique de toutes ces précautions. C'est ce qui résulterait notamment des recherches de MM J. Mac Bain (2), H. Vierling et E. Jordis (3), Phelps (4), Peters et Moody (5), etc. Nous avons effectué une série d'essais en vue d'élucider cette question. Voici les résultats de nos expériences :

Vitesse d'oxydation à l'air du sulfate ferreux. — Nous avons exposé à l'action de l'air des solutions faiblement sulfuriques de sulfate ferreux très pur. Le sel ferreux employé était du sel purissime de la maison Merck, trois fois recristallisé. Les solutions étaient assez diluées (N/50) ; elles étaient enfermées dans de grands flacons de verre bouchés, qu'on ouvrait chaque jour pour permettre l'aération (en cas d'absorption de l'oxygène par SO^*Fe). On opéra avec des quantités variables de liquide pour étudier l'influence de la surface. Les solutions étudiées furent analysées au moyen d'une solution de permanganate de potasse dont le titre fut vérifié de temps à autre avec du fer électrolytique (la solution de permanganate, conservée à l'obscurité et préalablement débarrassée de MnO^2 , nH^2O se montra d'une stabilité remarquable). Or, au bout de quatre mois, on n'observa aucune oxydation appréciable.

(1) *Chem. Zeitung*, 1898, p. 298.

(2) *Central Blatt*, 1902, t. IX, p. 563.

(3) *Zeits. f. elektr. Chemie*, 1904, n° 35, p. 679.

(4) *Zeits. f. anorg. Chemie*, t. XXXVIII, p. 110.

(5) *Americ. Journ. Sc.*, t. XII, p. 369.

Voici, d'ailleurs, les chiffres obtenus, exprimés en cc. de MnO^4K , correspondant à 5 cc. de solution analysée :

	Titre initial	Titre au bout de		
		6 jours	58 jours	120 jours
Première série . . .	5,50	5,43	5,42	5,42
Deuxième série . . .	5,43	5,45	5,35	5,35
Troisième série . . .	5,48	5,45	5,42	5,42

Les chiffres ci-dessus représentent chacun la moyenne de trois déterminations. Les essais ont été effectués à la température ambiante.

Comme on le voit, l'oxydation observée est très faible et oscille entre 1,0 et 1,4 p. 100.

A chaud, les mêmes solutions se montrèrent également réfractaires à l'oxydation. L'action de la chaleur fut prolongée pendant 12 heures, et l'on se servit d'une cuve à eau munie d'un thermostat avec agitation mécanique ; on empêcha l'évaporation des solutions au moyen de réfrigérants ascendants.

Voici les résultats, exprimés comme ci-dessus :

	Titre initial	Titre après 12 heures
A 96° :	{ 5,45	5,46
	{ 5,46	5,45
A 80° :	{ 5,45	5,43
	{ 5,45	5,45

La présence d'un excès d'acide sulfurique semble exercer une légère action retardatrice sur l'oxydation. Ainsi, dans les essais ci-dessus, les solutions contenant 1/20 de molécule de SO^4H^2 ont donné de 1 à 1,4 p. 100 d'oxydation ; d'autre part, les mêmes solutions ferreuses, contenant 1/2 molécule de SO^4H^2 , ont donné, au bout de 120 jours, de 0,5 à 1 p. 100, et celles contenant 2 molécules d'acide de 0,1 à 0,2 p. 100 d'oxydation.

Influence des substances étrangères. — Nous avons observé que la présence de substances étrangères, même à l'état de traces, peut, dans certains cas, accélérer notablement la vitesse d'oxydation des solutions ferreuses ; ainsi, on a préparé des solutions de SO^4Fe en dissolvant du fil de clavecin dans SO^4H^2 ; on a obtenu, dans ces conditions, avec une solution contenant 0 molécule 27 de SO^4Fe et 1 molécule 42 de SO^4H^2 par litre : 8,69 à 8,86 p. 100 d'oxydation au bout de 100 jours. Les impuretés du fil du clavecin semblent donc avoir exercé une notable action accélératrice.

En présence des sels cuivriques, cette influence catalytique est

particulièrement intense ; ainsi, une solution de 1/50 de molécule de SO^4Fe contenant 1/20 de molécule de SO^4H^+ et 1/1000 de molécule de chlorure de cuivre a donné, après 120 jours, 41,8 p. 100 d'oxydation. Cette action catalysante de l'ion Cu est, d'ailleurs, sensible à de très faibles concentrations en sel cuivrique ; ainsi, la même solution ferreuse, contenant 1/20000 de molécule de CuCl^2 , a donné encore 17,8 p. 100 d'oxydation au bout de 109 jours.

Nous avons observé une action analogue pour le tétrachlorure de platine et le nitrate de palladium. Une solution de 1/50 de molécule de SO^4Fe a donné, au bout de 34 jours, en présence de 1/10000 de molécule de PtCl^4 : 73,8 p. 100, et, avec 1/5000 de molécule de $(\text{AzO}^3)\text{Pd}^2$ a donné : 54,5 p. 100 d'oxydation. Ces sels semblent donc encore plus actifs que le chlorure de cuivre.

D'autres sels minéraux n'ont manifesté aucune action accélératrice :

$((\text{SO}^4)\text{Zn}, \text{AzO}^3\text{Ag}, \text{NiCl}^2, (\text{SO}^4)^3\text{Cl}^2, (\text{SO}^4)^3\text{V}^3, (\text{CH}^3\text{CO}^3)^2 \text{UrO}^2)$.

L'acide chlorhydrique, à de fortes concentrations, active notablement l'oxydation ; ainsi, au bout de 123 jours, on a constaté :

Avec 1/50 mol. de SO^4Fe	+ 1/20 mol. d' HCl	0,3 p. 100 d'oxydation
—	+ 1/2 —	1,8 —
—	+ 1 —	2,4 —
—	+ 2 —	13,4 —

En résumé, nous avons constaté :

1° Que les solutions sulfuriques de SO^4Fe sont très stables à l'air ;

2° Que la présence de HCl à forte concentration les rend plus oxydables ;

3° Que la présence de traces de certains corps (CuCl^2 , PtCl^4 , $(\text{AzO}^3)^2\text{Pd}$) active fortement l'oxydation.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève avec la collaboration de Mlle Laska).

Analyse des tissus de soie naturelle et de leurs imitations,

Par M. le professeur COPPETI,

Directeur du laboratoire d'analyses des douanes de l'Uruguay.

L'analyse des tissus de soie naturelle est devenue un problème très difficile, non-seulement par suite de l'emploi des soies artificielles végétales ou à base de gélatine, mais aussi à cause de la

surcharge de substances salines qu'on fait subir à la soie naturelle.

D'une façon générale, on peut dire que les soies artificielles (gélatine, cellulose, collodion), en raison de leur nature, ont besoin d'être imprégnées ou recouvertes de substances salines pour être rendues incombustibles ; alors le chimiste éprouve des difficultés pour les caractériser et les distinguer de la soie naturelle surchargée.

Les soies naturelles et artificielles se comportent différemment avec certains réactifs microchimiques, ce qui permet de les diviser en deux grands groupes ; les réactions sont faciles lorsqu'on opère sur des échantillons types, mais, si l'on opère sur des tissus tels qu'on les trouve dans le commerce, les résultats analytiques sont faussés par suite des manipulations qu'on leur fait subir. Ces manipulations sont la charge minérale de la soie naturelle et la substitution de la soie artificielle à la soie véritable. Les diverses opérations qu'on fait subir aux tissus pour l'élimination des apprêts et des matières colorantes (action du savon, des alcalis faibles, d'HCl, des hypochlorites, de l'acide oxalique, des solutions de permanganate de potasse et d'acide sulfureux) permettent d'obtenir la décoloration du tissu, et l'on peut alors effectuer les réactions microchimiques et l'examen microscopique ; mais, lorsque les fibres ont été chargées, ces traitements sont insuffisants pour éliminer les substances qui les imprègnent et les recouvrent (phosphates d'étain et de soude, sulfate d'aluminium, borate et silicate de soude), et, si l'on renforce l'action de ces réactifs, on arrive à la destruction du tissu avant d'avoir éliminé les substances minérales. Ainsi, par exemple, la soie naturelle et la soie artificielle à la gélatine (soie Vandura) présentent quelques réactions différentielles, mais lorsque les tissus ont été chargés, tous les réactifs agissent de la même façon ; l'acide chromique à 50 p. 100 ne les dissout pas ; l'acide sulfurique aux 2/3, qui dissout la soie à froid, ne la dissout plus ; les réactifs de Löwe et de Schweitzer n'ont pas d'action.

Le chlorure de zinc iodé n'agit pas sur les soies animales, mais, avec les soies d'origine végétale, il donne une coloration qui peut être bleue, jaune ou brune ; si la soie est chargée, cette réaction est négative.

Ces faits nous ont engagé à chercher un réactif permettant de séparer les substances minérales sans modifier le tissu ; on arrive à ce résultat avec l'acide fluorhydrique.

On opère de la façon suivante : le morceau de tissu à ana-

lyser est mis dans une capsule en plomb avec la solution commerciale d'acide fluorhydrique ; on laisse en contact pendant 5 à 10 minutes ; on lave à grande eau, et l'on place ensuite le tissu dans une solution de savon ; on fait bouillir ; on lave de nouveau, et l'on plonge le tissu dans une solution d'HCl à 5 p. 100., en faisant bouillir ; on le plonge ensuite dans une solution d'hypochlorite de soude, puis, de nouveau, dans HCl ; on lave à grande eau, et l'on sèche avec du papier buvard ou à l'étuve. On peut aussi, suivant la nature et l'intensité de la matière colorante à faire disparaître, traiter les échantillons, après l'action de l'acide fluorhydrique, au moyen d'une solution de permanganate de potasse, puis d'acide sulfureux. Ce procédé permet de séparer totalement l'apprêt minéral ; les fibres restent décolorées ou très peu teintes, sans que le tissu ait perdu sa consistance.

La soie naturelle chargée, traitée de la même façon, brûle en dégageant l'odeur de la corne brûlée, laissant un charbon noir agglutiné en forme de sphère, difficile à incinérer. Les soies artificielles de nature végétale brûlent facilement sans dégager d'odeur particulière, laissant des cendres blanches.

La façon dont se comportent les réactifs avec les différentes soies, de même que les caractères microscopiques des fibres, sont très connus. Je me bornerai à donner ici une marche systématique pour la différenciation de ces fibres ; cette marche facilite considérablement l'analyse et permet d'établir d'une façon exacte la nature des fibres qui constituent les tissus.

Lorsque le tissu a été préparé dans les conditions indiquées plus haut, on procède à la séparation des divers fils, pour les soumettre séparément à l'action des réactifs, suivant la marche du tableau I. Lorsque les fibres sont blanches, on suit la marche du tableau II. Si la coloration des fibres est légèrement jaune ou rosée, on peut employer la première partie du tableau II, c'est-à-dire le traitement par la potasse, et suivre ensuite la marche indiquée dans le tableau I, partant de l'acide chromique et du chlorure de zinc iodé.

Il faut tenir compte de l'examen microscopique des fibres, qui donne de précieuses indications.

TABLEAU I

<p>Une coloration jaune.</p>	<p>Se dissolvent.</p>	<p>Fibres primitives traitées par l'acide chromique à 50 p. 100.</p>	<p>Fibres primitives traitées par l'acide sulfurique (2-4).</p>	<p>Se dissolvent à froid. Se dissolvent à chaud.</p>	<p>(Soie véritable). (Soie artificielle à la gélatine) (1).</p>
<p>On place les fibres décolorées sur un porte-objet; on les recouvre d'une lame en verre, et on les traite par une goutte d'AzO^3H: on observe au microscope.</p>	<p>Aucune coloration.</p>	<p>Fibres primitives traitées par le chlorure de zinc iodé.</p>	<p>Fibres primitives traitées par l'acide chromique.</p>	<p>Se colorent en jaune-brun, laissant voir des lignes longues obscures. Se dissolvent. Ne se dissolvent pas.</p>	<p>(Soie Tussati). (Soie végétale). (Coton mercerisé) (2).</p>
<p>Aucune coloration.</p>	<p>Coloration jaune ou brune.</p>	<p>Fibres primitives traitées par l'iode et SO^2H^2.</p>	<p>Fibres primitives traitées par l'iode et SO^2H^2.</p>	<p>Coloration violet-bleu.</p>	<p>(Soie artificielle à la cellulose) (3).</p>
			<p>Fibres primitives traitées par SO^2H^2 concentré.</p>	<p>Se dissolvent à froid; après addition de diphenylamine, couleur bleue.</p>	<p>(Soie artificielle au collodion).</p>

(1) Les réactifs de Schweitzer et de Lowe ne les dissolvent pas. La potasse à 40 p. 100 les dissout rapidement à froid.

(2) Le coton présente la même réaction.

(3) On vérifie la nature de cette fibre par la réaction à la pyroxiline indiquée dans le Tarif des douanes de France.

TABLEAU II

<p>Se dissol- vent.</p> <p>Fibres pri- mitives trai- tées par le réactif de Schweitzer.</p>	<p>Se dissol- vent.</p> <p>Fibres pri- mitives trai- tées par la solution d'a- cide chromi- que.</p>	<p>Se dissol- vent.</p> <p>Ne se dis- solvent pas.</p> <p>Se dissolvent.</p>	<p>(Soie véritable). (Soie Tussati). (Soie artificielle à la gêlatine). (Soie végétale).</p>
<p>Ne se dis- solvent pas.</p> <p>Fibres pri- mitives trai- tées par l'a- cide chromi- que.</p>	<p>Ne se dis- solvent pas.</p> <p>Fibres pri- mitives.</p>	<p>Avec le chlo- rure de zinc iodé et SO_4H_2, elles se gon- flent, laissant voir le canal longitudinal.</p> <p>Donnent la réaction de la pyroxyline.</p> <p>Le réactif de Schweitzer les gonfle et les dissout lente- ment.</p>	<p>(Coton mercerisé). (Soie à la cellulose). (Soie au collodion).</p>

On place les fibres sur un porte-objet; on additionne d'une goutte de potasse à 20 p. 100, et l'on chauffe très peu; on recouvre d'une lame de verre et l'on observe au microscope.

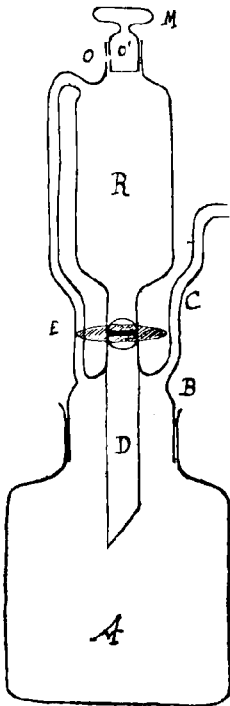
Nouveau dispositif d'uréomètre automatique,

Par M. M -EMM. POZZI-ESCOR,

Professeur à l'École nationale d'agriculture et de médecine vétérinaire
du Pérou.

L'un des inconvénients des uréomètres actuels réside dans la nécessité de mesurer chaque fois le volume d'hypobromite nécessaire à la réaction. L'emploi de mon flacon gazométrique comme uréomètre permet d'éviter dans une très large mesure cet inconvénient.

L'appareil se compose essentiellement d'un récipient à réaction A, cylindrique, de capacité variable, à fond plat et en verre soufflé ; la partie supérieure de ce vase à réaction porte un large goulot à l'émeri, sur lequel s'ajuste un bouchon B ; ce bouchon est en verre soufflé et s'ajuste parfaitement, grâce à un fin rodage, sur le vase à réaction A ; il porte trois tubes C, D et E ; le tube C est un tube de dégagement, muni soit d'un robinet, soit d'une simple pince à vis ; le tube D relie le bouchon à un petit réservoir cylindrique R, fixé au-dessus du bouchon ; ce tube est muni d'un robinet, et son extrémité est taillée en bec de flûte, afin de faciliter l'écoulement des liquides ; le tube E sert à mettre en communication le vase à réaction avec le récipient R, pour en égaliser la pression ; il a pour objet de permettre au liquide du récipient R de passer en A, sans qu'il y ait variation de pression dans ce récipient.



Le récipient R a une capacité de 20 à 30 cc. ; il est fermé, à la partie supérieure, par un bouchon creux rodé M, qui porte une ouverture O' pouvant être

amenée en face d'une ouverture O dans la paroi du rodage du récipient. Ce dispositif joue le rôle d'égalisateur de pression. Quant au récipient à réaction A, on lui donne ordinairement les dimensions de 30 à 60 cc. Tout l'appareil est en verre soufflé, léger, et peut être pesé sur une balance de précision. L mesure de 120 à 150 millim. de hauteur.

Usage de l'appareil. --- Pour effectuer un dosage d'urée avec cet appareil, on introduit 1 ou 2cc. d'urine dans le récipient A, et l'on met un excès d'hypobromite en R; on ferme le récipient avec le bouchon B; on met en connexion le tube C avec une éprouvette à gaz disposée sur la cuve à eau, et l'on fait tourner le bouchon M de manière à mettre vis-à-vis les deux ouvertures O et O', puis on referme; on ouvre alors le robinet D, et on laisse couler la quantité voulue d'hypobromite sur l'urine. Le gaz se dégage et se rend sur la cuve à eau, où on le mesure en faisant les corrections et les déductions d'usage.

On peut, avec la quantité d'hypobromite contenue dans le récipient R, effectuer une série de dosages; d'autre part, le lavage du flacon à réaction est excessivement facile. Cet appareil peut aussi servir à effectuer des dosages d'ammoniaque, de carbonates, d'eau oxygénée, de perborates, de percarbonates, de persulfates et même du cuivre par l'hydrazine (1).

Recherche de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique dans les boissons fermentées et les laits,

Par M. LUCIEN ROBIN.

Le mode opératoire que j'ai indiqué pour caractériser l'acide benzoïque qui se trouve dans les matières grasses et qui consiste à le transformer en acide métadinitrobenzoïque, puis en acide ammonium-métadiamidobenzoïque (2), peut s'appliquer aussi au vin, au cidre, à la bière et au lait.

Il est facile d'effectuer, en même temps que cette recherche, celle de l'acide salicylique.

Recherche dans les vins, cidres, bières. — 50 à 60 cc. du liquide à examiner sont additionnés d'un peu de perchlorure de fer et d'HCl ou de SO_4H^2 , puis agités avec 40 à 50 cc. d'éther, comme s'il s'agissait de séparer l'acide salicylique seulement; après avoir lavé deux fois l'éther, on en prélève à peu près la moitié, destinée à la recherche de l'acide salicylique; l'autre portion est agitée avec 25 cc. de solution alcoolique de bicarbonate de soude; la solution alcaline est recueillie dans une capsule et évaporée au bain-marie; on traite le résidu comme nous l'avons indiqué pour déceler l'acide benzoïque (*loco citato*).

Recherche dans le lait. — On opère sur le lait après l'avoir

(1) Il est évident qu'il ne s'agit ici que du dosage clinique et approximatif de l'urée.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 431.

déarrassé de la caséine et de la crème de la façon suivante : on introduit, dans un gobelet de verre, 10 cc. d'une solution de SO_4H^2 à 5 p. 100 et 20 cc. d'alcool à 95°; on fait tomber dans ce mélange, en un mince filet, 50 cc. de lait, en prenant le soin d'agiter le gobelet pendant l'affusion du lait; après 4 à 5 minutes de repos, on jette sur un filtre à plis assez grand pour contenir la totalité du lait coagulé. Si les premières parties filtrées sont louches, on les repasse sur le filtre; il faut de 15 à 20 minutes pour que la filtration soit complète; le filtratum est alors placé dans une boule à décantation, avec 50 cc. d'éther, et l'on mélange intimement, en retournant plusieurs fois la boule sur elle-même.

Afin d'éviter l'émulsion qui a toujours tendance à se produire, malgré la séparation préalable de la matière caséuse, il est bon que la boule à décanter soit complètement remplie; pour cela, on ajoute au besoin de l'eau distillée; on décante la partie aqueuse après quelques minutes de repos; on lave deux fois l'éther avec de l'eau légèrement alcoolisée, après quoi l'on sépare en deux parties, dont l'une est utilisée pour la recherche de l'acide salicylique, tandis que l'autre sert à rechercher l'acide benzoïque, ainsi qu'il est dit plus haut.

Il est possible, dans ces conditions, de retrouver 1 milligramme d'acide benzoïque.

(Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris).

Appareil pour la détermination de la matière grasse du lait selon Gottlieb-Röse (1)

PAR M. E. RIETER,

Directeur du Laboratoire municipal de Zurich.

La méthode Gottlieb-Röse pour la détermination de la matière grasse du lait étant reconnue généralement comme la plus simple et la plus exacte, j'ai construit et adapté un appareil à son usage, qui, par la simplicité de sa manutention, ne laisse rien à désirer.

Les appareils qu'on a utilisés jusqu'à présent consistent en

(1) Etant donnée la vogue dont jouit à juste titre la méthode Gottlieb-Röse pour le dosage de la matière grasse du lait, nous croyons rendre service à nos collègues français en leur signalant un appareil qui a été imaginé par un chimiste suisse, M. Rieter, et dont la description a paru dans le *Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1906, n° 12. Nous donnons ici la traduction intégrale de cet article.

Genève, Laboratoire cantonal
Dr Pierre Balavoine.

tubes gradués, qui mesurent la quantité totale de solution éthérée de graisse et dont on prélève une certaine partie, soit au moyen d'une pipette, soit au moyen d'un mécanisme à siphon. Ce dernier, le plus récent, imaginé par Armin Röhrig (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1903, IX), porte latéralement un robinet, au moyen duquel on soutire la solution éthérée.

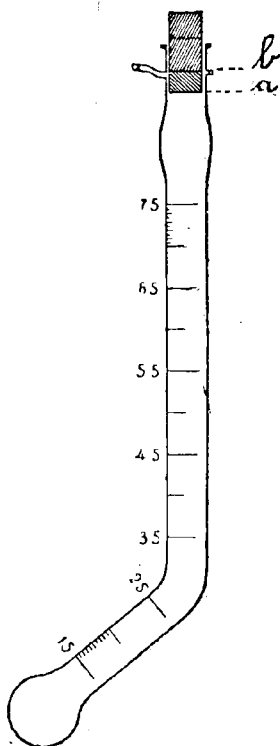
Les inconvénients de ces deux sortes de dispositif ont déjà été souvent exposés. J'ai constaté, par expérience, qu'il est difficile de se servir d'un robinet de verre rodé pour contenir l'éther, lorsque, comme c'est le cas ici, on ne peut pas graisser les surfaces rodées. Pour obtenir une fermeture étanche, on doit serrer fortement le bouchon et le robinet. Il se produit ainsi une usure rapide et souvent même, au moment où l'on veut ouvrir l'appareil, le bouchon ou le robinet ne peuvent plus être tournés par suite d'un serrage trop fort.

J'ai évité dans mon appareil toute fermeture de verre rodé. La fermeture s'obtient par un bouchon de liège bien serré, compact

et cylindrique. Il pourrait être remplacé par un bouchon de verre rodé, sur lequel seraient taillées deux rigoles de chaque côté de la moitié inférieure, et qu'on n'aurait qu'à tourner pour ouvrir ou fermer, comme dans les flacons compte-gouttes.

Pour les raisons exposées plus haut, j'ai cependant renoncé à cette modification, et je préfère un bouchon de liège. A l'usage, celui-ci s'est très bien comporté. En passant, je ferai remarquer que le prix de l'appareil est, de cette manière, notablement abaissé.

Une détermination de matière grasse de lait se fait de la manière suivante : on mesure 10 cc. de lait dans l'appareil ; on ajoute 2 cc. d'ammoniaque ordinaire, et l'on agite pendant 1 ou 2 minutes ; on ajoute environ 10 cc. d'alcool ordinaire, et l'on



agite encore une fois ; on ajoute environ 25 cc. d'éther ; on ferme avec le bouchon de liège en l'enfonçant jusqu'en A, plus bas que les deux ouvertures latérales du tube, et l'on mélange en agitant ; après un moment de repos, on retire le bouchon, et l'on ajoute 25cc.3 d'éther de pétrole (point d'ébullition : 30-50°) ; on ferme de la même façon, et l'on agite ; la séparation de la solution éthérée de matière grasse d'avec la solution aqueuse se fait très rapidement ; l'appareil est placé d'aplomb, de façon que la partie supérieure soit verticale ; une demi-heure après, on peut décanter facilement une partie aliquote de la solution éthérée dans un petit ballon ou dans un bechertaré ; l'appareil est courbé de telle sorte que la ligne de séparation des deux liquides se trouve dans la moitié inférieure du tube ; pour la lecture du point de séparation, on penche le tube jusqu'à ce que cette moitié inférieure soit verticale et que la ligne de séparation soit horizontale ; on remet le tube en place, de façon que la partie supérieure redevienne verticale, et on lit au ménisque supérieur horizontal. La lecture de ces deux points donne la quantité totale de solution éthérée de graisse. Le bouchon est alors retiré, de façon que les deux ouvertures latérales soient libres ; il est alors dans la position B. En penchant lentement le tube, on fait couler la solution éthérée par le petit tube de sortie ; on peut verser ainsi 40 cc. de solution. Naturellement, le ménisque supérieur de la couche éthérée doit rester encore au-dessus de la courbure du tube. On lit ce point, et l'on en déduit la quantité d'éther prélevée. Pendant cette opération, la partie aqueuse de la solution reste en repos dans la partie inférieure de l'appareil.

La solution éthérée est évaporée ; la matière grasse est séchée pendant 1 heure dans l'étuve à vapeur, puis pesée. On calcule le poids de matière grasse p, 100. Le résultat doit être divisé par le poids spécifique du lait.

J'ai exécuté avec cet appareil un grand nombre de déterminations, et j'en ai constaté l'exactitude. Je donne ci-dessous quelques résultats d'analyses de comparaison obtenus avec mon appareil, avec l'appareil Röhrig et avec la méthode acide-butyrométrique, qui montrent leur concordance :

Méthode acide-butyrométrique	Appareil Röhrig	Appareil Rieter
3,05 p. 100	3,09 p. 100	3,09 p. 100
2,65 —	2,62 —	2,65 —
2,95 —	2,86 —	2,89 —
3,90 —	3,88 —	3,84 —
3,50 —	3,53 —	3,49 —

L'appareil peut être employé pour tous les produits lactés, pour lesquels la méthode Gottlieb-Röse est applicable (1).

Dosage des combinaisons phosphorées dans les céréales.

Par M. P. CARLES.

Lorsqu'on veut doser en bloc les combinaisons phosphorées des céréales, telles que farines, remoulages, sons, l'idée qui vient d'abord à l'esprit, pour ces derniers surtout, c'est de les incinérer dans un léger courant d'air, de reprendre les cendres par l'eau additionnée d' Az^3OH et de doser l'acide phosphorique. Pour procéder à ce dosage, nous avons précipité dans la solution l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et nous avons déterminé ses proportions volumétriquement par l'urane.

Mais en procédant plusieurs fois de suite de cette manière, nous avons été choqué de l'inégalité des résultats obtenus, et, lorsque nous en avons cherché les causes, nous avons trouvé qu'elles résidaient surtout dans le degré de calcination. En effet, plus on usait du feu comme durée et intensité, plus la solution nitrique des cendres précipitait en blanc par les sels d'argent, ce qui montrait bien que l'acide phosphorique avait été atteint dans sa constitution et échappait alors à la précipitation magnésienne; on constatait, au contraire, que ces phosphates rentraient dans la normale après une demi-heure d'ébullition avec de l'eau additionnée d' AzHO^3 .

On abrège l'opération, et l'on dissipe tout aléa, en agissant de la manière suivante : la farine ou le son, après leur mélange avec leur poids de nitre et le dixième de leur poids de bicarbonate de soude, sont projetés par fraction dans une capsule de platine chauffée au rouge sombre; lorsque la déflagration est terminée, on laisse refroidir; on mélange par trituration et l'on chauffe de nouveau; en agitant de loin en loin, l'incinération marche vite; au moment propice, on reprend par AzHO^3 dilué, et le charbon resté sur le filtre est rapidement consumé. Tout ce qui est soluble dans AzOH^3 dilué est réuni et porté à l'ébullition pendant une demi-heure en présence d'un léger excès d' AzHO^3 . Il ne reste plus qu'à faire un volume fixe et à doser par la magnésie et l'urane comme d'usage.

Puisqu'on n'a eu besoin à aucun moment d'exagérer le feu,

(1) Il est construit par M. J. C. Cramer, souffleur de verre à Zurich.

tout le phosphore a bien revêtu la forme de phosphate normal. Du reste, la présence de l'alcali au début et l'influence prolongée de l'acide à la fin étaient susceptibles de ramener en cet état les parties que la nature n'y avait pas mise ou que l'opération en avait écartées. Dès ce moment, en effet, les résultats sont devenus constants.

Sur la coloration de certains vins blancs.

Par M. TAUCHON,

Chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris

La valeur commerciale des vins blancs étant supérieure à celle des vins rouges, on conçoit qu'il y ait intérêt pour les fraudeurs à préparer des vins blancs par la décoloration des vins rouges. Cette pratique a été signalée depuis quelque temps déjà par divers auteurs.

Les différents procédés employés pour cette décoloration laissent souvent au vin une faible couleur rosée, qui est corrigée par l'addition d'une petite quantité d'un vert soluble, formant ainsi la couleur complémentaire.

Les verts les plus ordinairement employés sont : le vert alcalin, le vert Helvetia, le vert malachite, le vert brillant et le vert de méthyle.

Leur présence est facilement décelée en maintenant pendant quelque temps dans le liquide à l'ébullition une floche de coton nitré ; ce dernier prend alors une teinte verte caractéristique.

Au Laboratoire municipal, nous faisons cet essai sur tous les vins blancs, en introduisant tout simplement le coton nitré dans le ballon servant au dosage de l'alcool par distillation.

(Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris)

Méthodes adoptées par la Société suisse des chimistes analystes pour l'analyse des produits cupriques et soufrés destinés à combattre les maladies de la vigne. — L'emploi considérable des préparations cupriques et soufrées pour combattre les maladies des plantes cultivées, tout spécialement de la vigne, rend nécessaire leur contrôle, tel qu'il se pratique pour les engrais commerciaux et les fourrages concentrés. Il est donc utile de convenir de méthodes analytiques, d'après lesquelles on puisse déterminer la valeur relative de ces produits.

I. — PRODUITS SIMPLES.

a). *Sulfate de cuivre.* — L'analyse du sulfate de cuivre consiste, en général, dans le dosage du cuivre. 10 gr. du sel pulvérisé sont

dissous dans l'eau après addition de quelques gouttes de SO_3H^2 ; on amène le volume à 500 cc., et l'on filtre ; dans 50 cc. de la solution (1 gr. de substance), on détermine le cuivre sous forme de sulfure ou sous forme de métal, par voie électrolytique ; dans ce dernier cas, il est préférable d'employer AzO^3H comme dissolvant.

Le sulfate de cuivre du commerce doit contenir au minimum 95 p. 100 de sulfate pur cristallisé ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

b) *Acétate de cuivre (verdet)* — On distingue deux sortes de produits : l'acétate de cuivre raffiné (verdet neutre) et les acétates basiques (verdets basiques). Pour les deux séries, on doit déterminer la teneur en cuivre et celle en acide acétique.

Dosage du cuivre. — On procède de la même manière que pour le sulfate de cuivre.

Dosage de l'acide acétique. — Celui-ci se fait comme pour le vin, d'après la méthode de Landmann : 1 gr. de substance est introduit dans un ballon de 300 cc., avec 25 cc. d'eau et 10 cc. d'acide phosphorique sirupeux ; on distille sur une petite flamme, avec un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide acétique. D'après les recherches de M. Jeanprêtre, ce résultat est atteint (avec une distillation bien conduite) lorsqu'on a recueilli 200 cc. de liquide, à condition d'insérer entre le ballon à distillation et le réfrigérant un tube dont l'ampoule n'ait pas une capacité supérieure à 30 cc.

Le verdet neutre doit contenir un minimum de 31 p. 100 de cuivre pur, correspondant à 98 p. 100 d'acétate neutre cristallisé ($\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 + \text{H}_2\text{O}$) et être entièrement soluble dans l'eau.

La composition des verdets basiques étant variable, la teneur en cuivre pur sera garantie à l'exclusion de tous autres sels de cuivre ; ils doivent être finement pulvérisés et donner, par délayage dans l'eau, une bouillie légère.

c) *Soufres.* — Les principales sortes de soufre du commerce sont le soufre sublimé (fleur) et le soufre pulvérisé (trituré, ventilé).

L'analyse du soufre doit porter sur la détermination de la pureté et celle de la finesse.

Détermination de la pureté. — 5 gr. de soufre sont calcinés dans une capsule en platine, à température modérée, jusqu'à poids constant ; le résidu (matière minérale) est pesé. Comme le soufre n'est généralement pas falsifié avec des substances organiques, le résidu de la calcination indique les impuretés (minérales) du soufre.

Détermination de la finesse. — Celle-ci se fait, faute de méthodes plus précises, d'après la méthode de Chancel, en observant les conditions suivantes :

1° On emploie de l'éther pur et anhydre (distillé sur du sodium) ;

2° Les appareils doivent avoir les dimensions indiquées par Portele :

Teneur jusqu'au trait 100, à température 17°5	= 25 cc.
Longueur du tube jusqu'au trait 100	= 175 mm.
Longueur du tube du trait 10 au trait 100	= 154 mm.
Diamètre intérieur	= 12 mm. 68

3° Les déterminations sont faites à la température de 17°5 (méthodes adoptées par l'Association des stations agronomiques allemandes, Kassel, 1903, Landw. Versuchsstationen, volume LX, page 256).

Pratique de la méthode Chancel :

5 gr. de l'échantillon, tamisé au tamis de 2 millim., sont introduits dans le tube, au moyen d'une baguette de verre et d'un petit pinceau, qu'on lave avec un peu d'éther ; l'appareil est rempli jusqu'au trait 100, après que l'air est expulsé, bouché, puis plongé pendant quelques instants dans l'eau à 17°5 ; le contenu est ensuite agité fortement pendant une minute, dans le sens de la longueur du tube, celui-ci étant entouré d'un drap de laine ; le sulforimètre est placé de suite verticalement, en se servant d'un support et en évitant toute secousse ; on lit le volume occupé par le soufre dès que celui-ci cesse de se tasser. L'opération est répétée dix fois, et l'on prend la moyenne des lectures, comme degré sulforimétrique Chancel.

Conditions que doit remplir un soufre de bonne qualité. — 1° Les soufres contenant plus de 2 p. 1000 de matières minérales doivent être considérés comme impurs ;

2° La finesse, exprimée en degré Chancel, doit être au minimum :

Soufre sublimé	40°
» trituré	60°
» ventilé	70°

3° Au microscope, les particules du soufre trituré et du soufre ventilé apparaissent anguleuses, avec des arêtes vives ; celles du soufre sublimé paraissent arrondies et souvent agglomérées. A la lumière polarisée, les premières sont transparentes, les dernières opaques.

Le soufre trituré pur est complètement soluble dans le sulfure de carbone ; le soufre sublimé ne l'est qu'en partie. La méthode suivante, proposée par M. C. Duserre, permet de déterminer approximativement la proportion de chacune de ces deux sortes dans les soufres mélangés :

5 gr. du soufre à examiner sont introduits dans le sulforimètre Chancel, qu'on remplit de sulfure de carbone pur jusqu'au trait 100 ; après avoir agité deux ou trois fois, comme il est indiqué plus haut, et après avoir laissé déposer, on lit le volume du soufre non dissous. Le soufre trituré ne laisse, s'il est pur,

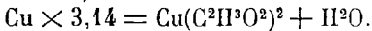
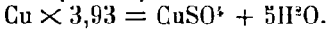
aucun résidu ; le soufre sublimé forme un dépôt de soufre amorphe, dont le volume est de 24° à 40° Chancel, avec une moyenne de 33°. Pour les mélanges de soufre sublimé et de soufre trituré, le volume de soufre insoluble est de 8° à 21° Chancel, avec une moyenne de 13°.

II. — PRODUITS MÉLANGÉS.

Les préparations spéciales sont généralement composées de sulfate de cuivre, parfois d'acétate, avec du soufre, de la chaux, du carbonate de soude, du talc, du kaolin, du sucre, du savon, parfois une matière colorante, pulvérisés et mélangés intimement.

Dosage du cuivre. — 10 gr. de substance, placés dans un ballon de 500 cc., sont additionnés d'eau et de la quantité d'HCl nécessaire pour dissoudre le sel de cuivre, la chaux, etc.

Après ébullition et refroidissement, on complète au volume ; on filtre et l'on dose le cuivre d'après l'une des méthodes indiquées plus haut. Si le dosage a lieu par voie électrolytique, on emploie, pour la dissolution, AzO^3H . Si le cuivre se trouve en partie à l'état de sulfate, en partie à l'état d'acétate, on détermine, en outre, la teneur en acides sulfurique et acétique (ce dernier comme pour le verdet, par la méthode de Landmann, avec 2 à 5 gr. de substance). La teneur est indiquée soit sous forme de cuivre métal, soit sous forme de sulfate ($CuSO^45H^2O$), ou d'acétate $Cu(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$.



Dosage du soufre. — Si le soufre est du soufre trituré et que le mélange ne renferme pas d'autres substances solubles dans le sulfure de carbone, on procède exactement comme pour le dosage de la matière grasse dans les fourrages, en se servant du sulfure de carbone comme dissolvant. Lorsque le produit renferme du soufre sublimé, cette méthode n'est pas applicable, à cause de la proportion de soufre amorphe insoluble dans le sulfure. Dans ce cas, la méthode suivante, expérimentée par M. C. Dusserre, permet d'arriver au but, si, comme c'est très généralement le cas, la substance ne contient pas de matières organiques ou volatiles insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther :

10 gr. de la poudre, introduits dans un verre, sont additionnés d'un peu d'eau et d'HCl étendu, ajouté peu à peu, dans le but de dissoudre les sels de cuivre, la soude, la chaux, etc. ; on filtre ensuite à travers un tampon d'amiante calcinée, introduit dans un entonnoir ou un creuset de Gooch ; on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée froide, avec de l'alcool et un peu d'éther ; on élimine de cette façon les sels de cuivre, de soude, de chaux, la résine, le savon, etc. Le résidu sur le filtre d'amiante se compose

uniquement du soufre avec les matières minérales (talc, kaolin, etc.) ; on introduit le tout dans une capsule en platine ; on sèche à l'étuve à eau bouillante, et l'on pèse : on calcine ensuite, et l'on pèse à nouveau. La différence de poids correspond à la teneur en soufre.

Détermination des autres composants. — Celle-ci a lieu d'après les méthodes ordinaires de la chimie analytique.

Recherches spéciales. — Pour se rendre un compte exact de la valeur des remèdes destinés à être répandus sur la vigne à l'état de poudre sèche ou délayée dans l'eau, il faut rechercher, outre leur teneur en matières actives (sels de cuivre, soufre), s'ils se laissent facilement répandre au soufflet et s'ils donnent, mélangés à l'eau, une bouillie convenable. On tiendra surtout compte des points suivants :

1° Les composants de la poudre doivent être finement pulvérisés et ne pas former de grumeaux ;

2° En délayant la poudre dans l'eau, selon les indications du vendeur (on prépare dans ce but un litre de bouillie), il doit se former immédiatement un précipité homogène et volumineux, qui reste en suspension dans le liquide pendant vingt-quatre heures au moins, sans subir d'altération sensible. Lorsque, durant cet intervalle, le précipité s'est aggloméré et a pris un aspect grenu, on déclare le remède impropre à l'usage, à cause de sa mauvaise répartition et de son peu d'adhérence sur les feuilles de la vigne ;

3° On déclarera également impropre à l'emploi les produits à base de sulfate de cuivre dont les bouillies, préparées selon les indications du fabricant, renferment par hectolitre plus de 200 gr. de sulfate de cuivre cristallisé à l'état libre, cela à cause des dangers de brûlures sur les organes de la vigne.

Les membres de la Commission :

C. DUSSEY, Lausanne ; V. KELHOFER, Wädenswil ;

J. JEANPRÊTRE, Auvernier.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle méthode d'attaque des ferro-alliages et en particulier des ferrosiliciums. — M. P. NICOLAR-DOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 19 octobre 1908).

— La nécessité où l'on se trouve, pour attaquer les ferrosiliciums, de les porphyriser et de les maintenir pendant longtemps au contact d'un mélange de sels alcalins en fusion, rend leur analyse fort ennuyeuse. Il n'est pas rare non plus de voir les creusets

de platine se désagréger promptement tant sous l'action des sels alcalins que sous celle du silicium. Enfin, il serait avantageux de pouvoir effectuer les analyses de manières différentes.

Après avoir vainement essayé de tous les agents d'attaque, l'auteur a dû renoncer à l'action du chlore sur l'alliage porté au rouge, parce qu'il est impossible, dans le cas du ferrosilicium, d'arrêter tout le chlorure de silicium ; mais, à l'aide d'un réactif fort employé dans l'industrie du caoutchouc, le chlorure de soufre industriel, il a pu attaquer très facilement les ferro-alliages les plus réfractaires à l'action des réactifs.

Si, en effet, on chauffe du ferrosilicium pulvérisé, même très grossièrement, avec du chlorure de soufre, on voit des bulles gazeuses se dégager vers 70° en très grande abondance ; l'attaque s'accélère bientôt, et, en 3 minutes, elle est totale ; à 100°, elle est violente, mais des fumées blanches se dégagent en abondance, indiquant le départ du silicium à l'état de chlorure. Avec les ferrochromes, l'attaque est beaucoup plus difficile ; elle ne se produit qu'au-dessus de 120° ; pour les ferrotitanes, elle commence à 70°.

Au point de vue analytique, il suffit, pour recueillir tous les chlorures peu volatils, de munir l'appareil (un gros tube à essai) d'un bouchon traversé par un réfrigérant à reflux ; mais il n'en est plus de même avec les ferrotitanes, ni surtout avec les ferrosiliciums. La valeur de ces alliages étant établie d'après leur teneur en silicium ou en titane, il est nécessaire de peser la silice ou l'acide titanique. Les essais antérieurs de l'auteur sur l'attaque des alliages au rouge par le chlore ont prouvé qu'il ne fallait pas songer à absorber le chlorure de silicium. Il aurait été nécessaire, en effet, d'employer beaucoup de chlorure de soufre, dont l'odeur est fort désagréable. A l'aide du mode opératoire suivant, il est possible d'attaquer les ferrosiliciums, même à très forte teneur, avec un poids de chlorure de soufre à peine supérieur à trois fois leur poids, dans un appareil en verre de 250 cc. entièrement clos.

Mode opératoire. — Dans un ballon à fond rond de 250 cc., bien sec, on introduit 0gr.5 de ferrosilicium grossièrement pulvérisé ; le ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc (paraffiné ou non) traversé par un tube en verre muni d'un robinet ; la partie inférieure du tube dépasse de quelques millimètres le bouchon et est terminée en sifflet pour assurer l'écoulement complet du chlorure de soufre ; au-dessus du robinet, le tube est formé de deux cylindres de diamètre différent ; la partie la plus étroite, d'une contenance de 4 cc., est graduée par demi-cc. ; la partie la plus large a un diamètre et une hauteur suffisants pour introduire facilement un bouchon.

Lorsque l'appareil est ainsi monté, on y fait le vide jusqu'à 20 centim. de mercure, et l'on ferme le robinet ; on verse 2 cc

de chlorure de soufre, qu'on introduit avec précaution sans laisser rentrer d'air ; l'excès de chlorure de soufre est enlevé ; on chauffe, et, dès que l'attaque commence, on cesse de chauffer ; après refroidissement, le chlorure de soufre qui n'a pas réagi se condense et, en plongeant la partie inférieure du ballon dans l'eau froide, on rend le contact plus intime ; en chauffant une seconde fois, l'attaque est terminée ; dès que l'appareil est refroidi, on introduit quelques gouttes d'eau ammoniacale, d'abord avec précaution, car la réaction est très vive lorsqu'il reste du chlorure de soufre, puis en assez grande quantité ; on continue ensuite à remplir le ballon avec de l'eau pure, au fur et à mesure qu'il se refroidit.

Lorsque l'opération a été bien conduite, le ballon est presque totalement rempli et pas une seule trace de chlorure de silicium n'a pu s'échapper. En retournant le ballon, le robinet étant toujours fermé, on assure la décomposition totale du chlorure de silicium.

Il est curieux de voir ces alliages si réfractaires s'attaquer ainsi en moins d'un quart d'heure et de trouver enfermés en vase clos tous les produits de l'attaque. Le lavage des divers éléments est exécuté suivant les méthodes ordinaires. Toute la silice se détache aisément à l'aide d'un agitateur garni de caoutchouc, après lavage avec quelques gouttes d'ammoniaque.

Séparation de l'acide tungstique et de la silice. —

M. P. NICOLARDOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 2 novembre 1908). — Les anciennes méthodes de séparation de la silice et de l'acide tungstique (fusion avec SO_4KH ou traitement par HF) ne fournissent que des résultats approximatifs, surtout lorsque la teneur en silice est faible. Seule, l'action du gaz chlorhydrique sec sur le mélange fortement chauffé, indiquée d'abord par Périllon et retrouvée par MM. Friedheim, Henderson et Pinagel (1), permet de séparer intégralement l'acide tungstique de la silice. Mais l'opération est laborieuse, car il est nécessaire de chauffer pendant longtemps et à haute température.

Tout récemment, M. Bourion (2) a montré qu'un mélange gazeux de chlore et de chlorure de soufre produit, dans certaines conditions, des oxychlorures de tungstène sans attaquer la silice, combinée ou mélangée à l'acide tungstique. Cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser deux corps désagréables à manier ; en outre, elle paraît délicate, puisque MM. Matignon et Bourion (3) ont établi antérieurement que le même mélange

(1) *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. XLV, 1905, p. 376.

(2) *Comptes rendus*, 1908, p. 1102.

(3) *Comptes rendus*, 1904, p. 632.

transforme facilement la silice en chlorure de silicium. Le procédé élégant de M. Defacqz, qui consiste à réduire d'abord le mélange d'acide tungstique et de silice par l'hydrogène, puis à le traiter par le chlore, est très long.

La séparation de l'acide tungstique et de la silice peut être réalisée plus simplement à l'aide des vapeurs de tétrachlorure de carbone dont Demarçay (1) a signalé le premier l'importance comme agent chlorurant. Les résultats obtenus par ce savant n'ont pas tous été confirmés : il résulte toutefois de ses essais et de ceux de Quantin (2) que, si la silice pure est faiblement attaquée, elle l'est beaucoup plus en présence de certains oxydes tels que l'alumine. Aucun détail sur leur mode opératoire n'a été publié.

L'auteur a constaté que la silice n'est pas attaquée lorsqu'on la traite par un mélange d'air imparfaitement desséché et de vapeurs de tétrachlorure de carbone, et qu'elle ne l'est pas davantage, même quand elle est combinée à l'acide tungstique. La présence de l'air, et surtout de traces d'eau, empêchent sans doute la formation du chlorure de silicium. Les résultats obtenus sont identiques à ceux fournis par le gaz chlorhydrique sec. Mais il n'est pas possible de dépasser 430°, parce que le tétrachlorure se décompose vers 440° et qu'il se forme un abondant dépôt de charbon. Au-dessous de cette température, l'attaque est très lente ; elle commence vers 400°, et l'on ne peut pas accélérer l'attaque en ajoutant au tétrachlorure soit du sulfure de carbone, soit même du chlorure de soufre. Avec le chloroforme, au contraire, il est possible d'atteindre 500° sans dépôt de charbon, et, à cette température, l'action de ce réactif sur l'acide tungstique est très énergique ; la silice n'est pas attaquée. Le chloroforme fournit un mélange de chlore et de gaz chlorhydrique qui paraît être plus actif que le chlore seul. Dans un essai exécuté aux environs de 440°, pendant le même intervalle de temps (2 heures), avec le même poids de réactif, les quantités d'acide tungstique entraînées ont été :

	CCl ⁴ seul	CCl ⁴ avec air	CHCl ³ seul	CHCl ³ avec air
WO ³	0gr.003	0gr.130	0gr.004	0gr.150

A 500°, on peut transformer dans le même temps près de 1gr. d'acide tungstique en oxychlorures, au moyen des vapeurs de chloroforme. A l'aide d'un réfrigérant, on condense les vapeurs de chloroforme qui n'ont pas réagi, de sorte que ce procédé est économique pour obtenir industriellement de l'acide tungstique sans silice. Il convient, par suite, de modifier le mode opératoire

(1) *Comptes rendus*, 1887, p. 411.

(2) *Comptes rendus*, 1887, p. 223 ; 1888, p. 1074.

indiqué précédemment (1) pour l'analyse du wolfram et de le remplacer par le suivant, qui élimine une cause d'erreur due à la formation de sulfure d'argent aux dépens du creuset et qui évite de préparer le sulfotungstate.

Mode opératoire. — Fondre avec de la soude dans un creuset de platine chauffé sur une lampe à alcool ; oxyder la solution alcaline avec le brome, après filtration et lavage ; neutraliser avec HCl et filtrer après avoir chauffé pour recueillir les oxydes (Al^2O^3 , Fe^2O^3 , SiO^2 , etc.) qui ont pu se précipiter ; acidifier légèrement pour doser le soufre au moyen du chlorure de baryum, en refondant le précipité obtenu pour obtenir du sulfate de baryte pur ; traiter la liqueur par H^2S et, après filtration, concentrer ; dès que toute odeur a disparu, ajouter AzO^3H en excès ; évaporer à siccité et maintenir à 120° ; filtrer et traiter le mélange d'acide tungstique et de silice (calciné et pesé) par les vapeurs de chloroforme mélangées d'air à 500° . Les autres éléments sont dosés suivant la méthode indiquée par l'auteur.

Dosage volumétrique de l'acide sulfureux dans les vins. — MM. BLAREZ et CHELLE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1908). — Le procédé le plus rapide pour doser SO^2 libre et total dans les vins est le procédé Ripper, qui consiste à oxyder SO^2 à froid, à l'aide d'une solution d'iode, en présence de l'empois d'amidon ; la fin de la réaction est indiquée par la coloration bleue qui se produit.

Pour SO^2 total, qui comprend, avec l'acide libre, celui qui est combiné aux principes aldéhydiques du vin, on traite le liquide à analyser par un alcali caustique, qui décompose la combinaison aldéhydique ; on acidule ensuite par SO^2H^2 , et l'on dose volumétriquement SO^2 au moyen de l'iode comme dans le cas de SO^2 libre.

Ce procédé n'est pas très exact ; si les quantités de SO^2 sont voisines de la quantité tolérée (0gr.350 par litre), on a recours à la méthode de Haas, qui est adoptée par les laboratoires officiels et qui consiste à déplacer par distillation dans CO^2 tout SO^2 du vin, à recueillir le distillatum dans une solution iodée, qui transforme SO^2 en SO^2H^2 , et à doser ce dernier acide à l'état de sulfate de baryum. Du poids du sulfate de baryum obtenu, on déduit celui de SO^2 total contenu dans le vin.

Les résultats fournis par le procédé Ripper sont généralement plus élevés que ceux donnés par la méthode Haas ; l'inconvénient de cette dernière est d'être minutieuse, comme toutes les méthodes pondérales, et d'exiger un temps très long. MM. Blarez et Chelle en proposent une autre, consistant à séparer SO^2 au

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 839.

moyen du vide; on retrouve tout SO^2 dans le distillatum, si l'on a soin de le maintenir alcalin pendant la durée de distillation et si l'on opère sous pression réduite. Rien n'est alors plus facile que de faire le dosage volumétrique de SO^2 par l'iode, puis le dosage pondéral après son oxydation par l'iode et sa transformation en sulfate de baryum.

Mode opératoire. — On prend un ballon de 250 cc. environ, qu'on chauffe au bain-marie, après y avoir versé 2 cc. d'acide phosphorique sirupeux; on ajoute de la pierre ponce; on bouche le ballon avec un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dans l'un desquels passe un tube à entonnoir à robinet, l'entonnoir étant d'une contenance de 50 cc. au minimum; dans l'autre trou passe un tube de dégagement recourbé, dont la partie inclinée est entourée d'un réfrigérant en verre dans lequel circule un courant d'eau froide; l'extrémité de ce tube pénètre dans un autre ballon portant deux tubulures, lequel est bouché avec un bouchon de caoutchouc traversé par le tube; l'autre tubulure de ce ballon est également bouchée par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube en verre communiquant avec une machine à faire le vide; ce ballon à deux tubulures contient 20 cc. de soude à 40 p. 1.000; on fait le vide dans l'appareil, de façon à réduire la pression à 2 ou 3 centim. de mercure, et l'on ferme le robinet; on introduit dans le ballon contenant l'acide phosphorique, à l'aide de l'entonnoir, 50 cc. du vin dans lequel on désire doser SO^2 ; on lave l'entonnoir avec quelques cc. d'eau distillée, qu'on laisse couler dans le ballon en ouvrant le robinet avec précaution, de manière à éviter la rentrée de l'air; sous l'influence de la chaleur, le vin distille, et l'on pousse la distillation jusqu'à ce qu'il reste dans le ballon un résidu pâteux; SO^2 est entraîné, ainsi que l'alcool, l'eau et les principes volatils du vin, qui se condensent dans le ballon à deux tubulures; la soude contenue dans le ballon absorbe les principes acides et empêche la formation d'acide aldéhyde-sulfureux; on laisse alors pénétrer l'air dans l'appareil en ouvrant le robinet du tube à entonnoir; on détache le ballon à deux tubulures, et l'on procède au dosage de SO^2 ; à cet effet, on ajoute 10 cc. de SO^2H^2 au tiers et un peu d'empois d'amidon, et l'on verse avec une burette une solution N/20 au N/50 d'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

Les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus par la méthode pondérale de Haas.

Pour contrôler cette méthode, MM. Blarez et Chelle ont titré directement SO^2 , au moyen de la solution d'iode N/20, dans une solution de bisulfite de soude; ils ont trouvé que cette dernière contenait 0gr.6144 de SO^2 par litre; après distillation dans le vide, ils ont trouvé 0gr.6112 par litre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse de la molybdénite. — MM. A. GILBERT, P. JAN-NASCH et V. WASOWICZ (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1907, p. 54, par *Rev. métall.*, p. 560). — M. Gilbert grille pendant trois à quatre heures 1 gr. du minerai porphyrisé, placé dans une nacelle de porcelaine au milieu d'un tube à combustion de 60-70 centim. de longueur, légèrement incliné et chauffé en son milieu par deux forts becs Bunsen ; après refroidissement, on verse le contenu dans un grand becherglass contenant AzH^3 , où l'acide molybdique se dissout en deux ou trois heures ; on lave aussi le tube avec AzH^3 et l'on réunit les liquides ; on filtre ; on évapore le filtratum dans une capsule de platine, puis on calcine *au rouge naissant* jusqu'à poids constant ; on reprend par AzH^3 et l'on déduit le résidu du poids trouvé.

Le résidu du grillage primitif peut contenir encore un peu de molybdène ; on le désagrège par le carbonate de soude ; on reprend par l'eau chaude, et, s'il y a du manganèse, par un peu d'alcool ; on filtre ; on détermine qualitativement le molybdène par le ferrocyanure de potassium dans la solution faiblement acide, et on le dose par la méthode de von der Pfortens, en réduisant l'acide molybdique par le zinc en liqueur acide et titrant au permanganate de potasse. On doit réduire par 10 à 15 gr. de zinc, en solution fortement chlorhydrique (75 cc. HCl) pour moins de 50 cc. de solution molybdique. La réduction est rapide ; on fait refroidir ; on étend fortement, et l'on titre. On fait un essai à blanc.

P. T.

Analyse du bioxyde de baryum. — M. A. CHWALA (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 589). — Le procédé Kassner repose sur le titrage du sel double formé par l'action du ferricyanure de potassium $K^6BaFe^2Cy^{12}$ avec la solution de permanganate de potasse. La réaction $BaO^2 + 2K^3FeCy^6 = K^6BaFe^2Cy^{12} + O^2$ n'est pas facile à rendre complète dans les conditions indiquées ; la décomposition du bioxyde de baryum dans une solution trop concentrée de ferricyanure se ralentit très vite et finit même par s'arrêter ; d'autre part, dans les solutions concentrées, elle exige trop de temps. Le chauffage au bain-marie bouillant accélère la réaction, mais encore insuffisamment ; on obtient la plupart du temps des chiffres trop faibles. D'ailleurs, la température de l'ébullition est inapplicable, car il y a, dans ce cas, des réactions secondaires : transformation directe du BaO^2 en oxygène et BaO, décomposition du sel double formé. Les résultats obtenus variaient de 77,5 à 86,6 p. 100 dans le même produit. D'autre

part, le titrage est incertain, car le bioxyde industriel contient souvent du fer comme impureté ; la solution sulfurique du $K^6BaFe^4Cy^{13}$ est colorée en bleu, et le titrage au permanganate de potasse est très incertain.

On a remplacé sans beaucoup de succès le permanganate par une solution de sulfate de cuivre.

En pratique, ce procédé est abandonné.

Quincke (1) a proposé la méthode suivante : détermination volumétrique de l'oxygène dégagé dans la réaction. Si l'on prend les soins voulus pour que la dissolution du bioxyde dans HCl dilué se fasse sans perdre d'oxygène, les résultats de cette méthode sont théoriquement exacts. On y arrive d'ailleurs facilement en se servant, pour faire la dissolution et la réaction, d'un dispositif analogue à celui du calcimètre, pour que le mélange ne se fasse qu'après communication établie avec la burette.

L'auteur indique que, sans ces précautions, la dissolution de BaO^2 dans HCl peut donner des pertes d'oxygène atteignant 0,8 p. 100. Cette cause d'erreur est, d'ailleurs, commune à tous les procédés dans lesquels on met le bioxyde en dissolution avant titrage.

Une des méthodes appliquées au titrage du bioxyde de baryum consiste à dissoudre le bioxyde dans HCl dilué et à titrer par le permanganate de potasse après addition de sulfate de manganèse (2). Mais, comme il est indiqué ci-dessus, on a des pertes d'oxygène favorisées par l'agitation ; les écarts sont toutefois assez minimes.

L'auteur a essayé le titrage en mettant le bioxyde en suspension dans SO^2H^2 dilué et décolorant directement le permanganate ; les résultats sont variables suivant l'état de finesse du produit analysé et l'on peut avoir des écarts considérables.

En pratique, on dissout le bioxyde dans HCl très dilué ; on ajoute SO^2H^2 au 1/6, et l'on titre au permanganate de potasse N/10 ; la perte d'oxygène indiquée ci-dessus donne des résultats un peu plus faibles que la méthode volumétrique ou iodométrique.

Un autre procédé, basé sur la réaction $BaO^2 + 2KI + 4HCl = BaCl^2 + 2KCl + 2H^2O + 2I$, donne, comme on le sait, des résultats variables.

On a essayé, sans résultats satisfaisants, le procédé appliqué aux peroxydes des métaux lourds, consistant à faire agir sur HCl et à absorber le Cl dans l'iodure de potassium.

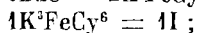
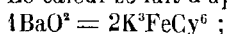
Par contre, on a réussi à établir un procédé exact en appliquant la réaction indiquée par Mohr : ferricyanure de potassium, sulfate de zinc et ioduré de potassium ; 0 gr. 10 de bioxyde

(1) *Zeit. f. analyt. Chemie*, 1892, 28.

(2) *Lön, Chem. Zeit.*, 1906, p. 1275.

sont délayés dans 200 cc. d'eau ; on ajoute 100 à 150 cc. de liqueur titrée de ferricyanure (65gr.9 de K^3FeCy^6 par litre) ; on laisse s'effectuer la réaction au bain-marie, en agitant de temps en temps, puis on porte le bain-marie à l'ébullition ; après 1 à 2 minutes, tout dégagement d'oxygène doit être terminé ; on laisse refroidir ; on ajoute 5 cc. d'HCl ($D = 1,15$), puis une solution saturée de 1gr.3 à 1gr.5 de sulfate de zinc exempt de fer, et enfin 2 à 3 gr. d'iode de potassium cristallisé ; on ferme le flacon, et on laisse le tout pendant 1 heure $1/2$ au bain-marie à 45° ; on neutralise la plus grande partie de l'acide, et l'on ajoute de l'hyposulfite N/10 en excès, après addition d'amidon ; ou bien on alcalinise faiblement avec $NaHCO^3$; on ajoute de la liqueur N/10 d'acide arsénieux en excès ; dans les deux cas, on titre en retour par l'iode N/10.

Le calcul se fait d'après les données suivantes :



$$BaO^2 \text{ p. } 100 = \frac{a - (b \times 0,0329)}{389c}, \text{ dans laquelle } a = \text{le poids}$$

en gr. du ferricyanure de potassium ; b le nombre de cc. de liqueur d'hyposulfite ou d'acide arsénieux ; c le poids de BaO^2 mis en œuvre.

D'après ce qui précède, on voit que seules les méthodes gazométrique ou iodométrique donnent des résultats exacts ; elles se contrôlent mutuellement ; mais, dans la pratique, on préfère se servir du procédé rapide avec HCl et SO^2H^2 .

E. S.

Dosage de l'acide carbonique seul ou en mélange avec d'autres gaz absorbables par les alcalis. —

MM. G. LUNGE et A. RITTENER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 184). On peut avoir à effectuer le dosage de CO^2 dans un mélange gazeux ou dans un produit liquide ou solide. On ramène le problème au cas le plus simple : produit gazeux en remplaçant CO^2 seul ou accompagné de H^2S , de Cl, etc. La solution ou la prise d'essai solide est traitée par HCl dans un petit ballon de 30 cc., relié avec le voluménomètre par un tube capillaire. Les précautions classiques sont prises (ébullition en présence d'aluminium en fil, remplissage total) pour assurer l'expulsion complète des gaz à doser. Dans le cas de présence de Cl, l'aluminium est remplacé par 2 à 3 cc. de peroxyde d'hydrogène à 3 p. 100.

Le voluménomètre est constitué par une burette genre Bunte, qui porte à une extrémité un robinet à trois voies faisant communiquer l'intérieur de la burette avec un tube capillaire coudé ou avec un entonnoir ; l'autre extrémité de la burette est fermée par un robinet simple, avec tube capillaire, relié au

flacon de niveau par un long caoutchouc. La graduation est la suivante : au-dessus du robinet simple existe un espace non gradué ; le reste de la contenance est divisé en 110 cc. et gradué de 10 à 0 et de 0 à 100 ; ce dernier chiffre correspond à la fermeture du robinet à trois voies. Un thermomètre est fixé extérieurement sur la calandre du volumétre. Les manipulations des gaz se font sur l'eau salée saturée.

Dosage de CO² seul. — La prise d'essai, s'il s'agit de doser CO² combiné, ne doit pas fournir un volume de gaz supérieur à 80 cc. ; s'il s'agit d'un mélange gazeux, on en fait la prise avec les précautions usuelles de l'analyse des gaz, le volume étant ramené à 100 cc. sous la pression et à la température ambiantes par le jeu du flacon de niveau ; on prend exactement le volume du gaz brut, et l'on introduit dans l'appareil de la lessive caustique pour faire l'absorption dans les conditions habituelles.

Les lectures se font après un repos de 20 à 25 minutes, afin d'être assuré d'avoir égalisation avec l'extérieur ; on ne tient pas compte de la solubilité de CO² dans l'eau salée, l'erreur qui en résulte étant négligeable.

Les auteurs abandonnent la burette à gaz avec manteau pour circulation d'eau.

Pour le calcul du volume de CO², ramené à 0° et à la pression de 0m.76, on doit tenir compte de ce que, pour les températures ordinaires, la tension d'une solution salée saturée n'est que de 80 p. 100 de celle de l'eau pure. On doit prendre pour densité de CO² 1,52892, moyenne des déterminations de Rayleigh (1,52909) et de Leduc (1,52874), ce qui donne pour poids du litre 1,9765.

Disons de suite que, pour H²S, on doit prendre 1,5378 (densité 1,4895 pour l'air = 1 d'après Leduc) et pour Cl le poids du litre = 3.219 (Treadwell Christie).

Dosage de H²S et de CO² en mélange. — Le mélange gazeux étant recueilli dans la burette, on en fait passer une partie dans un appareil identique ; on a pris soin de déterminer par pesée du mercure les volumes des tubes capillaires coudés des deux burettes pour en tenir compte dans les calculs.

Dans l'une des burettes, on fait le dosage des gaz absorbables par la lessive caustique ; dans l'autre, on fait pénétrer, avant l'introduction du gaz, une quantité suffisante d'iode N 10 ; le déplacement du gaz contenu dans la première a été apprécié par la lecture des volumes avant et après. On connaît également, par la lecture dans le volumétre, la quantité d'iode mise en œuvre ; on agite pour absorber H²S ; on recueille la liqueur d'iode dans une fiole d'Erlenmeyer, et l'on titre en retour par l'hyposulfite de soude pour connaître la quantité d'iode saturé et calculer H²S.

Les auteurs ont constaté que ce procédé est plus exact que celui qui consiste à titrer par l'iode, après neutralisation par l'acide acétique, la solution alcaline qui a servi à l'absorption de la tota-

lité des deux gaz. La solubilité de H^2S dans l'eau salée ne cause qu'une erreur négligeable.

Dosage de Cl et CO^2 en mélange. — Le gaz à analyser étant contenu dans la burette, on introduit par l'entonnoir de la liqueur arsénieuse N/10, qui absorbe le chlore ; on absorbe ensuite CO^2 par la soude à 30 p. 100 ; on recueille le liquide de la burette dans une fiole ; on acidifie par HCl ; on ajoute $NaHCO^3$, et l'on titre l'excès de liqueur arsénieuse par l'iode N/10. Lorsqu'on n'a pas traité plus de 50 à 60 cc. de gaz, on n'a besoin de titrer que le contenu de la burette, si l'on a pris les précautions voulues pour éviter le retour de liquide dans le flacon de niveau. Dj

E. S. -

Ciment résistant aux acides (*Ind. quimica*, 1908, p. 419).

— On peut obtenir un ciment résistant aux acides en mélangeant :

Amiante	1	partie
Sable fin.	1	»
Silicate de soude à 30° B°	6 à 8	»

La pâte obtenue durcit facilement à l'air, devient complètement insoluble et résiste à la chaleur. P. T.

Chlorate de potassium. — MM. KLOBBIG et WISSEV (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 258). — Le chlorate de potassium préparé par électrolyse peut contenir des traces de perchlorate. Pour rechercher cette impureté, il suffit de colorer en rose la solution du chlorate avec une trace de permanganate de potassium et d'évaporer un peu la solution ; s'il y a du perchlorate, on obtient des cristaux caractéristiques.

A. D.

Dosage de l'acide borique et des borates dans les substances alimentaires (*Journ. Soc. chem. Ind.*, suivant *Industr. quimica*, 1908, p. 161). — *Recherche dans le lait.* — A 300 cc. de lait on ajoute 400 cc. d'alcool éthylique ou méthylique, puis on distille après avoir ajouté 70 cc. de SO^3H^2 ; de temps en temps, on additionne d'alcool ; dans le distillatum, on précipite l'acide borique sous forme de borate de baryum ; ou bien, après avoir complété à 1 litre, on dose par la potasse N/10 en présence de 30 cc. de glycérine.

Recherche dans l'alcool méthylique. — A 300 cc. on ajoute 25 cc. de SO^3H^2 , et l'on distille à la température de 75° ; on titre comme précédemment.

Recherche dans le sel marin. — On dissout 5 gr. de sel dans une quantité suffisante de SO^3H^2 ; on ajoute 300 cc. d'alcool méthylique et l'on distille ; le distillatum est traité comme précédemment. P. T.

Recherche du fluor dans la bière. — M. J. FLAMAND
(*Bull. de la Soc. chimique de Belgique* de décembre 1908, p. 431).

— Le procédé préconisé par l'auteur consiste à transformer les fluorures solubles en fluorures insolubles au moyen du chlorure de baryum, en présence d'un sulfate soluble, en milieu alcalin et à chaud.

Le sulfate soluble employé n'intervient que comme agent mécanique, lequel, en se transformant en sulfate de baryum, englobe le fluorure insoluble de baryum, donnant ainsi un précipité plus volumineux, se séparant mieux du milieu, et d'un traitement ultérieur par SO^2H^2 moins délicat.

Pour essayer son procédé, l'auteur s'est servi d'une bière pure fabriquée à la brasserie de l'Institut de brasserie de Gaud, à laquelle il a ajouté des quantités de fluorure d'ammonium variant de 0gr.004 à 0gr.04 par litre. Tous les essais, sans exception, ont donné la gravure caractéristique.

Il est à remarquer que l'intensité de la gravure n'est pas proportionnelle à la quantité de fluor contenue dans la bière. Ce fait est dû à la nature du verre, qui joue, dans ces recherches, une influence marquante. Le simple verre à vitres paraît donner les meilleurs résultats.

Mode opératoire. — On introduit, dans un ballon d'une capacité de deux litres, un litre de bière débarrassée de CO^2 par agitation; on alcalinise légèrement au moyen du carbonate d'ammonium et de quelques gouttes d'ammoniaque; on ajoute quelques cc. d'une solution concentrée de sulfate de potassium ou de sodium; on porte à l'ébullition, et l'on précipite au moyen d'une solution de chlorure de baryum à 10 p. 100; on maintient à l'ébullition pendant 10 minutes, pour rassembler le précipité; on laisse déposer; on décante et l'on filtre sur un filtre sans plis. La filtration est rapide et le filtratum est brillant; on dessèche le précipité à l'étuve sans lavage préalable à l'eau distillée; après dessiccation, on sépare le précipité du filtre; on l'introduit dans un creuset de platine, et on le calcine légèrement; après refroidissement, le creuset est introduit dans un bain marie *froid* (1), et son contenu est additionné de SO^2H^2 pur et concentré, de manière à former une bouillie claire; on recouvre vivement le creuset au moyen d'une plaque de verre enduite d'une légère couche de paraffine, qu'on a mise à nu par quelques traits tracés avec une pointe métallique; on porte le creuset au bain-marie bouillant, et on l'y maintient pendant une heure, après quoi on peut voir la gravure caractéristique.

Pour éviter la fusion de la paraffine, on laisse tomber de l'eau froide, goutte à goutte, au moyen d'un dispositif quelconque

(1) L'acide fluorhydrique mis en liberté dégage déjà des vapeurs à 19°. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'ajouter SO^2H^2 sur le précipité maintenu à une température inférieure à 19° au moyen du bain-marie froid.

(un entonnoir à robinet, par exemple), sur la face extérieure de la lame de verre recouverte d'un papier-filtre.

Recherche de l'acide salicylique libre dans le salicylate de bismuth. — M. B. P. HARRISSON (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 349). — La recherche de l'acide salicylique libre par les divers dissolvants (alcool, chloroforme, benzol) donne des résultats incertains; l'emploi de l'éther méthylique (D = 0,720) est de beaucoup préférable. En effet, à 0,1 p. 100 d'acide libre, le benzol ne décèle pas l'addition; de 0,01 à 0,03 p. 100, il n'y a réaction ni avec le chloroforme ni avec le benzol; avec l'alcool, il y a toujours réaction, même avec le salicylate pur. Avec l'éther méthylique seul, on peut déceler la présence de 0,01 p. 100 d'acide libre, et la réaction est négative dans le cas où le produit est pur.

Mode opératoire. — 1 gr. de sel est agité avec 10 cc. d'éther méthylique (D = 0,720); on filtre; on évapore au bain-marie avec précaution et en s'arrêtant dès que la dernière trace de dissolvant est évaporée, afin d'éviter la volatilisation de l'acide salicylique libre; au résidu on ajoute 0cc.5 d'eau et une goutte de chlorure ferrique dilué à 0,1 p. 100; on obtient un résidu cristallin à l'évaporation; lorsque le salicylate de bismuth contient 0,1 p. 100 d'acide salicylique libre, on perçoit à peine le résidu, mais la réaction au chlorure ferrique est très nette.

A. D.

Essai des poudres insecticides. — GRIEB (*Apotheker Zeitung*, 1908, p. 431). — Pour apprécier la valeur des poudres de fleurs de pyrèthre employées comme insecticides, l'auteur recommande de pratiquer d'abord un essai préliminaire, consistant à agiter dans un tube 1 gr. de poudre avec 10 cc. d'éther; si, après que la poudre s'est déposée, la liqueur éthérée est verdâtre, c'est que la tige a été pulvérisée avec la fleur, et alors la poudre doit être rejetée.

Si l'éther ne s'est pas coloré en vert, on continue l'essai en pesant 5 gr. de poudre, qu'on place dans un vase de Bohême long et étroit; on ajoute 50 cc. d'éther; on agite; on décante; on filtre la liqueur éthérée; on répète la même opération avec une nouvelle quantité d'éther; on jette sur le filtre la poudre, qu'on lave encore sur le filtre avec de l'éther; on réunit les liqueurs éthérées dans une capsule tarée; on évapore et l'on pèse la capsule; l'augmentation de poids de cette capsule est due au poids du résidu, qui est composé d'oléorésine, dont le poids varie de 7,3 à 12 p. 100. Les échantillons qui colorent le plus l'éther en jaune d'or sont ceux qui donnent les chiffres les plus élevés d'oléorésine.

L'auteur a trouvé un échantillon falsifié avec du borate de soude.

Recherche médico-légale de la fécule par l'emploi de la lumière polarisée. — M. HERMAN (*Bulletin de la Soc. chim. de Belgique* d'août-septembre 1908). — Le cas d'expertise médico-légale dans lesquels on doit effectuer la recherche des grains de fécule sont extrêmement rares ; l'auteur a eu à se prononcer dans l'espèce suivante : un individu avait assassiné sa belle mère en la frappant d'un coup de couteau, et l'accusation prétendait que le crime avait été prémédité ; la défense, de son côté, affirmait qu'on devait écarter la préméditation, attendu que le meurtre avait été commis au cours d'une dispute de ménage et que l'inculpé avait saisi sur la table de la cuisine un couteau qui avait récemment servi à peler des pommes de terre.

L'auteur fut donc chargé d'examiner les taches qui existaient sur le couteau et de rechercher si l'on y retrouverait la présence des grains de fécule à côté des taches de sang révélées par la réaction de l'hémine.

L'examen microscopique montra des taches formées de poussières minérales, de poils de coton, de filaments mycéliens, de débris végétaux, etc., mais pas de fécule ; la réaction de l'iodure d'amidon fut négative.

L'auteur songea alors à utiliser le microscope polarisant avant de conclure. Il reconnut, dans une de ses préparations, avec la plus grande netteté, plusieurs grains de fécule dissimulés dans l'enchevêtrement que formaient les filaments et débris végétaux ou minéraux constituant la presque totalité de la tache.

Il suffisait de tourner l'oculaire (analyseur) d'un quart de tour, ce qui revenait à l'examen microscopique ordinaire, pour voir disparaître la croix caractéristique des grains de fécule, et alors ceux-ci devenaient méconnaissables. La remise en place de l'objectif ramenait la formation de la croix brillante. Les dimensions et la forme des grains ainsi observés correspondaient à ceux de la fécule de pommes de terre.

M. Herman affirma alors la présence de la fécule sur la lame du couteau, ce qui confirmait l'argument présenté par la défense.

Recherche de la résine et de la cérésine dans la cire d'abeilles (*Ind. química*, suivant *Rev. Drog.*, 1908, p. 176). — Pour reconnaître la résine dans la cire, on traite celle-ci par l'alcool, qui dissout la résine avec un peu de cire ; on évapore l'alcool ; on reprend le résidu par AzO^3H ; on ajoute de l'eau et un excès d' AzH^3 ; on a une couleur rouge-sang (réaction de Donath) en présence de la résine.

Pour déceler la cérésine, on introduit, dans un tube de 9 centim. de longueur et 1 centim. 5 de diamètre, 0gr.2 de cire et 5 gr. de chloroforme; on chauffe et l'on agite légèrement jusqu'à dissolution complète; on ferme le tube avec un tampon de coton, et on laisse reposer durant 2 heures à une température supérieure à 18°.

Si la cire est pure, la solution reste limpide. Si, au contraire, elle contient de la cérésine, il se forme un dépôt blanchâtre de 1 à 3 centim. de hauteur, selon la quantité.

Aucune autre matière, selon l'auteur, ne donne cette réaction, sauf la cire japonaise ou végétale (extraite du *Rhus succedaneum*), laquelle, après deux heures, donne une substance laiteuse.

P. T.

Recherche de l'huile de coco dans le beurre. —

M. ROBERT COHN (*Ind. química*, 1908, p.200). — Cette méthode de recherche est basée sur l'insolubilité des savons palmitiques en présence des savons des autres acides gras et permet de reconnaître avec toute sécurité 10 à 15 p. 100 d'huile de coco. On pèse 5 à 6 gr. de graisse fondue dans un matras de 250 cc.; on saponifie avec 10 cc. de lessive alcoolique de potasse, contenant 70 p. 100 d'alcool en volume (lessive de Meissel); on chasse l'alcool au bain-marie, puis on dissout le savon dans 100 cc. d'eau chaude; lorsque la solution est refroidie, on ajoute, en agitant, 100 cc. d'une solution saturée à froid de chlorure de sodium; après 15 minutes de repos, on filtre; on ajoute encore 100 cc. de solution salée, et, dix minutes après, on filtre le précipité de savon sur un filtre à plis; au liquide filtré on ajoute 2 à 3 cc. d'HCl (D = 1.12), et, si le produit contient de l'huile de palme, il se forme un trouble laiteux; dans le cas contraire, le liquide reste limpide.

Pour appliquer cette méthode à l'analyse du beurre, il faut ajouter plus de sel; on opère comme ci-dessus, mais, dans la deuxième précipitation, on met une quantité double de sel; on ajoute 250 cc. et, après 10 minutes de repos, on filtre; on ajoute 3 à 5 cc., d'HCl. Si le beurre est pur, le liquide reste limpide ou devient très légèrement opalescent. L'huile de palme se comporte comme l'huile de coco.

La méthode n'est pas utilisable pour les beurres fortement rances.

P. T.

Les parties non saponifiables du beurre de coco; leur présence dans le beurre additionné de beurre de coco (*Berichte deuts. Gesellschaft*, 1908, p.2000). — On a constaté que beaucoup de graisses végétales renferment une partie non saponifiable qui est une cholestérine autre que la phytosté-

rine; on était jusqu'ici d'accord à reconnaître que la partie non saponifiable du beurre de coco était exclusivement constituée par la phytostérine; MM. Matthes et Ackermann ont eu l'idée de vérifier le fait, et ils ont remarqué que le beurre de coco, lui aussi, contient, à côté de la phytostérine, une autre cholestérine possédant les mêmes réactions colorées, mais pouvant fixer 4 atomes de brome pour former un tétrabromure d'acétate peu soluble, tandis que la phytostérine donne un dibromure d'acétate. Le beurre de vache contenant de la cholestérine ordinaire, laquelle n'est pas susceptible de former un tétrabromure, on comprend que, si l'on parvient à caractériser la présence de la nouvelle cholestérine dans un beurre, on soit autorisé à conclure à sa falsification par une graisse végétale, le beurre de coco par exemple.

Voici comment les auteurs opèrent pour isoler la nouvelle cholestérine : ils saponifient 1 kilo de beurre de coco par la potasse alcoolique, et ils épuisent le résidu par l'éther; après une nouvelle saponification, ils obtiennent 1 gr. 25 de phytostérine brute et 0 gr. 25 d'un corps qui reste liquide; la phytostérine brute fond à 135-140°; après acétylation, ils font agir le brome sur le mélange; il se sépare des lamelles fusibles vers 180—183°, dont la composition répond à la formule $C^{32}H^{52}Br^4O^2$; c'est donc le tétrabromure de l'acétate de la nouvelle cholestérine. Si l'on concentre le liquide filtré, on obtient des cristaux de dibromure fusibles à 132-135°; c'est le dibromure d'acétate de phytostérine ordinaire.

Détermination de la matière sèche dans les produits celluloseux — M. C. SCHWALBE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 400). — L'auteur recommande la distillation de l'eau en chauffant le produit dans le toluol ou le pétrole; l'appareil est analogue à celui préconisé par Thörmer (1) pour le dosage de l'humidité dans les produits alimentaires; seulement, on remplace le ballon par une grande cornue en cuivre étamé (constructeurs Ehrhardt et Metzger, à Darmstadt), car le traitement de produits celluloseux a déjà donné lieu à des explosions violentes.

On pèse 50 à 100 gr. du produit, qu'on déchiquette et qu'on traite dans la cornue par 1 litre 1/2 à 2 litres de pétrole; on chauffe pendant 10 à 15 minutes, puis on distille pendant 10 minutes environ; la clarification du distillatum demande 3 à 4 heures, avant qu'on puisse lire commodément le volume d'eau recueilli.

E. S.

Dosage de la paraffine dans l'osokérite et la cérésite. — MM. J. MARCUSSON et H. SCHLÜTER (*Chem. Zeit.*,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 245.

1907, 31, p. 348). — On sait que la cérésine du commerce, ainsi que la matière brute employée à sa préparation, l'ozokérite ou cire minérale, sont souvent falsifiées avec la paraffine. Le procédé de l'auteur, pour la recherche de la paraffine dans la cérésine, est fondé sur les différences de propriétés de ces deux substances en présence des dissolvants ; il repose sur les deux faits suivants :

1° Une solution de cérésine dans le sulfure de carbone est précipitée par addition d'un mélange d'alcool et d'éther dans la proportion de 55-66 p. 100, tandis que la paraffine reste en solution dans les mêmes conditions.

2° Dans un mélange de cérésine et de paraffine, la cérésine est également précipitée dans les mêmes conditions, mais d'autant moins que le mélange contient plus de paraffine ; l'auteur a observé que 60 p. 100 environ de la cérésine contenue dans le mélange est précipitée.

L'analyse se fait de la manière suivante : 3 gr. de la matière à essayer, débarrassés des matières étrangères, telles que résines, matières saponifiables, etc., sont dissous dans 30 cc. de sulfure de carbone, en chauffant doucement au réfrigérant à reflux ; la solution est refroidie dans un bain d'eau à la température de 25°, et l'on ajoute 300 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther à 25° ; le précipité est rapidement essoré sur un entonnoir de Büchner de 11 centim. de diamètre environ, lavé avec 26 cc. d'alcool-éther à 25° et dissous dans le benzol chaud ; la solution est recueillie dans une capsule tarée, et l'on pèse après évaporation du solvant.

La teneur en paraffine est calculée de la manière suivante d'après la quantité a de précipité : comme, en moyenne, 60 p. 100 de précipité représentent 100 p. 100 de cérésine, pour a p. 100 de précipité, on a $\frac{100a}{60}$ p. 100 de cérésine ; par suite, si p est la teneur en paraffine :

$$p = 100 - \frac{100a}{60} = \frac{5}{3} (60 - a).$$

N. B.

Recherche des matières albuminoïdes au moyen de la formaldéhyde. — M. LIEBERMANN (*Zeits. f. Unters. Nahr. u. Genussm.*, 1908, p. 231). — On sait que la recherche de la formaldéhyde par SO^4H^2 concentré contenant un peu d'oxyde de fer ne peut se faire qu'en présence de matières albuminoïdes, aussi peut-on appliquer à la recherche des matières albuminoïdes cette réaction, qui est très sensible si l'on opère sur des solutions incolores.

A 5 cc. environ de solution à essayer, on ajoute une goutte de formaldéhyde du commerce et une goutte d'une solution diluée

de chlorure ferrique ; on ajoute à cette solution environ 5 cc. de $\text{SO}^{\text{H}}^{\text{2}}$ concentré ; il se produit un anneau bleu violacé, ou, en présence de très petites quantités d'albumine et après agitation, une coloration violet-rougeâtre de la solution.

1 milligr. d'albumine de l'œuf ou d'albumose (peptone de Witte), calculée exempte de cendre, dissoute dans 10 cc. d'eau distillée, donne encore très nettement la réaction ; celle-ci est encore sensible si l'on se trouve en présence de 0 milligr. 2 d'albumine seulement, par exemple dans une dilution à 1 : 50.000.

Cette réaction appartient au groupe des autres réactions des aldéhydes, parmi lesquelles il faut compter la réaction de Reichl avec la benzaldéhyde. N. B.

BIBLIOGRAPHIE

Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours, par A. LADENBURG, professeur à l'Université de Breslau, traduit sur la quatrième édition allemande par A. Corvisy. 1 vol. de 388 pages (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne). Prix : 15 francs. -- Cette étude historique, qui est divisée en 17 leçons, mérite d'être lue attentivement. L'auteur a voulu montrer, comme il le dit dans sa préface, que les idées actuelles ne sont que le développement des idées antérieures, et il s'efforce de les relier entre elles, d'en montrer l'enchaînement logique. « Je ne suis pas, dit-il, remonté plus haut que Lavoisier, parce que notre science a reçu de « cet investigateur génial une forme toute nouvelle et qu'on peut admettre que nous sommes encore dans la période d'évolution qui a commencé par lui ». L'auteur écrivait ces lignes dans la préface de sa première édition, en 1869 ; depuis, bien des notions nouvelles ont été acquises ; l'auteur leur a fait place, et, dans la 17^e leçon, il parle du radium, de l'allotropie, de la chimie des colloïdes, etc.

La lecture de cet ouvrage, si bien groupé, montre, dans ses grandes lignes, l'évolution de la science chimique et contribue, pour les esprits éclairés, à tracer la voie des progrès futurs.

Analyse des laits, par G. HINARD. 1 vol. de 190 pages de l'*Encyclopédie des aide-mémoire Léauté* (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Ce petit volume est l'œuvre d'un praticien qui a dirigé pendant huit ans le laboratoire d'une grande société laitière et qui a, par conséquent, acquis une grande expérience. Il est destiné aux experts, auxquels l'auteur a voulu donner un guide en ne faisant figurer dans son livre que les procédés analytiques les plus usuels, ceux qui se recommandent soit par leur exactitude, soit par la facilité de leur exécution.

M. Hinard a parfaitement rempli cette tâche, et son ouvrage rendra certainement les services qu'est en droit d'en attendre son auteur.

A Text-book of botany and pharmacognosy, par HENRY KRAEMER, Ph. B., Ph. D. — 1 vol. de 840 pages (J. B. Lippincott Company, éditeurs, 5, Henrietta Street, Covent Garden, London).

Prix : £ 1, 1 s. — L'auteur s'est proposé de donner les moyens d'identifier les drogues végétales, ainsi que les principaux produits de nature végétale destinés à l'alimentation.

L'ouvrage est divisé en trois parties; dans la première, l'auteur donne la description des caractères distinctifs des principaux groupes de plantes.

Dans la deuxième partie, il donne les caractères des drogues d'origine végétale, caractères micrographiques et chimiques, qui permettent d'identifier ces substances. Des tableaux permettent de déterminer la nature des drogues en utilisant leurs caractères distinctifs.

Enfin, la troisième partie contient de précieuses indications sur la technique microscopique.

Cet ouvrage, très bien édité et illustré de nombreuses figures, rendra certainement de grands services aux pharmaciens et aux chimistes.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand. — Le numéro d'octobre 1908 (n° 8 de la 2^e série) renferme les documents suivants: dans la première partie, un article de M. Perrot sur les huiles essentielles et sur le Congrès de Genève pour la répression des fraudes, ainsi que des documents sur diverses huiles essentielles. Dans la dernière partie (revue industrielle) se trouvent une note sur l'Exposition franco-britannique et des renseignements sur le marché des essences et des récoltes florales du midi de la France. La troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

Agenda Dunod pour 1909: Chimie, par E. JAVET. 1 vol. de 400 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 2 fr. 50. — Cet agenda contient, sous un format de poche, 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. Un chapitre spécial donne la composition et les caractères des principaux minéraux.

L'abondance des documents scientifiques renfermés dans cet agenda en fait un véritable *vade-mecum* du chimiste.

Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers. — Rapport sur son fonctionnement pendant l'année 1907, par E. SAUVAGE.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Chimistes officiels en Belgique et en Angleterre.
— Nous extrayons du procès-verbal de la séance du Syndicat des chimistes du 12 novembre 1908 le passage suivant, contenant quelques renseignements susceptibles d'intéresser ceux de nos lecteurs qui désireraient connaître les conditions dans lesquelles les chimistes privés peuvent devenir des chimistes officiels chargés d'analyser les échantillons de denrées alimentaires et des produits agricoles prélevés chez les commerçants.

En Belgique, à côté des laboratoires d'Etat, il y a des laboratoires agréés ; ces laboratoires agréés peuvent être des laboratoires provinciaux ou communaux ou des laboratoires exploités par des chimistes privés, qui sont admis, après avoir justifié de certains diplômes et d'une pratique de plusieurs années, et qui sont soumis à une inspection faite par un délégué du gouvernement.

En Angleterre, il existe trois groupes principaux de services chimiques officiels : 1^o le service des *Public analysts*, organisé par plusieurs lois sur la vente des produits alimentaires, des médicaments, de la margarine et du beurre ; 2^o le service des *Official agricultural analysts*, organisé par la loi sur la vente des produits agricoles ; 3^o le service des laboratoires du gouvernement, qui n'ont pas de rapports directs avec le public.

Le service des *Public analysts* a été créé par la loi de 1875 et modifié par plusieurs lois subséquentes ; ces chimistes sont nommés par les communes ou les comtés, et le gouvernement doit les agréer ; ils ne peuvent être révoqués sans l'assentiment du gouvernement. Ils doivent justifier de certaines connaissances et de certains titres scientifiques ; les diplômes qu'ils produisent sont de valeur différente : un même chimiste peut être le chimiste de plusieurs communes ou comtés.

Les bulletins d'analyse des *Public analysts* permettent aux tribunaux de condamner les commerçants chez lesquels les échantillons ont été prélevés ; toutefois, les commerçants peuvent opposer un certificat d'un autre *Public analyst*. et, s'il y a désaccord entre les deux certificats, un troisième échantillon est envoyé aux fins d'analyse dans un laboratoire d'Etat.

Les *Public analysts* sont propriétaires de leur laboratoire ; ils ne sont pas professeurs dans des établissements d'enseignement ; ils n'encourent aucune responsabilité vis-à-vis des tiers, sauf en cas de mauvaise foi formellement établie.

Le service des *Official agricultural analysts* diffère de celui des *Public analysts* ; toutefois, un *Public analyst* peut être en même temps *Official agricultural analyst*. Ces chimistes spéciaux sont nommés par les comtés avec approbation du gouvernement ; ils peuvent être révoqués par les comtés, sans approbation du gouvernement. L'*Agricultural analyst* est donc moins indépendant que le *Public analyst* ; il est généralement propriétaire de son laboratoire et n'est pas attaché à un établissement d'enseignement.

Les laboratoires du gouvernement sont des laboratoires dépendant de plusieurs ministères et qui ne sont pas chargés de l'analyse des échantillons prélevés chez les commerçants, sauf dans les cas de contestation entre deux chimistes relativement aux résultats consignés sur leur bulletin d'analyse.

Décret délimitant les territoires auxquels est réservée l'appellation Champagne. — Un décret rendu le 17 décembre 1908 et publié au *Journal officiel* du 4 janvier 1909 a décidé que l'appellation régionale *Champagne* était exclusivement réservée aux vins récoltés et manipulés entièrement sur les territoires ci-après délimités :

Département de la Marne.

Arrondissement de Châlons-sur-Marne : toutes les communes.

Arrondissement de Reims : toutes les communes.

Arrondissement d'Épernay : toutes les communes.

Arrondissement de Vitry-le-François :

Canton de Vitry : toutes les communes.

Canton de Heiltz-le-Maurupt : les communes suivantes : Bassu, Bas-suet, Changy, Doucey, Outrepont, Rosay, Vanault-le-Châtel, Vanault-les-Dames, Vavray-le-Grand, Vavray-le-Petit.

Département de l'Aisne.

Arrondissement de Château-Thierry :

Canton de Condé-en-Brie : les communes suivantes : Condé-en-Brie, Saint-Agnan, Barzy-sur-Marne, Baulne, Celles-lès-Condé, La Chapelle-Monthodon, Chartèves, Connigis, Courboin, Courtemont-Varennnes, Crézaucy, Saint-Eugène, Jaulgonne, Mézy-Moulins, Monthurel, Montigny-lès-Condé, Montlevon, Pargny-la-Dhuys, Passy-sur-Marne, Reuilly-Sauvigny, Tréloup.

Canton de Château-Thierry : les communes suivantes : Château-Thierry, Azy, Blesmes, Bonneil, Brasles, Chierry, Essonnes, Etampes, Fossoy, Gland, Mont-Saint Père, Nesles, Nogentel, Verdilly.

Canton de Charly : les communes suivantes : Charly, Bézule-Guéry, Chézy-sur-Marne, Crouttes, Dompnin, Montreuil-aux-Lions, Nogent-l'Artaud, Pavant, Romeny, Saulchery, Villiers-sur-Marne.

Arrondissement de Soissons :

Canton de Braisne : les communes suivantes : Braisne, Acy, Augy, Barbonval, Blanzly-lès-Fimes, Brenelle, Chassemy, Ciry-Salsogues, Courcelles, Couvrelles, Cys-la-Commune, Dhuizel, Glennes, Longueval, Merval, Saint-Mard, Paars, Perles, Presles-et-Boves, Révillon, Sermoise, Serval, Vasseny, Vauxéré, Vauxtin, Viel-Arcy, Villers-en-Prayères.

Canton de Vailly : Vailly, Bucy-le-Long, Celles-sur-Aisne, Chavonne, Chivres, Condé-sur-Aisne, Missy-sur-Aisne, Sancy, Soupir.

Arrêtés ministériels agréant le laboratoire départemental annexé à l'Institut agronomique de Besançon et le laboratoire municipal de Lézignan comme laboratoires officiels pour les analyses de boissons, denrées alimentaires et produits agricoles. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture du 10 novembre 1908, le laboratoire départemental annexé à l'Institut agronomique de Franche-Comté, à Besançon, est admis à procéder aux analyses de boissons, denrées alimentaires et produits agricoles.

Le ressort de ce laboratoire comprend les départements du Doubs, du Jura et le territoire de Belfort.

Le ressort des laboratoires agréés de Dijon, Nancy et Auxerre est fixé ainsi qu'il suit :

Dijon. — Côte-d'Or (moins l'arrondissement de Beaune), Haute-Marne, Aube, Haute-Saône.

Nancy. — Meurthe-et-Moselle, Meuse, Vosges.

Auxerre. — Yonne, Loiret, Nièvre.

Les dispositions de l'arrêté du 18 février 1907 sont rapportées en ce qu'elles ont de contraire au présent arrêté.

Par arrêté du même jour, le laboratoire municipal de Lézignan (Aude) est également admis à procéder aux mêmes analyses.

Le ressort de ce laboratoire comprend le département de l'Aude.

Le ressort de la station œnologique de Montpellier et celui du laboratoire municipal de Toulouse sont modifiés ainsi qu'il suit :

Montpellier. — Hérault, Tarn.

Toulouse. — Tarn-et-Garonne, Gers, Haute-Garonne, Ariège, Hautes Pyrénées.

Les dispositions des arrêtés des 4 juillet et 27 août 1907 sont rapportées en ce qu'elles ont de contraire au présent arrêté.

Concours de la Société Industrielle d'Amiens —

La Société industrielle d'Amiens donne chaque année des médailles aux auteurs qui traitent d'une manière satisfaisante les questions mises au concours. Nous extrayons du programme du concours de l'année 1908-1909 les questions suivantes, rentrant plus spécialement dans la compétence des chimistes :

1^o Procédé pratique et peu coûteux pour atténuer la poussière des routes (*médaille d'or*).

2^o Appareil ou procédé destiné à prévenir les effets nuisibles des matières contenues normalement dans les eaux d'alimentation des générateurs (*médaille d'or*).

3^o Accumulateur remplissant les meilleures conditions de rendement et de durée (*médaille d'or*) ;

4^o L'emploi des engrais industriels en agriculture ou en horticulture ; séchage des cossettes de sucrerie et distillerie destinées à l'alimentation des bestiaux ; perfectionnements dans les emplois du sucre pour nourrir les bestiaux (*médaille d'or*).

5^o Amélioration dans le blanchiment de la laine ou de la soie (*médaille d'or*).

6^o *Médaille d'argent* au meilleur mémoire sur des procédés d'analyse des substances alimentaires.

7^o *Médaille d'or* au mémoire indiquant des améliorations, au point de vue hygiénique, des eaux destinées à l'alimentation.

8^o Procédé d'épuration des eaux résiduaires provenant des industries locales (*médaille d'or*).

9^o *Médaille d'or* au meilleur mémoire sur l'utilisation de la levure de bière.

Les concurrents doivent envoyer leurs manuscrits et appareils *franco* au président de la Société industrielle, 29, rue de Noyon, à Amiens, avant le 1^{er} juillet 1909.

En dehors des nombreuses questions indiquées aux concurrents (ces questions sont au nombre de 60), les candidats peuvent traiter tel sujet qu'il leur convient, pourvu qu'ils portent sur les arts, la mécanique et la construction, sur les fils, tissus à confection, sur l'histoire naturelle, la physique, la chimie et l'agriculture, sur le commerce et l'économie politique et sociale. Pour les mémoires portant sur des sujets laissés à la liberté des concurrents, la Société accorde, s'il y a lieu, des médailles d'or dont la valeur peut atteindre 200 francs.

Jubilé H. Pellet. — Nous apprenons que M. H. Pellet, collaborateur de ce Recueil, ancien président du Syndicat des chimistes et de l'Association des chimistes de sucrerie, va célébrer son jubilé à l'occasion de sa cinquantième année d'exercice comme chimiste de sucrerie. Depuis 15 ans, il se rend en Egypte pour le travail de la canne à sucre, et, depuis 50 ans, il se consacre en France à l'étude de toutes les questions concernant le sucre de betteraves.

Doué d'une activité extraordinaire, il accomplit des travaux de laboratoire très variés, et il publie dans les journaux spéciaux de nombreux articles qui sont toujours très appréciés des lecteurs.

Nous nous associons de grand cœur à son jubilé et nous lui souhaitons de continuer pendant de longues années encore à produire une somme de travail aussi considérable.

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux d'annoncer que M. Lingrand, membre du Syndicat des chimistes, a été promu *Officier de l'Instruction publique*.

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 Michel, Paris (6).

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.

VENTE DE LABORATOIRE Le laboratoire d'analyses et de recherches industrielles que M. Ferdinand Jean exploitait à Paris, rue du Faubourg Saint-Denis, n^o 17, sera mis en vente le 20 février 1909, à 2 heures, en l'étude de M^e Delafon, notaire à Paris, boulevard de Strasbourg, n^o 6. — S'adresser à M^e Delafon ou à M^e Brècheux, notaire à Paris, avenue d'Italie, n^o 21.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche analytique des chlorates et leur dosage colorimétrique,

Par le Dr JUAN FAGES VIRGILI,

Professeur d'analyse chimique à la Faculté des sciences de Madrid.

Les plus anciennes méthodes utilisées pratiquement pour la recherche des chlorates sont au nombre de trois.

La première consiste à réduire les chlorates en chlorures. Cette réduction peut être obtenue soit par fusion du chlorate seul ou avec un corps qui facilite la réduction, soit par voie humide avec des réducteurs variés en liqueurs acides ou alcalines, à froid ou plus généralement à l'ébullition. Les réducteurs les plus employés, dans le procédé par voie humide, sont : la poudre de zinc, cuivrée ou non, les sels ferreux et les nitrites.

Les perchlorates sont aussi réduits par calcination, mais quoi qu'ils ne subissent aucune modification par voie humide, la première réaction de la recherche des chlorates par fusion ne peut être réalisée ; les chlorures, les autres composés de chlore, les bromures, les iodures et les corps qui précipitent par le nitrate d'argent en solution acide, comme les ferrocyanures, etc., empêchent l'emploi de la réduction par voie humide, car il est nécessaire de les éliminer au préalable, ce qui est ennuyeux et, dans beaucoup de cas, impraticable.

Une seconde réaction, employée pour la recherche des chlorates, consiste à réduire partiellement ces composés en solution sulfurique diluée en présence de l'indigo, au moyen de l'acide sulfureux. L'inaltérabilité de la couleur de l'indigo, avant l'addition de l'acide sulfureux, et sa décoloration après l'addition de cet acide, sont caractéristiques de la présence des chlorates et constituent l'avantage de cette réaction. Mais celle-ci présente certains inconvénients, qui sont : la difficulté de son application, car un excès d'acide sulfureux réduit totalement l'acide chlorique en HCl, lequel ne décolore plus l'indigo, et il est très facile d'ajouter un excès de SO_2 , surtout lorsque le chlorate est en très petite proportion ; de plus, la présence de certains composés, comme le chlore, le brome, les hypochlorites, les nitrates, etc., qui, en solution acide, décolorent aussi l'indigo ; enfin, de nombreux corps qui, en liqueur acide, réduisent l'acide chlorique en

MARS 1909.

HCl, même avant l'addition de SO^2 , rendent cette méthode peu pratique.

La troisième réaction est la plus caractéristique. Au chlorate solide ou à quelques gouttes de sa solution, on ajoute SO^2H^2 concentré; il se produit plus ou moins promptement, suivant la quantité de chlorate en présence, une coloration jaune, et le mélange dégage une odeur particulière très pénétrante, due à la formation de peroxyde de chlore; la coloration produite et l'odeur en question sont dues *seulement* au chlorate. et cette réaction est l'une des plus caractéristiques qu'on connaisse.

Presque tous les auteurs qui se sont occupés de cette méthode ont conseillé d'agir avec beaucoup de précaution et de prudence et de n'opérer que sur de très petites quantités de chlorate par crainte d'une explosion toujours possible. Cette recommandation est peut-être exagérée, car, aux doses sur lesquelles on opère habituellement en analyse, il n'y a pas à craindre d'explosion. D'autres auteurs ont dit que cette réaction n'est pas très sensible et qu'il est nécessaire d'opérer sur le chlorate solide. Cela n'est pas exact; la réaction, au contraire, est très sensible, et l'on peut même l'employer sur une solution contenant le chlorate; dans ce cas, l'addition de SO^2H^2 ne donne lieu qu'à un dégagement de chaleur insignifiant et, si la coloration et l'odeur ne se produisent pas immédiatement, elles ne tardent pas à se manifester l'une et l'autre, même avec moins de 0gr.0001 de chlorate. L'inconvénient de cette réaction est la faible coloration produite, qu'on peut confondre avec celle de la solution à essayer, ou qui peut résulter de l'addition de SO^2H^2 , sans cependant qu'il y ait de chlorate. De plus, tous les chimistes ne sont pas aptes à bien percevoir les odeurs, et cela surtout lorsque SO^2H^2 concentré, agissant énergiquement sur beaucoup de composés ou mélanges de corps variés, produit des colorations intenses ou un abondant dégagement de gaz qui modifient l'odeur du peroxyde de chlore, rendant ainsi l'essai difficile.

Des quantités très grandes de chlorures, bromures, iodures, nitrates, nitrites, etc., ou des mélanges de ces corps modifient la réaction. Les substances organiques augmentent les chances d'explosion, et beaucoup de celles-ci, avec ou sans explosion, détruisent le peroxyde de chlore en s'emparant du chlore et de l'oxygène et, ce composé n'existant plus, on ne peut percevoir ni sa couleur ni son odeur et, par conséquent, il devient impossible de déceler les chlorates, quoique ceux-ci existent.

Beaucoup d'autres méthodes ont été recommandées dans ces derniers temps pour caractériser les chlorates, mais presque

toutes exigent SO_4H^2 pur et concentré, et, en conséquence, elles possèdent beaucoup des inconvénients qui viennent d'être signalés; d'autres méthodes exigent, au contraire, des réactifs coûteux, qui ne peuvent pas être employés d'une manière courante; de plus, leur emploi est rendu difficile lorsqu'il existe beaucoup de chlorures en présence des chlorates, ce qui se présente très fréquemment.

Pour les cas usuels, et spécialement pour rechercher les chlorates en présence des chlorures, j'ai imaginé, en 1903, avec M. Laffite, une méthode qui consiste à ajouter au chlorate solide ou à quelques gouttes de sa solution un volume égal d'eau d'aniline et d'acide chlorhydrique de densité 1.19; il se produit, en présence des chlorates, des colorations très intenses.

La facile altérabilité de l'eau d'aniline et la chaleur dégagée par l'addition d'HCl concentré, qui modifie la réaction et diminue sa sensibilité, m'ont fait modifier le réactif, en conservant cependant le principe fondamental de la réaction et réduisant son emploi à un seul liquide, facile à préparer, de conservation indéfinie, qui ne dégage aucune chaleur pendant la réaction et qui permet de reconnaître des quantités minimales de chlorates avec la plus grande simplicité et sans aucun doute ni hésitation.

Ce réactif est préparé de la manière suivante :

A	{	Acide chlorhydrique pur (D = 1,12)	1.000 cc.
		Chlorhydrate d'aniline	50 gr.

Il est bon d'employer le chlorhydrate d'aniline pur, afin que sa solution soit *incoloré*. Fréquemment le produit provenant de fabriques très accréditées et vendu comme pur donne des solutions colorées en jaune-verdâtre. Si l'on ne dispose pas d'un chlorhydrate d'aniline autre que le type commercial, il convient de choisir les morceaux les plus blancs et d'abandonner la solution chlorhydrique pendant 24 heures, de la filtrer ou de la décantier ensuite, pour séparer les flocons vert-bleuâtre qui peuvent se former. Une solution ainsi préparée et un peu colorée peut servir dans beaucoup de cas, mais, pour la recherche de très petites quantités de chlorate, il faut employer des solutions incolores. Dans quelques cas particuliers, il est préférable d'employer cette autre solution :

B	{	Acide chlorhydrique (D = 1,145) (1)	1.000 cc.
		Chlorhydrate d'aniline	50 gr.

(1) Cet acide se prépare en ajoutant 246 cc. d'eau à 754 cc. d'HCl (D = 1,19).

Ce réactif se distingue du précédent par la concentration d'HCl; l'addition à 100 cc. de B de 25 cc. d'eau donne la solution A, qui se trouve, dans ce cas, un peu appauvrie en chlorhydrate d'aniline, mais qui peut servir également.

Le mélange de B avec une solution aqueuse donne un dégagement sensible de chaleur, mais, avec la solution A, l'élévation de la température est insignifiante.

Je dois reconnaître que ce réactif n'est pas à proprement parler un réactif spécifique des chlorates, comme la solution nitrique de strychnine, pas plus que la solution sulfurique d'aniline proposée par Böttger et par Vitali. En réalité, ce réactif est *spécifique du chlore et, par le fait, de tous les corps qui, avec HCl de densité 1,12 ou 1,145, dégagent du chlore à froid.*

Comme beaucoup de corps oxydants sont dans ces conditions, je recommande ce réactif comme un *réactif général de beaucoup de composés oxydants* et, comme il est de conservation parfaite, de préparation très simple, d'un prix très faible et d'un emploi très pratique, je le recommande comme réactif d'usage fréquent et sensible. Il peut faire partie de la collection de réactifs, car il permet de rechercher avec promptitude l'absence ou la présence d'un grand nombre d'oxydants dans un mélange solide ou dans une solution, et cela avec plus de facilité qu'avec l'indigo ou l'empois d'amidon et l'iodure de potassium, ou bien encore qu'avec les solutions sulfuriques de brucine ou diphénylamine, réactifs très altérables et d'un maniement très délicat, qui peuvent être réservés pour des cas plus spéciaux, en particulier pour la recherche des nitrates et des nitrites, qui *ne donnent pas de colorations avec les solutions A ou B et dont la présence empêche celles que donnent les autres oxydants.*

Je considère la solution chlorhydrique d'aniline comme un réactif d'une application spéciale aux chlorates, parce qu'il permet de les rechercher directement, mieux qu'avec les réactifs sulfuriques, dans la majeure partie des cas qu'offre la pratique, c'est-à-dire lorsqu'ils sont en présence de chlorures, de nitrates, de nitrites et de substances organiques (analyse des composés nitrés, des poudres, des explosifs, des pâtes phosphorées, des médicaments, et, dans certaines conditions, des urines) et, avec une petite modification de l'essai, dans les chlorures décolorants et dans les solutions résultant de la fabrication des chlorates.

Mode opératoire. — Dans un tube à essais, on prend de la goutte à 1 cc. de la solution ou un petit fragment et jusqu'à 1 gr. de la substance solide, selon la proportion de chlorate ou en général de la substance oxydante; on ajoute de 1 cc. à 4 cc. de la

solution A, selon la proportion de la matière solide ou liquide à essayer; il se produit immédiatement, ou plus ou moins promptement, selon l'oxydant et sa proportion, une coloration *violette*, qui devient rapidement et progressivement d'un *bleu* de plus en plus intense; cette coloration pâlit avec le temps, et il se précipite un composé vert-bleuâtre. Si l'essai porte sur une solution, il convient d'ajouter moins de quatre fois son volume du réactif A.

Le réactif B s'emploie de la même manière, et les colorations à l'origine sont analogues, mais les premières sont plus intenses, les variations sont plus rapides et la coloration finale est plus pâle. Il convient pour les oxydants qui dégagent le chlore avec plus de difficulté ou pour les solutions qui sont très diluées; dans ce cas, on fait l'essai sur une quantité plus grande.

Sensibilité. — Excepté dans le cas du chlore libre, les colorations indiquées plus haut sont produites par le chlore d'HCl, qui reste libre par l'action de l'oxydant; en conséquence, la sensibilité de la réaction dépend de la proportion de chlore mise en liberté et à la fois de l'oxygène actif de l'oxydant. Les corps de poids moléculaire faible pourront être reconnus avec plus de sensibilité; pour les chlorates, par exemple, on pourra reconnaître commodément 0gr.00002 et même 0gr.000007 de chlorate de potasse avec un peu d'habitude.

Applications. — Relativement à la manière de se comporter vis-à-vis de ce réactif, les corps peuvent être divisés en trois groupes :

1° Corps qui donnent la réaction : le chlore, les hypochlorites, les chlorates, les hypobromites, les bromates, les iodates, l'eau oxygénée, les peroxydes de sodium, de baryum, de manganèse et de plomb, les chromates neutres et les bichromates, les manganates et les permanganates, les vanadates et les ferricyanures, les persels ;

2° Corps qui ne donnent pas la réaction, mais qui ne modifient pas celle-ci en présence des corps du premier groupe : le carbone, le soufre, le phosphore, les chlorures, les perchlorates, les sulfates, les phosphates et les sels de stabilité analogue, les sels ferriques et auriques (la coloration de ceux-ci ne gêne pas la réaction), les nitrates, les nitrites en petite quantité, l'acide nitrique de densité 1,20 ou de concentration moindre, les composés nitrés (nitrotoluènes), les arséniates, les molybdates, les tungstates, les titanates, les ferrocyanures, les acétates, les citrates, les tartrates, les saccharates, et un grand nombre de substances organi-

ques d'action réductrice faible ou de moindre pouvoir chlorurant que l'aniline ;

3° Corps qui ne donnent pas la réaction, mais qui peuvent empêcher celle-ci lorsqu'ils sont mélangés avec ceux du premier groupe ou la rendre difficile : tous les réducteurs énergiques qui, une fois peroxydés, ne peuvent donner du chlore avec HCl, comme les sels ferreux, les arsénites, les sulfites, etc., les composés plus réducteurs ou plus facilement chlorables que l'aniline (quelques substances phénoliques, quelques chromogènes de l'urine et quelques produits de la putréfaction, etc.), le brome, l'iode, les bromures et les iodures, les nitrites en proportion notable, les corps qui, par leur coloration intense ou par leur couleur complémentaire du bleu, ne permettent pas de percevoir la réaction.

Dosage chlorométrique des chlorates. — Le dosage chlorométrique des chlorates peut se faire au moyen des réactifs signalés plus haut ; dans ce cas, le réactif A convient pour des quantités comprises entre 0gr.0001 et 0gr.002 et le réactif B pour des quantités comprises entre 0gr.0005 et 0gr.0070 ; la solution de chlorate doit occuper un volume de 5 cc. et être additionnée de 20 cc. du réactif.

Comme la cause de la différence d'intensité de la coloration finale obtenue avec la même quantité de chlorate selon l'emploi du réactif A ou du réactif B tient aux différentes concentrations d'HCl dans ces réactifs, il est nécessaire que la prise d'essai de chlorate soit neutre, si on la compare avec une solution type également neutre. En pratique, les solutions de chlorate qu'on peut avoir à essayer sont neutres ou alcalines, rarement acides ; il est nécessaire de les additionner, avant l'essai, soit d'acide acétique ou de carbonate de soude, de façon à les rendre presque neutres ; sans cette précaution, on pourrait, avec une même quantité de chlorate, obtenir des colorations différentes. On peut se servir, comme type, d'une solution de chlorate de potasse pur à 5 gr. par litre et prendre de celle-ci, au moment de l'essai, un volume connu qu'on dilue à 100 cc., pour se rapprocher le plus possible de la concentration de la solution à essayer. Dans un tube, on verse d'abord 5 cc. de cette nouvelle solution, puis, dans une série d'autres tubes, un nombre variable de cc. de celle-ci, qu'on additionne d'eau distillée de manière à avoir toujours un volume de 5 cc. ; d'autre part, dans un autre tube, on verse également 5 cc. de la solution à essayer ou une quantité inférieure à 5 cc., mais toujours complétée à ce volume avec l'eau distillée ; dans tous ces tubes, on ajoute *le plus rapidement possible*

20 cc. du réactif A ou B ; on agite, puis on compare les teintes au bout de 25 minutes si l'on a employé le réactif A, et au bout de 15 minutes si l'on a employé le réactif B.

On peut encore opérer de la façon suivante pour une détermination colorimétrique, en tenant compte que la coloration bleue, une fois formée, ne subit aucune modification par l'addition d'eau, mais seulement un simple changement d'intensité.

Dans un tube gradué de 50 cc., on verse 5 cc. de la solution neutre à essayer ; dans un autre tube de même volume, on verse une solution type de chlorate de potasse en quantité telle qu'elle contienne un peu moins de ce composé que celle supposée être présente dans l'essai ; on complète avec l'eau le volume de 5 cc. ; on ajoute dans les deux tubes 20 cc. du réactif A ou B, et l'on compare les teintes obtenues après 25 ou après 15 minutes, suivant le réactif employé. Si les teintes ne sont pas équivalentes, on additionne celle qui est la plus intense avec de l'eau distillée (mais pas d'HCl), et cela peu à peu, en mélangeant chaque fois et jusqu'à ce que les intensités soient égales. Il ne reste plus alors qu'à évaluer le chlorate par les calculs habituels.

Les deux procédés donnent de bons résultats, mais le deuxième est plus simple.

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec ces deux méthodes :

I		II	
KClO ³ employé	KClO ³ trouvé	KClO ³ employé	KClO ³ trouvé
0gr.00960	0gr.00960	0gr.00240	0gr.00237
0gr.00960	0gr.00940	0gr.00213	0gr.00212
0gr.00650	0gr.00645	0gr.00213	0gr.00211
0gr.00450	0gr.00460	0gr.00210	0gr.00210
0gr.00250	0gr.00243	0gr.00150	0gr.00148
0gr.00249	0gr.00246	0gr.00094	0gr.00094
0gr.00240	0gr.00240	0gr.00094	0gr.00093

Détermination des bases volatiles dans le vin,

Par MM. PAUL DUTOIT et MARCEL DUBOUX.

Les bases volatiles du vin sont constituées, comme on le sait, par l'ammoniaque et par des bases organiques libres ou combinées. La détermination de ces corps a déjà fait l'objet de nombreux travaux, spécialement en ce qui concerne l'ammoniaque. Le dosage de cet alcali s'effectue aisément en le précipitant par PtCl⁴ dans le distillatum basique. Quant aux bases organiques, il

n'existe pas, à notre connaissance du moins, de méthode permettant de les doser avec précision.

MM. Gautier et Halphen ont constaté que la détermination de l'ammoniaque dans les vins conduit à des résultats différents, suivant qu'on opère par voie gravimétrique ou volumétrique. Ils attribuent la différence à des bases organiques. M. Laborde (1) a, en effet, montré que, pour les vins du Bordelais qui ne contiennent pas ces produits organiques, les deux méthodes de dosage conduisent à des résultats identiques. La détermination de l'ammoniaque aurait une grande importance au point de vue de la différenciation des vins d'avec les vins de liqueur. D'après M. Müntz (2), les vins qui ont été normalement fermentés à basse température et chez lesquels les bactéries sont peu abondantes contiennent une quantité d'ammoniaque qui est toujours très faible et qui ne dépasse pas 4 à 5 milligr. par litre. Lorsque la température de la fermentation est supérieure à 37°, les bactéries se développent activement et détruisent la molécule organique azotée, avec production d'ammoniaque. La quantité de cet alcali peut alors atteindre 50 à 100 milligr. par litre.

Pour que la détermination volumétrique de l'ammoniaque soit rigoureuse, il faut que le vin ne renferme pas de bases organiques volatiles; or, les vins qui n'en contiennent pas sont l'exception, et, dans la généralité des cas, ces produits organiques constituent, comme nous le montrerons plus loin, la plus grande partie de la basicité volatile. Si l'on tient compte encore de ce que la détermination volumétrique de la basicité d'un vin varie avec l'indicateur, on comprend pourquoi ce dosage présente peu de sécurité et ne se fait jamais en pratique. On peut, il est vrai, déterminer l'ammoniaque par gravimétrie, en le précipitant par $PiCl^4$, mais c'est une opération toujours longue et qui est assez délicate, vu la grande dilution de l'alcali dans le vin.

La méthode physico-chimique que nous proposons remédie à ces divers inconvénients et permet de doser avec exactitude la totalité des bases volatiles du vin. Elle repose sur la variation de la conductibilité électrique du distillatum basique, au fur et à mesure de sa neutralisation par un acide. Cette méthode, que nous avons déjà appliquée avec succès au dosage simultané des sulfates, de l'acidité totale et des matières tannantes, nous a donné également des résultats très satisfaisants pour le dosage des bases volatiles. Nous avons décrit ailleurs le principe et

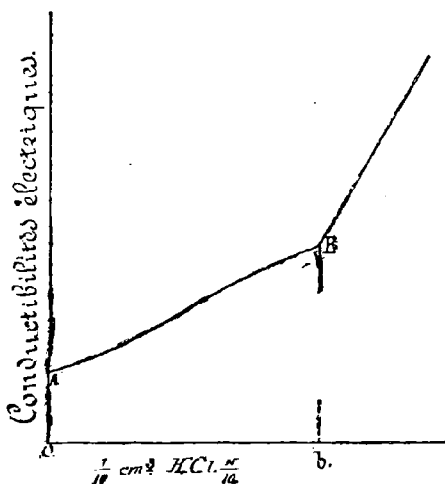
(1) *Comptes rendus*, 137, 334.

(2) *Comptes rendus*, 124.

montré qu'elle permet de doser les bases les plus faibles, quelle que soit leur dilution.

On distille le vin, après l'avoir additionné d'un excès de soude caustique ; le distillatum basique est neutralisé par un acide titré, qu'on ajoute par petites portions ; après chaque addition d'acide, on prend la conductibilité électrique du mélange, et l'on porte les résultats sur un graphique; on inscrit en abscisses les quantités d'acide ajouté, et en ordonnées les conductibilités. La courbe de neutralisation ainsi obtenue est représentée par la figure 1. La distance *Ob* représente donc la quantité d'acide nécessaire pour la neutralisation des bases volatiles. La position du point B est fixée très exactement par l'intersection de la courbe AB avec la droite BC.

Neutralisation des bases volatiles par l'acide chlorhydrique.



Pour montrer que les bases volatiles ne se forment pas de façon continue par action de la soude à chaud sur les différents corps azotés contenus dans le vin, nous avons distillé par fractions et déterminé la courbe de neutralisation de chacune de ces fractions. On constate alors que *Ob* va constamment en diminuant et que la dernière partie du distillatum ne contient plus de bases volatiles. Ces bases existent donc bien dans le vin avant le commencement de l'expérience.

Remarquons encore que la conductibilité initiale du distilla-

tum, exposé à l'air, augmente avec le temps. Cela est dû à une carbonatation de l'ammoniaque et des autres bases. Il en résulte une légère modification dans la première partie de la courbe, qui n'entraîne toutefois pas un déplacement du point B. Cette action de l'air est donc sans importance au point de vue des titrages par les conductibilités. Les titrages par volumétrie, avec les indicateurs, varient, par contre, d'un indicateur à l'autre et, pour un même indicateur, dépendent du degré de carbonatation. La phénolphthaléine, par exemple, qui colore fortement le distillatum fraîchement distillé, ne le colore plus après carbonatation. Le méthylorange conduit à des résultats qui sont un peu plus constants, mais qui diffèrent toutefois assez fortement de ceux que fournit la méthode des conductibilités.

Il est indispensable d'utiliser la soude caustique pour obtenir le distillatum basique, et non pas la magnésie ; nous avons constaté que ce dernier alcali, proposé par quelques auteurs, ne met pas en liberté la totalité des bases volatiles du vin.

Afin d'obtenir la quantité exacte des bases volatiles organiques, il faut retrancher de la basicité totale du distillatum la part due à l'ammoniaque. Nous avons fait ce dernier dosage par gravimétrie ($\text{AzH}^+\text{P}^-\text{Cl}^-$) et par colorimétrie (réactif de Nessler). L'une et l'autre méthode sont peu précises, mais permettent cependant d'établir avec certitude que l'ammoniaque ne forme qu'une faible partie de la basicité totale (de $1/2$ à $1/10$).

Ainsi un vin blanc Lavaux (1905) contenait 1,37 équiv.-milligr. de bases volatiles totales et 0,25 équiv.-milligr. d'ammoniaque. La différence 1,12 représentait les bases organiques.

Les dosages que nous avons effectués nous ont conduits aux mêmes conclusions que M. Müntz, à savoir que la quantité d'ammoniaque contenue dans un vin normalement fermenté est assez constante : de 4 à 5 milligr. par litre, ou, exprimé en équiv.-milligr., de 0,2 à 0,3. La basicité totale d'un vin est, par contre, beaucoup plus variable. Nos déterminations, qui portent sur une cinquantaine d'échantillons de vins vaudois, blancs et rouges, d'années et provenances différentes, ont donné 0,6 équiv.-milligr. au minimum et 2,5 équiv.-milligr. au maximum.

Il serait plus logique d'exprimer les bases volatiles en gr. par litre, plutôt qu'en équiv.-milligr. Le manque absolu de renseignements sur leur poids moléculaire ne nous a pas permis de faire ce calcul. Si l'on admet que ce poids moléculaire est voisin de 100, ce qui ne paraît pas exagéré, les vins contiennent de 0gr.06 à 0gr.25 par litre de ces bases orga-

niques. Cette quantité n'est pas négligeable, comme on semblait le croire jusqu'ici.

Mode opératoire. — On introduit, dans un ballon à distiller d'une contenance d'environ 400 cc., 100 cc. du vin à étudier, auquel on ajoute 60 à 70 cc. d'une solution de soude caustique à 2 p. 100; avant de réunir le ballon au réfrigérant, il est nécessaire de le laver à l'eau distillée, de façon qu'il ne reste pas trace d'alcali ou de vin dans la partie supérieure du ballon ou dans le tuyau d'échappement. Le réfrigérant doit être également d'une propreté parfaite. Dans le but d'éviter toute projection pendant la distillation, on incline le ballon, en recourbant, par exemple, le tuyau d'échappement. Ces précautions sont indispensables, si l'on veut que la méthode fournisse de bons résultats.

On recueille le distillatum dans un ballon jaugé de 100 cc., lavé préalablement à l'eau distillée; lorsque le liquide arrive près du trait de jauge, on arrête l'opération, et l'on complète le distillatum à 100 cc.

Il ne reste plus qu'à faire la courbe de neutralisation de ce distillatum pour connaître la concentration des bases volatiles totales dans le vin; à cet effet, on se sert de l'appareil à l'aide duquel nous avons établi la courbe de neutralisation du vin. La cuve électrolytique est du type déjà décrit; ses électrodes ne doivent pas être platinées. Les mesures de conductibilité s'effectuent naturellement à la même température (25° par exemple), qui doit rester constante pendant toute la durée de l'opération. Les pointés sont très nets, comme c'est toujours le cas pour des solutions diluées ne contenant pas de colloïdes.

HCl N/10 est contenu dans une petite burette de 1 cc., divisée en 0cc.05 si possible.

On introduit dans la cuve électrolytique une quantité mesurée (30 cc. par exemple) du distillatum, de façon que les électrodes soient complètement recouvertes; on prend la conductibilité à 25°; on ajoute avec la burette 0cc.05 d'acide N/10, qu'on mélange rapidement au liquide en renversant la cuve; on prend de nouveau la conductibilité. L'opération est répétée ainsi un certain nombre de fois, en ajoutant toujours la même quantité d'acide à la fois (0cc.05 par exemple). Dès qu'on observe une augmentation brusque de la conductibilité, on fait encore deux ou trois mesures, pour fixer avec précision la partie BC de la courbe, et l'opération est terminée.

La détermination des bases volatiles exige au maximum 30 minutes.

Voici, à titre d'exemple, les résultats d'une expérience :

cc. d'HCl	Conductibilités (1)
0,00	182
0,05	242
0,10	334
0,15	437
0,20	548
0,25	657
0,30	751
0,35	1.024
0,40	1.339
0,45	1.643

Ces résultats, portés en graphique, ont donné la figure 1.

Le point d'inflexion se produit après l'addition de 0cc.31 d'HCl N/10.

La basicité volatile totale est donc de :

$$0,31 \times 3,33 = 1,02 \text{ équiv.-millig. par litre}$$

3,33 est le facteur par lequel il faut multiplier *Ob* pour obtenir les bases volatiles.

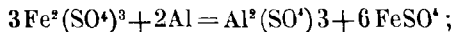
(Travail exécuté dans le Laboratoire de chimie physique de l'Université de Lausanne).

Etudes sur l'aluminium ; analyse de la poudre d'aluminium.

Par M. KOHN-ABREST.

Au cours de travaux antérieurs (2), j'ai montré que, dans l'aluminium en poudre fabriqué au moyen de feuilles aussi pures que possible, il existe une proportion relativement considérable d'aluminium oxydé. J'ai été ainsi amené à faire une analyse plus complète de cette poudre.

Pour déterminer la proportion d'aluminium qui s'y trouve à l'état métallique, on réduit, ainsi que je l'ai déjà indiqué (3), la poudre d'aluminium par le sulfate ferrique. Tout se passe comme si la réaction était la suivante :



1 de fer correspond à 0,16156 d'aluminium métallique.

0gr.5 à 1 gr. de poudre dégraissée (4) et séchée dans le vide

(1) En unités arbitraires.

(2) *Sur la poudre d'aluminium et l'oxydation de l'aluminium* (Bull. Soc. chim., 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 232).

(3) *Ibid.* Voir aussi A. WARK, *Dosage de la poudre de zinc* (Chemical Society, 1897).

(4) Par chauffage de la poudre dans le vide vers 300°.

sont mélangés aussi intimement que possible avec un large excès de sulfate ferrique exempt de sel ferreux (environ de 25 gr. à 30 gr.); le tout est introduit avec 75 cc. d'eau dans le ballon d'attaque de l'appareil qui a servi à déterminer le poids atomique de l'aluminium (1). Cet appareil se compose d'un ballon, dans lequel se fait l'attaque de l'aluminium par HCl; d'appareils propres à dessécher exactement l'hydrogène dégagé; d'un tube à oxyde de cuivre chauffé au rouge sombre; de tubes destinés à recueillir en totalité l'eau produite, enfin d'un appareil producteur d'acide carbonique permettant de balayer complètement l'hydrogène et la vapeur d'eau.

Le ballon renfermant le mélange de sulfate ferrique, d'aluminium et d'eau est plongé dans l'eau bouillante; un courant d'acide carbonique est maintenu durant toute la durée de l'expérience. L'attaque commence vers 100°. Elle s'effectue rapidement; au bout de 10 minutes, toute la poudre d'aluminium a disparu, et il ne reste qu'une solution brune et transparente. Aucune quantité notable d'hydrogène ne doit se dégager du ballon d'attaque. Afin de le vérifier, on balaye le ballon durant 15 minutes par un courant d'acide carbonique, qui passe ensuite à travers l'oxyde de cuivre chauffé au rouge sombre, et l'on recueille, dans les tubes à perles sulfuriques tarés, l'eau qui aurait pu se former (2); à la fin, on introduit dans le ballon d'attaque 20 cc. de SO_2H^+ et de l'eau; on refroidit la liqueur dans un courant d'acide carbonique, et l'on effectue, sur une portion étendue, le dosage du sel ferreux par une solution de permanganate de potasse à 3gr.14 par litre. 1 cc. de cette solution équivaut à 0gr.000895 d'aluminium, à 0gr.00009970 d'hydrogène ou à 0gr.005550 de fer (3).

J'ai pu ainsi contrôler l'intégralité de la réaction de la poudre d'aluminium sur le sulfate ferrique.

Dans une autre série d'expériences, j'ai dosé à l'état d'eau l'hydrogène dégagé lorsqu'on attaque la poudre d'aluminium par HCl. Les moyennes des résultats de chacune des deux séries concordent bien. En tenant compte des impuretés qui existent dans la poudre, on trouve, par la méthode au sulfate ferrique, pour sept expériences, une moyenne de 92,94 pour 100 d'aluminium métallique.

Si l'on attaque directement la poudre par HCl, une moyenne de

(1) KOHN-ABREST, *Sur le poids atomique de l'aluminium (Comptes rendus, t. CXXXIX, n° 48, p. 669, et Bull. Soc. chim., 3^e série, t. XXXIII, p. 121).*

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 121.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, p. 232.

cinq expériences donne une teneur de 92,97 pour 100 d'aluminium métallique.

Voici deux expériences choisies dans chaque série.

1° Par le sulfate ferrique ; 2° par l'acide chlorhydrique

Poids de la substance	Aluminium métallique dosé par le permanganate	Variation du poids des tubes à eau				Aluminium métallique pour 100
		A	B	C	Total	
1° 0,7087	92,51	+0,002	-0,001	0,0016	-0,0006	92,51
2° 0,6853	»	0,5320	0,0000	0,0000	0,6320	92,60

J'ai soumis, d'autre part, cette poudre d'aluminium à une analyse complète. J'ai trouvé :

Aluminium total	95,930
Fer	0,613
Silice	0,259
Silicium insoluble	0,418
Carbone	0,310
Azote	0,152
Sodium	0,0064
Cuivre	néant
Titane	traces
Aluminium de la partie insoluble dans les acides.	0,024
Total.	97,712
Oxygène (par différence)	2,288

A cette analyse j'opposerai la suivante, dont les résultats ont été calculés en tenant compte : 1° du pouvoir réducteur de l'aluminium sur le sulfate ferrique ou, ce qui revient au même, de l'hydrogène dégagé par HCl ; 2° des impuretés qui, comme le fer et le silicium combinés à l'aluminium, sont de nature à influencer les résultats en ce qui concerne l'hydrogène dégagé. J'ai trouvé :

Aluminium métallique	92,499
Silicium	0,418
Silice	0,259
Fer	0,613
Azote	0,152
Carbone	0,310
Sodium	0,0064
Aluminium insoluble dans les acides.	0,024
Total.	94,281
Oxyde d'aluminium par différence.	5,719

D'autre part, j'ai trouvé, dans la poudre d'aluminium qui me sert de matière première, 3gr.430 d'aluminium qui ne sont pas à l'état métallique et qui semblent combinés à 2gr.288 d'oxygène pour donner 5gr.718 d'oxyde d'aluminium.

On voit que les deux résultats concordent parfaitement en ce qui concerne la quantité d'oxyde d'aluminium existant dans les poudres. Je n'affirme pas que cet oxyde soit de l'alumine.

Nouvelle méthode de dosage rapide des acides fixes organiques et des acides volatils dans les vins et les boissons fermentées,

Par M. M.-Em. Pozzi Escor.

Le nouveau procédé que nous proposons présente l'avantage de conduire mécaniquement au même résultat, quel que soit le chimiste qui l'applique ; il est simple et rapide ; il est basé sur la transformation en carbonates, par l'action de la chaleur, des sels de baryum des acides fixes et sur le titrage des carbonates ainsi produits.

Le dosage comporte trois opérations :

1^o. Détermination de l'acidité totale du vin, par une liqueur titrée, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur ;

2^o Détermination de l'alcalinité des cendres dans les conditions déterminées ci-après ;

3^o Détermination de l'alcalinité des cendres résultant de la calcination des sels de baryum des acides fixes du vin.

En diminuant le résultat obtenu en 2^o du résultat obtenu en 3^o, on a l'acidité des acides fixes.

Mode opératoire. — On fait deux prises d'essai de 100 cc. de vin ; l'une est évaporée directement jusqu'à un volume de 2 à 3 cc. ; on traite le résidu par un excès d'alcool à 96° ; on filtre ; on calcine le filtre dans une capsule de porcelaine ou de nickel, et l'on détermine l'alcalinité des cendres avec une solution titrée d' AzO^3H , en présence de l'héliantine comme indicateur. Le résultat est exprimé en SO^4H^2 .

La deuxième prise d'essai est neutralisée par la baryte, puis évaporée jusqu'à un volume de 2 ou 3 cc. ; on ajoute au résidu 100 cc. d'alcool à 96° renfermant 2 p. 100 de bromure de baryum ; les acides fixes se précipitent immédiatement et intégralement à l'état de sels de baryum insolubles dans l'alcool (sauf l'acide lactique) ; les acides volatils (formique, acétique, propionique, butyrique, valérianique) restent en solution ; on filtre ; on lave à l'alcool fort ; on calcine le filtre dans une capsule de porcelaine ; on titre avec l'héliantine et avec AzO^3H les carbonates formés, et l'on exprime le résultat en SO^4H^2 comme dans le premier cas.

Ce dernier titre alcalimétrique, diminué du titre alcalimétrique

obtenu dans l'opération précédente, donne les acides fixes totaux. Les acides fixes totaux exprimés en $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$, diminués de l'acidité totale du vin, déterminée sur 100 cc. de vin et avec la phénolphthaléine comme indicateur, donnent l'acidité volatile.

Comme on le voit, cette méthode est rapide ; elle demande un titrage acidimétrique et deux titrages alcalimétriques. La calcination au four à moufle demande seulement quelques minutes, particulièrement avec les fours électriques qu'on trouve à peu près partout aujourd'hui ; la filtration est aussi très rapide ; seule l'évaporation demande un certain temps, mais, comme elle s'effectue sans aucune surveillance, cela ne saurait constituer un réel inconvénient.

Il est facile de se rendre compte expérimentalement de la parfaite exactitude de cette méthode avec un vin artificiel, solution d'acide tartrique et citrique de titre connu, additionné d'acide acétique ; on retrouve toujours, à moins d'un dixième près, la totalité des acides volatils et fixes ajoutés.

Cette méthode ne donne pas de résultats exacts en présence de l'acide lactique, parce que le lactate de baryum n'est pas insoluble dans l'alcool ; mais la présence de l'acide lactique dans les vins est une exception ; elle n'est applicable qu'aux acides organiques, et, s'il y a des acides minéraux dans le vin, ils sont déterminés comme acides volatils.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Composition et caractères des savons de coco. — M. CORDIER (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 1^{er} février 1909). — La valeur marchande des savons ordinaires est basée sur leur richesse en acides gras ; le poids moléculaire moyen de ceux-ci étant de 270 et présentant de très faibles écarts, il résulte que le rapport $\frac{\text{Na}^2\text{O combiné} \times 100}{\text{acides gras}}$ est constant et égal à 11,35.

Dans les savons dits de coco, qui proviennent de la saponification d'un mélange de coco, de suif et parfois d'huile de palme ou d'huile de coton, la proportion d'acides gras est inférieure à celle des savons ordinaires, le poids moléculaire des acides gras variant de 206 (poids moléculaire moyen des acides gras de l'huile de coprah) à 270.

La teneur en acides gras des savons de coco étant une donnée insuffisante pour en opérer le classement, il y a lieu de déter-

miner la proportion d'alcali combiné qui, dans les savons ordinaires, est en relation directe avec la richesse en acides. On peut considérer comme de valeur très sensiblement équivalente les savons possédant la même teneur en alcali combiné, quelle que soit la proportion de coco qu'ils renferment.

En admettant, pour les savons ordinaires, une teneur normale de 60 p. 100 d'acide gras, la quantité d'alcali combiné est de $11,35 \times 0,6 = 6,81$ en Na^2O .

La proportion d'acides gras contenue dans un savon de coco renfermant la même quantité d'alcali sera de 42,5 p. 100 au minimum.

L'auteur effectue le dosage des acides gras et de l'alcalinité totale par la méthode de Telle (1); l'alcali libre est dosé en précipitant la solution savonneuse par un excès de sel marin et en dosant l'alcalinité de la solution séparée du savon précipité. L'auteur a observé qu'avec les savons de coco il reste en solution des traces non négligeables de savons.

Outre le dosage de l'alcali libre et combiné et l'établissement du rapport $\frac{\text{Na}^2\text{O combiné} \times 100}{\text{acides gras}}$, il y a lieu d'effectuer les deux opérations suivantes :

1° Déterminer le poids moléculaire moyen des acides gras. Pour cela, on détermine le nombre de cc. de soude normale nécessaire pour neutraliser un poids donné d'acides gras; tout chiffre inférieur à 260 indique la présence d'huile de coco.

2° Mesurer l'indice d'iode sur 0 gr. 500 d'acides gras, ce qui permet de caractériser les savons à base de suif et de coco en raison du faible indice d'iode de ces deux matières grasses.

L'indice d'iode très faible et sensiblement proportionnel au poids moléculaire caractérise nettement un mélange de coco et de suif.

Voici quelques résultats :

Echantillons	Rapport $\frac{\text{Na}^2\text{O} \times 100}{\text{acides gras}}$	Poids moléculaire	Indice d'iode
N ^o 1.	46,2	227,6	21,3
N ^o 2.	45,2	221,6	22,8
N ^o 3.	43,9	226,5	25,3
N ^o 4.	42,9	251,1	42,4
N ^o 5.	44,87	218,5	17,4
Savon de cocose. .	45,48	205,8	9,5
Savon de Marseille à l'huile d'olive .	41,35	276,0	86,0

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 367.

En résumé, les savons de coco doivent, pour posséder les mêmes qualités marchandes que les savons ordinaires, renfermer au minimum 42,5 p. 100 d'acides gras et une proportion de 6,80 environ d'alcali (Na^2O) combiné. La teneur en sels ne doit pas dépasser 0,10 p. 100 et la proportion d'alcali libre (Na^2O) doit être inférieure à 1 p. 100.

Valeur de la réaction de l'huile de sésame. — M. L. HOTON (*Annales des falsifications* de décembre 1908). — L'huile de sésame possède la propriété bien connue de colorer en rouge foncé HCl additionné d'un peu de furfurole en solution alcoolique.

Or, certaines huiles d'olive donnant une coloration avec HCl furfurolé, on a prétendu que cette réaction n'avait aucune valeur pour déceler l'huile de sésame ajoutée aux huiles d'olive.

La *Revue internationale des falsifications*, 1908, n. 2, reproduisant le *Zeitschrift für Unt. Nahr. und Gen.*, conseille la prudence aux chimistes qui font usage de la réaction au furfurole pour caractériser l'huile de sésame dans les produits de la chocolaterie, car les extraits de benjoin utilisés par cette industrie donnent la même réaction que l'huile de sésame.

L'auteur examine la valeur de cette réaction.

1° Les huiles d'olive réagissent-elles sous l'action de HCl furfurolé ?

2° Réagissent-elles comme l'huile de sésame ?

1° Non ; les huiles d'olive ne donnent pas cette réaction ; les huiles de France, d'Espagne, d'Italie ne la donnent jamais ; certaines huiles de Tunisie donnent une réaction positive, mais toutes les huiles de la Tunisie sont loin de donner cette réaction ; certaines huiles de Tunisie seulement la donnent.

L'auteur a examiné de nombreux échantillons d'huile d'olive de diverses provenances, et, sur 300 échantillons, un seul lui a fourni une vague réaction positive.

2° Il n'existe pas de confusion possible entre les deux réactions : celle de l'huile de sésame persiste avec intensité lorsqu'on opère sur les acides gras ; les acides gras de l'huile d'olive ne la donnent pas ; la réaction de l'huile de sésame est *violente* comme couleur ; on peut diluer 1.000 fois l'huile de sésame avec une autre huile, l'huile de coton par exemple, et ce mélange donne encore une coloration rose bien nette après une minute d'action de HCl furfurolé.

La coloration de l'huile d'olive de Tunisie est moins intense que celle obtenue avec un mélange de 1 p. 1000 d'huile de sésame.

Il suit de là qu'il est impossible de confondre une huile d'olive falsifiée par l'huile de sésame avec une huile d'olive de Tun-

sie donnant la réaction avec HCl furfurolé ; celle-ci, diluée avec 5 ou 10 parties d'une autre huile (huile de coton par exemple), ne donne plus aucune coloration. Si, au contraire, on dilue une huile d'olive renfermant seulement 10 p. 100 d'huile de sésame avec 100 parties d'huile de coton, on obtient toujours une coloration nette, car la coloration de l'huile de sésame se mesure et s'évalue avec précision.

Les analystes devront s'abstenir de conclure à la présence de l'huile de sésame s'ils n'ont pas obtenu des colorations bien nettes et persistant avec netteté après dilution du produit incriminé avec l'huile de coton (cette huile, on le sait, donne une réaction négative). Ainsi, un beurre de cacao mélangé à 1 p. 100 seulement d'huile de sésame réagit encore sur HCl furfurolé, si on le dilue dans 10 parties d'huile de coton.

Si cet essai est négatif, on conclura à l'absence de sésame. On ne comprendrait pas, en effet, qu'on ait falsifié le beurre de cacao avec moins de 1 p. 100 d'huile de sésame.

Inconvénients de l'emploi du bichromate de potasse comme conservateur des laits destinés à l'analyse. — M. MONVOISIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 21 décembre 1908). — Nous avons déjà publié dans ce Recueil un article dans lequel M. Grelot a signalé ces inconvénients, qui consistent en ce que la présence du bichromate de potasse empêche de doser l'acidité du lait et de mesurer son point cryoscopique, ainsi que son indice de réfraction ; de plus, cet agent conservateur détermine la formation dans le lait d'un composé à fonction aldéhydique qui peut faire croire à tort à la présence du formol.

M. Monvoisin signale un autre inconvénient ; il fait remarquer que, lorsque le lait a été additionné de bichromate de potasse, il devient impossible de reconnaître s'il a été chauffé ou additionné d'eau oxygénée.

Pour faire cette recherche, les chimistes officiels ne peuvent employer que la paraphénylène diamine ; or, si ce corps donne de bons résultats avec le lait normal, il n'en est pas de même pour les laits additionnés de bichromate de potasse, attendu que ce sel intervient seul pour produire la coloration bleue qui caractérise l'oxydation de la paraphénylène-diamine.

Il est facile de constater qu'un lait additionné d'eau oxygénée et de bichromate de potasse donne une coloration bleue exactement semblable à celle qu'on obtient avec le même lait additionné de bichromate, mais non d'eau oxygénée.

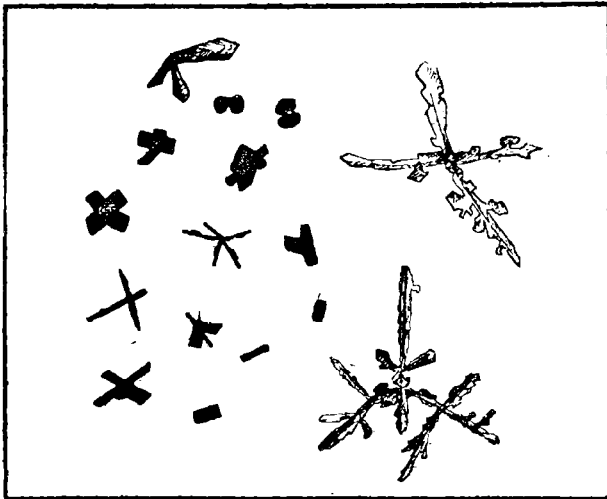
De même, un lait bouilli, non additionné d'eau oxygénée, donne, avec la paraphénylène-diamine, une réaction aussi intense que le même lait, cru, additionné ou non d'eau oxygénée.

Identification microchimique de l'urotropine dans l'urine. — MM. DENIGÈS et LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-septembre 1908). — MM. Denigès et Labat proposent les deux procédés suivants pour la caractérisation microchimique de l'urotropine dans l'urine :

1° On dispose sur une lame porte-objet une gouttelette d'une solution iodo-iodurée ainsi préparée :

Iode	6 gr.
Iodure de potassium...	8 —
Eau distillée q. s. pour.	150 cc.

Au centre de la goutte, on dépose une gouttelette de même volume de l'urine à essayer ; on laisse le mélange s'effectuer par simple diffusion, et, sans couvrir d'une lamelle, on examine au microscope à un faible grossissement ; on aperçoit des cristaux qui peuvent affecter des formes différentes ; si l'urine contient une proportion assez considérable d'urotropine, les cristaux formés sont en feuilles de fougère, comme ceux représentés à droite de la figure ci-dessous ; les cristaux de gauche se forment presque exclusivement dans les urines plus pauvres en urotropine.



Lorsque l'urine ne renferme que 0 gr. 60 d'urotropine par litre, il ne se produit plus de précipité, de telle sorte que, dans le cas d'une urine riche en urotropine, on pourrait en déterminer la proportion en diluant l'urine d'une quantité connue d'eau jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de cristaux.

2° Le deuxième procédé de MM. Denigès et Labat consiste à prendre 5 à 10 cc. d'urine, qu'on additionne d'un dixième de

volume (0 cc. 5 à 1 cc.) de réactif de Tanret ; après un repos de quelques minutes, on examine le dépôt au microscope ; l'urotropine donne des cristaux plus ou moins groupés, qui dérivent de l'hexagone. Cette réaction est moins sensible que la précédente.

Différenciation de l'atoxyl et de l'arsacétine. —

M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1908. — L'arsacétine ou acétylarsinate de soude est un dérivé acétylé de l'atoxyl (acétamide de l'atoxyl).

On connaît les réactions qui permettent de caractériser l'atoxyl ; certaines de ces réactions permettent de différencier l'atoxyl et l'arsacétine, qui sont deux corps voisins et ayant certaines propriétés communes.

Les essais auxquels s'est livré M. Labat ont été pratiqués avec des solutions aqueuses d'atoxyl et d'arsacétine au dixième.

1° Si l'on mélange, sur une lame porte-objet, une goutte d'une solution d'atoxyl avec une goutte d'une solution au centième de nitrate de cobalt, ou de chlorure de nickel, ou de sulfate de manganèse, ou de sulfate de magnésie, il se forme de petits cristaux dont la forme rappelle celle des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. Avec le sulfate de manganèse, une partie du précipité est amorphe ; le reste est cristallisé.

L'arsacétine donne un précipité amorphe avec le nitrate de cobalt et le sulfate de manganèse ; elle ne précipite pas au contact des deux autres réactifs.

2° Si l'on mélange 2 gouttes de solution d'atoxyl avec 1 cc. d'alcool à 95°, il se forme un précipité cristallin ; avec l'arsacétine, il ne se produit aucun précipité.

3° Si l'on mélange 1 cc. de solution d'atoxyl avec 1 cc. de SO^4H^2 au vingtième, il se forme un très léger dépôt cristallin ; avec une solution deux fois plus faible, il ne se produit rien. Avec l'arsacétine, il se forme un précipité tellement abondant que tout se prend en masse.

4° Si l'on mélange 1 cc. de solution d'atoxyl avec 1/2 cc. d'hy-pobromite de soude (brome 5 cc., lessive de soude 50 cc. et eau 100 cc.), il se produit une coloration rouge qui persiste à chaud. Avec l'arsacétine, rien n'apparaît à froid ; à chaud, on observe un précipité brun-orangé.

5° En mélangeant 1 cc. de solution d'atoxyl avec 2 gouttes de solution aqueuse de nitrite de soude à 1 p. 100, 1 goutte de SO^4H^2 au vingtième et 5 gouttes d'ammoniaque, on voit apparaître une coloration rouge. On n'observe rien de semblable avec l'arsacétine

6° Si l'on ajoute goutte à goutte de l'eau bromée à 1 cc. de solution d'atoxyl, il se forme un précipité amorphe que surmonte

un liquide légèrement orangé. Avec l'arsacétine, le précipité est cristallisé sous forme de fines aiguilles disposées en houppes faciles à observer à un faible grossissement.

7° Enfin, si l'on chauffe 20 centigr d'arsacétine avec 10 cc. d'un mélange à parties égales d'alcool et de SO^{II}_2 , il se dégage une odeur manifeste d'éther acétique. Il ne se produit rien de semblable avec l'atoxyl.

Recherche de la colophane dans le baume de tolu. — MM. PERROT et GORIS (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de novembre 1908). — Les pharmaciens ont une tendance à exiger des droguistes un baume de tolu ferme et transparent ; pour obtenir un produit remplissant ces conditions, on l'additionne de colophane. MM. Perrot et Goris proposent le procédé suivant pour caractériser cette fraude ; on prend 5 gr. de baume de tolu pulvérisé, qu'on traite à froid, ou à chaud si l'on veut opérer plus rapidement, par 30 cc. de sulfure de carbone, qui pénètre complètement le baume de tolu et le rend visqueux ; on évapore la liqueur sulfo-carbonique ; on reprend le résidu par 10 cc. d'éther de pétrole ; on ajoute à la solution filtrée une solution d'acétate de cuivre au millième ; il se forme une coloration verte due à l'abiétate de cuivre, dans le cas où le baume de tolu renferme de la colophane. On peut ainsi déceler cette résine dans un baume de tolu n'en renfermant pas plus de 4 p. 100 ; la réaction est encore sensible à 2 p. 100, et cette sensibilité est plus que suffisante, attendu que la fraude n'est lucrative que si la quantité de colophane ajoutée est relativement importante.

Cette méthode n'est pas applicable au baume du Pérou, car des échantillons admis comme purs donnent la réaction verte caractéristique de l'abiétate de cuivre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sur les conditions de séparation du nickel par voie électrolytique. — M. A. SCHUMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1908, p. 2579). — L'auteur a recherché l'influence qu'exercent la composition de l'électrolyte, la forme des électrodes et le dépôt électrolytique du nickel. En voici les résultats :

La méthode à l'ammoniaque de Fresenius et Bergmann (électrolyse d'une solution de sulfate double de nickel et d'ammoniaque avec addition d' AzH^3) donne des résultats irréprochables.

La méthode de Classen (électrolyse d'une solution de sulfate double d'ammoniaque et de nickel additionnée d'acide oxalique), recommandée par tous les traités, est absolument inapplicable, parce que les résultats sont faussés par le dépôt de carbone, qui donne une surcharge. L'addition d'oxalate d'ammoniaque est nuisible ; il en est de même pour toutes les substances riches en carbone, comme les acides organiques, en particulier l'acide citrique.

En présence de l'acide borique, le dépôt quantitatif du nickel n'est obtenu que dans une capsule ou sur une toile ; sur une électrode conique, le dépôt est spongieux.

Par contre, en présence du pyrophosphate de sodium et du carbonate d'ammonium, les résultats sont excellents, les précipités étant bien brillants.

L'addition de faibles quantités d'acides minéraux (HCl et SO^2H^2) fausse les résultats ; le dépôt est beau et d'un brillant métallique, sauf sur la toile de platine.

La méthode à l'ammoniaque, appliquée au chlorure de nickel, donne de bons résultats lorsqu'on utilise comme électrodes la capsule ou la toile de platine ; sur le cône, on n'obtient des résultats satisfaisants qu'en éloignant les électrodes.

La séparation du nickel dans le nitrate, après addition d'ammoniaque, se fait bien en augmentant la surface des électrodes et la conductibilité de l'électrolyse par le sulfate d'ammoniaque.

En résumé, la toile de platine donne, en général, les meilleurs résultats ; la capsule est préférable à l'électrode conique ; car il se produit souvent, sur les bords du cône, des dépôts spongieux.

La méthode à l'ammoniaque fournit les meilleurs résultats, qu'on opère sur un sulfate, un chlorure ou un nitrate ; il est toutefois indispensable que les électrolytes soient fortement ammoniacales ; on améliore encore les conditions de dépôt en augmentant la conductibilité par addition de sulfate d'ammoniaque.

L'électrolyse ammoniacale a toutefois l'inconvénient de donner des dégagements abondants de vapeurs ammoniacales qui gênent les opérateurs et détériorent les appareils en laiton.

E. S.

Séparation des métaux précipités par l'hydrogène sulfuré. — M. H. BOLLENBACH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1908, p. 690). — Dans le groupe des métaux précipités par H^2S , le plomb est presque exclusivement précipité de sa solution nitrique par SO^2H^2 à l'état de sulfate de plomb. Cette réaction n'est pas très sensible ; le sulfate de plomb est assez soluble dans AzO^3H , de sorte que, dans les solutions fortement acides ou très

diluées, il n'y a pas de précipitation ; il faut alors évaporer et souvent chasser la plus grande partie de SO^2H^2 avant de pouvoir observer le précipité blanc. La précipitation n'est jamais quantitative, et le restant du plomb est, dans la plupart des cas, réprecipité avec le cadmium par H^2S dans la solution ammoniacale ; mais, par suite, la recherche du cadmium est rendue plus difficile, puisque la couleur jaune du sulfure de cadmium est complètement masquée par la couleur noire ou brun-noirâtre du sulfure de plomb. Ces différents inconvénients ont conduit l'auteur à rechercher une méthode pratique pour la séparation du plomb. Ce but peut être atteint rapidement et sûrement si l'on précipite le plomb de sa solution ammoniacale avec le bismuth à l'état de peroxydes. Tandis que l'hydroxyde de plomb est notablement soluble dans l'ammoniaque, le peroxyde est complètement insoluble. Comme moyen d'oxydation, le mieux est d'employer le persulfate d'ammoniaque, qui doit être naturellement exempt de plomb.

La partie du précipité obtenu par H^2S qui est insoluble dans le sulfhydrate est lavée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du chlore ; on la traite ensuite par AzO^3H ($D = 1,2$ à $1,3$). Le sulfure de mercure reste insoluble (si le précipité contenait encore des chlorures, il se dissoudrait une certaine quantité de sulfure de mercure par suite de la formation d'eau régale) ; les sulfures de plomb, d'argent, de bismuth, de cadmium et de cuivre passent dans la solution. Cette dernière est additionnée de quelques cc. de solution de persulfate d'ammoniaque à 10 p. 100, puis rendue nettement ammoniacale et portée à l'ébullition. Le précipité qui se forme se compose de peroxydes de plomb et de bismuth ; on filtre, et le filtratum est additionné de nouveau de quelques gouttes de solution de persulfate d'ammoniaque à 10 p. 100, pour rechercher si la précipitation est complète. Si tel est le cas, on procède de la manière suivante :

I. Après lavage, le précipité est dissous dans un peu de HCl , et la solution est divisée en deux parties. Dans la première moitié, on recherche le plomb en ajoutant du chromate de potasse après avoir d'abord rendu la liqueur ammoniacale et l'avoir ensuite acidifiée par l'acide acétique. Un précipité jaune indique la présence du plomb. Pour la recherche du bismuth, on additionne l'autre moitié d'un peu de chlorure d'étain, puis de lessive de soude, jusqu'à ce que le précipité blanc formé se soit redissous (la liqueur doit être nettement alcaline). Un précipité noir est constitué par l'oxydule de bismuth.

II. Le filtratum est acidulé par HCl , puis porté à l'ébullition pour détruire le persulfate d'ammoniaque (le persulfate doit être détruit parce que, par le traitement ultérieur par H^2S , il y aurait précipitation de soufre). S'il y a un précipité, c'est du chlo-

rure d'argent qu'on recueille sur un filtre et qu'on identifie à la manière habituelle. Le filtratum est rendu ammoniacal ; s'il y a du cuivre, il se produit une coloration bleue. Pour rechercher le cadmium, on décolore la liqueur bleue par le cyanure de potassium, puis on traite par H'S. Un précipité jaune indique le cadmium.

N. B.

Azotimètre à correcteur barométrique. — M. le D^r HERMAN (*Bull. de la Soc. chimique de Belgique*). — L'appareil imaginé par l'auteur est destiné au dosage de l'azote gazeux et en général de tout gaz mis en liberté par réaction chimique par voie humide (dosage du chlorure et du sulfate d'ammoniaque, dosage de l'urée, dosage des carbonates, évaluation de l'oxygène dégagé de H'O² par l'action de la catalase, etc.). Il pourrait même, d'une façon générale, être nommé *volumètre*.

Il se compose essentiellement d'un mélangeur M (voir la figure), relié par un tube en caoutchouc à une burette graduée B ; celle-ci est elle-même reliée de la même manière à la tubulure inférieure d'un réservoir à eau A, mobile verticalement le long d'une tige de cuivre et formant tube d'équilibre.

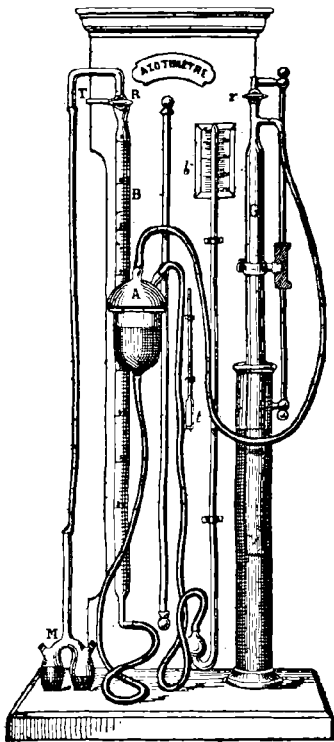
A sa partie supérieure, ce réservoir porte deux tubulures, servant à le relier à la cloche G d'un gazomètre, d'une part, et à la cuvette d'un baromètre à siphon, d'autre part.

Enfin, un thermomètre à mercure *t* complète l'appareil.

Le mélangeur est formé de deux ampoules en verre, soudées par le collet ; au point de réunion, est greffé un tube de verre qui sert, en quelque sorte, de tige à cette pièce.

Chaque ampoule porte une tubulure latérale pour l'introduction des substances employées à la réaction ; l'une d'elles porte un trait de jauge permettant d'employer toujours la même quantité de réactif.

La burette B, d'une contenance de 100 cc., porte une graduation au dixième de centimètre cube et une graduation donnant le poids de l'azote en milligrammes ; elle est pourvue, à sa



partie supérieure, d'un tube à air T et d'un robinet à 3 voies R, qui permet de fermer la burette par le haut ou de la mettre en communication avec le mélangeur, ou enfin de mettre celui-ci en connexion à la fois avec la burette graduée et l'air libre par le tube T.

Un trait d'émail, tracé sur le robinet à 3 voies, sert d'index, en indiquant la branche verticale du canal en T, creusé dans ce robinet.

Le gazomètre est formé d'une cloche G, s'enfonçant verticalement dans un récipient cylindrique en verre, pourvu d'une quantité d'eau suffisante. La cloche est munie, à sa partie supérieure, d'un tube à air et d'un ajutage latéral par lequel elle est reliée au réservoir A à l'aide d'un tube en caoutchouc.

Le gazomètre et le baromètre reliés au réservoir A constituent le correcteur barométrique.

Enfin, le thermomètre porte, outre la graduation centésimale, une échelle de correction combinée pour la température et la tension de la vapeur d'eau (cette échelle est omise dans la figure).

Maniement. — Le réservoir A est pourvu d'une quantité suffisante d'eau distillée.

Le robinet R est tourné de façon à mettre l'intérieur de la burette en rapport à la fois avec l'air libre et le mélangeur (index dirigé horizontalement à gauche). A ce moment, le robinet à air du gazomètre doit être ouvert.

Le mélangeur, pourvu du corps à analyser et du réactif, est branché sur la burette.

Le niveau de l'eau, dans celle-ci, est ramené au zéro, en élevant le réservoir jusqu'à ce que le niveau de son contenu corresponde lui-même au zéro.

Le robinet R est alors tourné, de façon à laisser subsister la connexion avec la burette, tout en interceptant la communication avec l'air libre (index tourné horizontalement à droite).

A ce moment, on produit la réaction en inclinant le mélangeur, de façon à mettre en contact le contenu des deux ampoules; on secoue le mélangeur en le tenant par la tige; le gaz dégagé refoule le liquide dans la burette, et, lorsque le niveau de l'eau ne varie plus dans celle-ci, on rétablit l'égalité des niveaux en abaissant le réservoir.

On procède alors à la correction barométrique, qui consiste à ramener à la pression normale de 760 mm. le volume gazeux dégagé par la réaction.

On tourne le robinet R, de façon à fermer la burette par le haut (index dirigé vers le haut à partir du centre du robinet).

Si la pression indiquée par le baromètre est supérieure à 760, on élève la cloche, après avoir fermé le robinet à air. Le niveau du mercure baisse, en même temps que le volume du gaz aug-

mente dans la burette. Si la pression est inférieure à 760, on procède à la manœuvre inverse. Dans les deux cas, on ramène la pression à 760, et, lorsque cette pression est réalisée dans le baromètre, elle l'est également dans la burette, puisque ces deux parties de l'instrument sont toutes deux reliées au réservoir.

Graduation.— Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la burette porte deux graduations, dont l'une, volumétrique, indique le nombre de cc. de gaz dégagé, tandis que l'autre exprime en milligr. le poids de l'azote dégagé. Chaque cc. correspond à $\frac{5}{4,3}$ milligr. à 17°; n cc. valent donc $\frac{n \times 5}{4,3}$ ou, plus facilement : $\frac{10 n}{8,6}$ milligr. à 17°.

La graduation en milligr., établie sur la burette, dispense de ce petit calcul ; cependant, comme tous les appareils ne sont pas absolument identiques, on fera bien de vérifier la graduation en opérant avec une solution de chlorure ammonique sec à 2 p. 100 dans l'eau distillée.

Avant de lire sur la burette le volume de gaz obtenu, il convient d'attendre pendant quelques minutes, afin que ce gaz ait repris la température ambiante, ce dont on s'assure au moyen d'un petit thermomètre traversant un des bouchons du mélangeur.

Pour la correction relative à la température et à la tension de la vapeur d'eau, M. Ghysen a dressé deux tables : l'une, à volume variable et à la température de 17°, l'autre, à volume constant et à température variable, suivant qu'on veut corriger le volume pour la température de 17° prise comme moyenne, ou bien qu'on veut ramener ce volume à 0° et à l'état sec, en comptant la réduction à faire sur 100 volumes à des températures variant de 10 à 25°.

Ces deux tables, inscrites sur la plaque du thermomètre et retracées ci-dessous, permettent d'arriver à un haut degré de précision dans l'évaluation du gaz dégagé.

Coefficient multiplicateur à appliquer au volume lu, après correction barométrique, pour le ramener à la température de 17° sur l'eau.	Température	Table indiquant le volume de 100 volumes lus sur l'eau ramenés à 0° et à l'état sec, après correction barométrique.
1.031	10°	95.27
1.027	11°	94.88
1.023	12°	94.47
1.018	13°	94.05
1.013	14°	93.63
1.009	15°	93.21
1.004	16°	92.78
1.000	17°	92.36
0.995	18°	91.92
0.990	19°	91.49
0.985	20°	91.04
0.980	21°	90.60
0.976	22°	90.16
0.971	23°	89.72
0.966	24°	89.25
0.961	25°	88.77

Réactions colorées produites par l'hypobromite de soude sur les composés phénoliques et les composés aromatiques azotés. — MM. WILLIAM DEHN et SILAS SCOTT (*Chem. News*, 1908, p. 200). — L'acide hippurique donnant avec l'hypobromite de soude une réaction colorée caractéristique, les auteurs ont pensé que d'autres substances organiques pouvaient donner aussi une réaction caractéristique avec ce réactif.

Ils ont, en effet, reconnu que l'hypobromite de soude, seul ou avec l'ammoniaque, peut être considéré comme un des réactifs les plus commodes pour rechercher et identifier beaucoup de composés phénoliques et de composés aromatiques azotés.

Pour ces recherches et dans le but de déterminer les limites de sensibilité respective, des solutions aqueuses de substances variées ont été préparées d'après les concentrations suivantes : I, solution à 1 p. 100 ; II, solution à 1 p. 1.000 ; III, solution à 1 p. 10.000 ; IV, solution à 1 p. 100.000 ; V, solution à 1 p. 1.000.000.

Dans les expériences suivantes, le réactif a été ajouté goutte à goutte à environ 5 cc. de la solution à essayer. Lorsqu'une série de colorations sont données, elles indiquent l'effet progressif résultant soit de la durée de l'essai, soit de l'addition d'une plus grande quantité d'hypobromite de soude. Les abréviations suivantes sont employées pour indiquer les conditions et la manière de faire les essais :

(A) Traitement par l'hypobromite de soude à la température ordinaire.

(A') Traitement par l'ammoniaque, puis par l'hypobromite de soude à la température ordinaire.

(B) En premier lieu, chauffage à l'ébullition, puis traitement par l'hypobromite de soude.

(B') Traitement par l'ammoniaque, chauffage, puis traitement par l'hypobromite de soude.

Dans ces essais, les solutions ne doivent pas être acides, pour qu'il n'y ait pas mise en liberté de brome par l'addition d'hypobromite de soude. Un excès d'ammoniaque doit être évité, parce qu'il détruirait l'hypobromite de soude. Ce réactif doit être ajouté graduellement, non-seulement parce qu'il peut donner une série de colorations variées, mais aussi parce qu'il pourrait détruire les colorations qu'il aurait pu donner en premier lieu ; par conséquent, l'addition d'un excès de ce réactif doit être évitée.

Les conditions des expériences et la concentration des solutions qui donnent des résultats négatifs n'ont point été signalées dans les descriptions suivantes. Lorsqu'on chauffe et que, par l'addition de l'ammoniaque, on obtient les mêmes résultats que ceux décrits en (A), seuls les résultats obtenus dans ce dernier cas sont décrits.

· COMPOSÉS PHÉNOLIQUES.

Phénol. — (B) et (B') : I., vert d'eau foncé ; II., même coloration ; III., vert d'eau clair. L'ammoniaque est nécessaire, et la chaleur aide ces réactions colorées.

Pyrocatechine. — (A), (A'), (B), (B') : I., II., vert brillant, devenant rapidement brun foncé. (B), (B') : III., brun-rosé, devenant brun-ambré. — Ces réactions sont plus sensibles avec l'ammo-

niaque et la chaleur. La coloration est transformée en jaune par l'addition d'un excès d'hypobromite.

Résorcine. — (A) : I., jaune-brun ; II., brun-ambré ; III., jaune-paille. (A') : I. brun-noir foncé ; II., vert-ambré foncé. (B) : I., brun-ambré ; II., vert ambré ; III., vert-ambré ; IV., jaune-paille. (B') : I., brun-noir foncé ; II., vert-ambré foncé ; III., ambré-verdâtre ; IV., faiblement rosé. Les colorations sont intensifiées par l'emploi de l'ammoniaque et de la chaleur ; elles sont détruites, au contraire, par l'addition d'un excès d'hypobromite et par un chauffage prolongé.

Hydroquinone. — (A) : I., vert-chrome, se transformant immédiatement en jaune-brun et brun-noir foncé ; II., vert-chrome, devenant brun foncé ; III., vert clair, peu longtemps. (A') : I., brun foncé ; II., même coloration ; III., coloration très fugace vert clair. (B) : l'ammoniaque seule donne une belle nuance d'un jaune d'or-ambré ; I., noir-brun ; II., ambré foncé ; III., ambré clair. Les colorations sont moins sensibles avec l'ammoniaque et la chaleur ; un excès d'hypobromite diminue la coloration, et il se produit une odeur rappelant la quinone.

Distinction des diphénols. — A une solution de concentration d'environ 0gr.10 p. 100, on ajoute une goutte d'ammoniaque : l'hydroquinone donne une coloration jaune d'or. L'addition de 2 à 3 gouttes d'hypobromite de soude donne, avec la pyrocatéchine, une coloration brun-noir ; avec la résorcine, une coloration verte, et avec l'hydroquinone, une coloration brun-rougâtre.

Pyrogallol. — (A) : I., ambré, rouge-brun, brun-noir foncé ; II., ambré, brun-rouge foncé ; III., ambré. (A') la même coloration que (A), mais moins sensible. (B) : l'ammoniaque seule donne une coloration ambrée ; I.-III., même coloration que plus haut ; IV., ambré.

Phloroglucine. — (A) : I., ambré-verdâtre, vert-brunâtre, violet foncé, violet-brun foncé ; II., violet, rouge-brun, ambré. (A') : I., brun-noir ; II., rouge-brun. (B) et (B') : I., violet foncé, brun-noir foncé ; II., violet foncé ; III., violet. La coloration violette qui se produit, même avec l'ammoniaque, dans une solution chaude, distingue aisément la phloroglucine des autres phénols.

Orthocrésol. — (A) : I., vert de chrome sale, brun, brun sale ; II., brun-ambré, brun. (B) : I., vert de Paris, vert-brunâtre foncé, vert sale, précipité jaunâtre ; II., vert de chrome brillant, vert d'herbe, ambré ; III., vert d'eau, jaune-paille.

Métacrésol. — (A) : I., rose-ambré, brun clair ; II., ambré. (B) : I., vert-bleuâtre, vert-brunâtre foncé, brun, ambré, précipité blanc sale ; II., vert-émeraude brillant, vert-ambré ; III., vert clair, ambré.

Paracrésol. — (A) : I., rose, rose-ambré, brun clair, précipité blanc sale ; II., rose, ambré ; III., jaune clair. (B) : I., ambré clair, brun ; II., ambré.

Les crésols se distinguent par la non-formation d'une coloration verte avec le *para*, lorsqu'on traite celui-ci par l'ammoniaque et l'hypobromite de soude ; le composé *ortho* donne une coloration brun sombre, et le composé *méta* une coloration brun clair, lorsqu'on traite ces deux derniers corps par l'hypobromite de soude.

Crésol. — (A) : I., rose, rouge-vineux, rouge-brun foncé. II., ambré, rose, ambré, rouge, brun ; III., jaune clair. (B) : I., vert d'eau, vert foncé sale, brun foncé ; II., rose-ambré clair, brun-ambré ; III., ambré.

α Naphtol. — (A) : I., pourpre, brun-pourpre, brun-noir ; II., pourpre, vert-noirâtre sale, vert-brunâtre, violet-pourpre ; III., vert d'eau, ambré, violet-rose ; IV., légèrement rosé ; (A') : I., vert sale, brun, brun-noirâtre, noir-brunâtre ; II., vert d'eau, brun-ambré ; III., vert-jaunâtre. (B) : I., vert-bleuâtre, bleu-indigo, vert-noirâtre ; II., vert-bleuâtre, vert sale. (B') : I., vert sale, brun foncé ; II., vert d'eau, brun-ambré noirâtre.

β Naphtol. — (A) : I., vert-jaunâtre, brun-ambré foncé, noir-brun ; II., vert-ambré, brun foncé ; III., ambré ; IV., jaune-paille. (A') : I., rose-brunâtre, rouge-vineux, rouge-brun foncé ; II., rose-ambré, rouge-brunâtre ; III., rose-ambré. (B) : I., ambré, jaune-verdâtre, vert-brunâtre ; II., ambré, brun-ambré. *Les naph-tols sont reconnus* le mieux dans les solutions. (A) : II., pourpre avec l' α , brunâtre avec le β .

DÉRIVÉS DES PHÉNOLS.

Acide salicylique. — (B), (B') : I. II., vert de chrome clair. La coloration devient ambrée par l'addition d'un excès d'hypobromite de soude et redevient plus verte par l'addition d'un plus grand excès d'ammoniaque.

Thymol. — *2-isopropyl-5-méthylphénol.* — (B') : I-II, vert-nickel brillant ; III., coloration légèrement verdâtre. Un excès d' AzH_3 doit être évité. La coloration verte est très belle et est un essai caractéristique pour le thymol.

Salol. — (B') : I., mêmes colorations que pour le phénol et l'acide salicylique. La coloration se développe mieux en chauffant ou avec le temps.

Gaïacol, o. méthoxyphénol. — (A), (A') : I., rouge-brun foncé ; II., brun-ambré. (B), (B') : I., vert-bleu foncé ou vert-brunâtre ; II., vert de chrome. Les colorations données par le gaïacol se rapprochent plus de celles données par le phénol que de celles données par la pyrocatechine.

Vanilline. — *3-méthoxy-4-oxybenzaldéhyde.* — (B') : I.-II., belle couleur ambrée.

Arbutine. — (A) : I., rose, ambré ; II., mêmes colorations. (B') : I., vert de nickel foncé ; II., même coloration.

Eugénol. — 4-propényl. 2-méthoxyphénol. — (A), (A'), (B), (B') : I.-II., jaune d'or, qui devient brun foncé.

Essence de girofle (contient de l'eugénol). — (B') : I., rouge-brun foncé ; II., jaune-brunâtre. L'ammoniaque seule donne une coloration d'un jaune-citron très brillant.

Essence de poivre (contient de l'eugénol). — (B') : I., rouge-ambré, brun, rouge-brun foncé ; II., rouge-ambré, brun, ambré. L'ammoniaque seule donne une belle coloration jaune-citron.

D'autres essences volatiles, essayées comme il vient d'être indiqué ci-dessus, ne donnent aucune coloration caractéristique. Quelques composés aromatiques, comme le *safrol*, l'*apiol*, l'*anéthol*, etc., ne donnent aucune coloration, même après ébullition prolongée avec des alcalis concentrés ; cependant, dans cette dernière condition, l'essence de *wintergreen* donne la même coloration verte que l'acide salicylique.

Acide gallique. — (A) : I., rosé, ambré, brun, brun-noir ; II., rosé, rose-ambré, vert d'herbe, brun, vert-ambré, brun-ambré ; III., rose, brun, ambré. Les alcalis seuls donnent premièrement une coloration rose, puis une coloration vert d'herbe, qui finalement devient brune, mais celles-ci sont grandement intensifiées par l'action de l'hypobromite de soude.

Acide tannique. — (A) : I.-II., rose, ambré, brun, brun foncé ; III., rose, rose-ambré, ambré ; IV., rose. Les alcalis seuls donnent premièrement une coloration rose, qui devient ensuite brune ; avec ce composé, comme avec l'acide gallique, le pouvoir oxydant de l'hypobromite de soude intensifie et augmente considérablement le développement des colorations.

COMPOSÉS AROMATIQUES AZOTÉS.

Aniline. — (A) : I., rouge-orangé, rouge-brun foncé ; II., ambré sombre, orangé foncé ; III., ambré, orangé sale ; IV., jaune brillant. (A') : I., orangé, brun foncé ; II., orangé, brun foncé ; III., ambré. Avec (A') les solutions I. dégagent une odeur de phénylisocyanide.

O. Toluidine. — (A) : I., rouge-brique, violet, pourpre, pourpre-noirâtre, noir-brun foncé ; II., rouge-brun ou rouge-orangé ; III., rouge-ambré ; IV., jaune-paille brillant. (A') : I., violet-pourpre, pourpre-noirâtre ; II., jaune, rose-ambré, rouge-brun ; III., jaune d'or. Avec (A') les solutions I. donnent une odeur de phénylisocyanide.

P. Toluidine. — (A) : I., rose, rose-rougeâtre ; rouge-brun ; II., rose, jaune sale. (A') : I., violet, brun-noir ; II., rose-ambré, brun.

Ces deux toluidines et l'aniline sont aisément distinguées par la coloration orangé donnée par l'aniline et par le changement de coloration et aussi par l'aspect plus foncé de celles-ci avec l'orthotoluidine.

P. Phénylènediamine. — (A) : I., vert-bleu brillant, pourpre foncé, pourpre-noirâtre, noir-brun ; II., vert d'herbe foncé, pourpre foncé, brun sale ; III., vert d'herbe, brun-ambré, violet-pourpre, précipité blanc cailleboté ; IV., ambré brillant. (A') : I., rouge-sang foncé, pourpre, brun-noir ; II., rouge-brun foncé ; III., ambré. (B') : I.-II., pourpre foncé, brun ; III., brun-ambré. Les colorations sont très caractéristiques.

M. Nitraniline. — (A) : I., jaune, brun sale ; II., jaune d'ocre ; III., jaune clair. (A') : I., rouge-brun ; II., brun sale ; III., jaune clair.

Acide parasulfanilique. — (B') : I., rouge-brun foncé ; II., ambré ; III., jaune clair.

Benzamide. — (A') : I.-II., jaune, brun foncé, brun-noirâtre, précipité ; III., jaune-ambré. La coloration n'est pas facilement modifiée, même par un excès d'hypobromite de soude. On obtient, dans ce dernier cas, une odeur très intense de phénylisocyanide.

Phényluréthane. — (A') : I., brun ou rouge-brun, odeur de phénylisocyanide ; II., jaune sombre. (B') : I., orangé, brun.

Phénylhydrazine. — (A') : I.-II., orangé sale.

Ammonol. — (B') : I., jaune-rougeâtre ; II., ambré.

Les amines et amides grasses ne donnent aucune coloration caractéristique avec l'hypobromite de soude ; les composés *aliphatiques* sont insensibles à ce réactif, qui est, au contraire, un *réactif spécifique* des composés *aromatiques*.

ALCALOÏDES ET GLUCOSIDES LES PLUS COMMUNS

Quarante des alcaloïdes ou glucosides les plus communs ont été soumis à l'action de l'hypobromite de soude ; les suivants ont seuls donné des colorations caractéristiques.

Morphine. — (A'), (B') : I., brun-ambré sombre ; II., ambré ; III., jaune clair. L'essai est plus concluant avec l'ammoniaque ; la coloration est détruite par un excès d'hypobromite de soude.

Codéine et *Dionine.* — Donnent les mêmes colorations que la morphine, mais elles sont moins sensibles.

Apomorphine. — (A) : I., brun foncé, vert de chrome foncé ; II., rose-ambré, brun foncé, vert de chrome foncé, vert plus clair, ambré ; III., rose clair, jaune clair. Ces dernières colorations sont très caractéristiques, surtout en solution II.

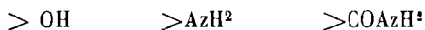
Esérine. — (A) ; I., rouge clair ; II., rose. (A') : I., rouge-sang foncé ; II., rouge de bichromate ; III., rose clair. Les alcalis donnent une coloration rouge, mais l'hypobromite de soude et la chaleur intensifient considérablement cette coloration.

Antipyrine. — (A) : I., rose-ambré. La coloration est détruite par un excès d'hypobromite de soude.

Phénacétine. — (B') : I., brun-ambré foncé ; II., ambré.

Acétophénétidine. — (B) : I., brun-ambré foncé ; II., ambré.

Quoique ne donnant aucune coloration caractéristique, quelques-uns des autres alcaloïdes donnent des odeurs particulières. Par exemple, la scopolamine et l'hyoscyamine donnent une odeur semblable à la phénylisocyanide ; la caféine donne une odeur de méthylamine ; l'atropine et la cinchonidine donnent d'autres odeurs caractéristiques. Comme résumé des réactions colorées décrites ci-dessus et des résultats négatifs obtenus avec quelques-uns des composés organiques appartenant à d'autres groupes, on peut conclure que l'hypobromite de soude est un réactif excellent pour rechercher et caractériser les composés phénoliques et les composés aromatiques amidés. Aucun des composés aliphatiques ou terpéniques essayés n'a donné de coloration, sauf ceux des types :



Avec la paraphénylène-diamine, on obtient presque quantitativement un composé solide et cristallisé fondant en se décomposant à 105°. Celui-ci et ceux donnés par les autres produits sous l'influence de l'hypobromite de soude sont étudiés actuellement par l'auteur.

H. C.

Essai des comprimés de sublimé. — M. P. FIORA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1908, p. 40). — L'essai rapide des comprimés de sublimé peut se faire de la façon suivante : dissoudre un comprimé de 1 gr. dans une petite quantité d'eau et ajouter 1gr.223 d'iodure de potassium ; laisser déposer le précipité et filtrer ; l'addition de quelques gouttes de solution à 1 p. 100 de chlorure mercurique ne doit pas donner de précipité dans le liquide filtré si la quantité de sublimé corrosif était exacte. Dans le cas contraire, l'excès d'iodure ajouté donne un précipité caractéristique d'iodure mercurique.

A. D.

Moyen de distinguer la morphine de l'oxydimorphine. — M. HOSHIDA (*Pharmaceutische Zeit.*). — L'auteur a combiné l'emploi du réactif formol-acide sulfurique avec le réactif de Fröhde pour distinguer la morphine de l'oxydimorphine. Il prépare, au moment du besoin, un mélange composé de 0gr.15 de molybdate de soude, 10 gouttes de formol et 30 cc. de SO⁴H² concentré. Ce réactif donne, avec l'oxydimorphine, une coloration violette, qui passe au vert-bleu et qui disparaît par addition d'eau ; la morphine donne une coloration violette, qui passe au bleu-violet, puis au vert sale.

Réactions de la scopolamine. — M. RIOCHARD (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1907, n° 32). — On délaye avec de l'eau du bromhydrate de scopolamine et du naphтол α ou β ; on chauffe afin d'évaporer l'eau ; on ajoute HCl au résidu ; on évapore de nouveau, et l'on ajoute au résidu de la solution concentrée de potasse ; il se forme, aux points de contact, une coloration jaune plus forte avec le naphтол α qu'avec l'autre. Si l'on chauffe lorsqu'on a ajouté la potasse, il se produit, avec les deux naphтоls, une coloration verte.

Si l'on prend un petit cristal de ferrocyanure de potassium, qu'on l'additionne de bromhydrate de scopolamine et d'HCl, il se produit à froid une coloration bleue.

Recherche du sucre de canne dans le sucre de lait. — MM. A. BEYTHIEN et A. FRIEDRICH. (*Pharm. Centralhalle*, 1907, p. 39). — La falsification du sucre de lait par le sucre de canne est avantageux à cause de la différence de prix entre les deux sucres. L'auteur a essayé les différentes méthodes de séparation (l'alcool dilué, la détermination du pouvoir réducteur et la polarisation). Ces méthodes employées pour la recherche de petites quantités de sucre de canne ne sont pas assez sensibles. Il faut donc procéder à cette recherche par des réactions colorées.

La réaction de Scliwanoff, modifiée par Dekker, a donné de bons résultats : on dissout 1 gr. de sucre de lait dans 8 cc. d'eau ; on ajoute 0gr.05 de résorcine et 2 cc. d'HCl, et l'on chauffe au bain-marie. 1 p. 100 de sucre de canne donne encore une coloration rouge.

La méthode de Pinoff est un perfectionnement de la réaction à la résorcine. Le sucre est chauffé avec une solution alcoolique de résorcine (5 gr. de résorcine dans 100 cc. d'alcool à 96°) et avec un mélange de 750 cc. d'alcool à 96° et 200 cc. de SO^4H^1 concentré. Le sucre de canne commence à donner une coloration rouge au bout d'une demi-minute, tandis que le sucre de lait réagit un peu, mais beaucoup plus lentement.

SO^4H^1 concentré permet aussi de caractériser le sucre de canne ; celui-ci se colore en noir, tandis que le sucre de lait est à peine altéré.

D'après E. Schmidt, on projette le sucre à essayer sur SO^4H^2 concentré ; le sucre de lait pur reste inaltéré pendant 15 minutes environ ; le sucre de canne noircit immédiatement, au bout de 3 à 4 minutes au plus. Les fibres de papier à filtre se colorent aussi en noir, néanmoins l'essai est très utile pour séparer les produits suspects.

En présence de l'huile de sésame et d'HCl (réaction de Beau-douin), on caractérise nettement une teneur de 1 p. 100 en sucre

de canne dans le sucre de lait. L'auteur prend 0gr.5 de substance, 2 cc. d'huile et 2 cc. d'HCl.

Le procédé de Gotton est également propre à la recherche du sucre de canne dans le sucre de lait. A 10 cc. d'une solution de sucre de lait à 5 ou 6 p. 100, on ajoute 10 cc. d'HCl dilué à 1/40 et 0gr.5 de molybdate d'ammoniaque pulvérisé, et l'on chauffe au bain-marie à 60-70° ; le sucre de lait ne donne rien, tandis qu'en présence du sucre de canne, le molybdate qui se dépose se colore en bleu.

Enfin, l'auteur a constaté que la méthode de Lorin convient également pour cette recherche. Le sucre à essayer est mélangé intimement avec de l'acide oxalique exempt d'eau et chauffé pendant 5 minutes au bain-marie dans un tube à essai. En présence du sucre de canne, il se produit une coloration jaune, allant jusqu'au noir.

N. B.

Caractérisation du mouillage du lait. — M. WAUTERS (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1909, p. 6). — L'eau que les falsificateurs ajoutent au lait contient souvent de fortes quantités de nitrates ; dans certaines fermes, la proportion s'élève à 3 décigr. et même davantage par litre. Il suffit de rincer des cruches avec une pareille eau pour que le lait donne la réaction des nitrates avec le sulfate de diphenylamine ; cette réaction est, en effet, excessivement sensible.

D'autre part, il a été démontré que les vaches auxquelles on a donné des nitrates peuvent fournir du lait contenant une faible proportion de nitrates.

La présence de petites quantités de ceux-ci ne sont donc pas une preuve absolue d'addition d'eau.

La réaction se fait, d'ordinaire, sur le sérum du lait ; mais elle s'effectue très bien aussi directement sur le lait ; il suffit d'introduire dans un tube à essai une certaine quantité de réactif et de verser ensuite doucement du lait ; à la zone de contact, on observe la coloration bleue caractéristique, s'il y a des nitrates.

Cet essai très rapide pourrait servir aux laiteries et aux marchands de lait pour essayer les laits qui leur sont fournis ; une analyse prouverait si la présence des nitrates est accidentelle ou si elle provient d'addition d'eau, et le laitier pourrait écarter ainsi les fournisseurs malhonnêtes.

Recherche de petites quantités d'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique. — L. E. HINKEL (*The Analyst*, novembre 1908, p. 417). — La plupart des méthodes proposées pour la recherche de petites quantités d'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique consistent à

oxyder le mélange des deux alcools, de manière à les transformer en leurs aldéhydes correspondantes, puis à identifier la formaldéhyde formée, en supposant que l'alcool éthylique se transforme intégralement en acétaldéhyde. Une spirale de cuivre chauffée, le permanganate de potassium et le bichromate de potasse ont été employés comme agents oxydants.

L'auteur a constaté que des traces de formaldéhyde sont invariablement produites par l'oxydation de l'alcool éthylique pur ; par conséquent, il est impossible de rechercher de faibles traces d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique par l'une ou l'autre des méthodes d'oxydation, la réaction ne se produit que lorsqu'il existe au moins 5 p. 100 d'alcool méthylique.

L'auteur a étudié depuis les nombreux procédés qui ont été recommandés pour l'identification de la formaldéhyde dans un mélange d'aldéhydes ; voici le plus sensible : la formaldéhyde et la morphine, en présence de SO^4H^2 concentré, donnent une coloration *violette* intense, tandis que l'acétaldéhyde, dans les mêmes conditions, donne une coloration *orangé*. Cet essai s'obtient en ajoutant quelques gouttes d'une solution de chlorhydrate de morphine à 0,5 p. 100 à une solution diluée de formaldéhyde placée dans un tube à essai ; on fait couler avec précaution SO^4H^2 concentré le long des parois du tube, de manière à former une couche de cet acide au-dessous de celle de formaldéhyde ; de cette façon, à la surface de contact des deux couches liquides, on observe une belle coloration violette. Cet essai est extrêmement

sensible et permet de déceler $\frac{1}{1.000.000}$ de formaldéhyde. La coloration *orangé* produite par l'acétaldéhyde peut masquer celle donnée par une trace de formaldéhyde ; mais ces deux aldéhydes peuvent être facilement séparées par distillation, car, lorsqu'on distille avec précaution une solution aqueuse contenant ces deux composés, l'acétaldéhyde passe la première, et la formaldéhyde ne distille qu'en dernier lieu.

Par oxydation de l'alcool éthylique pur et séparation par distillation de l'acétaldéhyde produite, les quelques traces de formaldéhyde formée donnent une légère ligne violette avec l'essai à la morphine. L'addition de 5 p. 100 d'alcool méthylique à l'alcool éthylique donne une réaction très nette, qui ne peut être confondue avec celle donnée par l'alcool éthylique pur.

La quantité de formaldéhyde formée avec l'alcool éthylique varie considérablement suivant les conditions de l'oxydation ; plus celle-ci est énergique, plus il se produit de formaldéhyde ; avec la spirale de cuivre chauffée ou avec un excès de permanganate alcalinisé, la proportion de formaldéhyde est assez marquée ; mais, si l'on emploie le persulfate d'ammoniaque, la proportion de formaldéhyde est relativement faible. Si le mélange de bichromate de potasse et de SO^4H^2 est employé très concentré

et en quantité un peu considérable, l'oxydation obtenue, soit à froid, soit à chaud, donne une proportion de formaldéhyde assez importante, tandis que, si le mélange précédent est très dilué et employé sans excès, il ne se forme que des traces de formaldéhyde.

Après de nombreux essais, l'auteur s'est arrêté à la méthode suivante pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique. 4 cc. du mélange des deux alcools est placé dans un petit ballon; on l'additionne soit de 0gr.80 de persulfate d'ammoniaque, puis de 3 cc. de SO^4H^2 dilué au 1/5, soit de 1gr.50 de bichromate de potasse et de 1gr.5 de SO^4H^2 concentré. Dans les deux cas, le mélange est dilué avec 20 cc. d'eau; le ballon est relié à un petit réfrigérant et chauffé rapidement avec un bec Bunsen; le distillatum est recueilli par fractions de 2 cc. environ successivement dans cinq tubes à essais. Les deux premiers tubes, qui renferment presque toute l'acétaldéhyde, peuvent être rejetés; aux trois autres tubes on ajoute quelques gouttes de solution de chlorhydrate de morphine à 0gr 50 p. 100, puis SO^4H^2 dans les conditions qui ont été indiquées plus haut et, dans le cas de la présence de la formaldéhyde, il se forme, à la jonction des deux liquides, un anneau violet. H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires, par le Dr J. LEWKOWITSCH, ingénieur chimiste, expert en savonnerie et corps gras au *City and guilds of London Institute*, traduit du manuscrit rédigé pour cette édition par l'auteur, par Em. BOUROUT, ingénieur chimiste. *Tome II* de 860 pages, avec tableaux, 12 fig. et 6 microphotographies (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands Augustins, Paris, VI^e). Prix : 30 fr. — Ce nouveau volume de M. Lewkowitsch fait suite à celui paru à la fin de l'année 1906.

Le chapitre XIII, consacré à la préparation des huiles, graisses et cires, a été entièrement écrit à nouveau et a reçu ainsi de l'auteur et du traducteur de nombreux développements techniques. Quand au chapitre XIV, les monographies qui le constituent, pour la plupart entièrement refondues, ont été complétées et mises à jour tant au point de vue scientifique qu'au point de vue analytique et technique; enfin, on les a augmentées de statistiques puisées aux sources les plus dignes de foi, tandis que, pour faciliter la consultation du volume et en accroître l'utilité, on l'a fait suivre d'index des noms botaniques et zoologiques des végétaux et animaux dont dérivent les matières grasses étudiées.

Le développement considérable des matières traitées, comparativement à l'édition anglaise originale, a obligé à diviser le second volume en deux, de sorte que l'ouvrage entier comportera trois volumes.

En résumé, l'ouvrage entièrement nouveau que nous apporte la collaboration éclairée de l'auteur et du traducteur constitue une édition française vraiment originale, qui rendra les plus grands services aux analystes, aux experts et aux techniciens.

Au moment où s'organise, chez nous, la répression des fraudes en matières alimentaires, l'analyste et l'expert qui s'intéressent aux falsifications des matières grasses et à leur recherche apprécieront particulièrement l'esprit critique avec lequel l'auteur décrit les unes et les autres, alors surtout que cet esprit critique est fondé sur l'autorité d'une longue expérience.

Quant aux techniciens, ils trouveront, dans le chapitre XIII et les monographies du chapitre XIV, des développements nouveaux sur la fabrication et l'utilisation des huiles, graisses et cires, en attendant que soient étudiées en détail les industries qui en dérivent, ce qui fera la matière du troisième volume.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

7^e Congrès international de chimie appliquée de Londres. — Nous rappelons à nos lecteurs que le 7^e Congrès international de chimie appliquée se tiendra cette année à Londres du 27 mai au 2 juin. On trouvera dans ce Recueil (1908, p. 372) les renseignements nécessaires relativement aux sections du Congrès.

La cotisation est fixée à 25 francs pour les membres actifs et à 17 fr. 50 pour les dames accompagnant les congressistes.

Un comité de dames est formé pour procurer aux dames des congressistes un séjour aussi agréable que possible.

Les membres désireux de faire des communications sont priés de se mettre en rapport avec les secrétaires des comités de leur pays respectif.

Des dispositions sont prises pour assurer le logement et toutes les commodités nécessaires aux congressistes pendant leur séjour en Angleterre, mais, pour cela, il est essentiel que les adhésions à ce Congrès parviennent le plus tôt possible au secrétariat général, 20, Cromwell-Crescent, Londres, S. W.

Les discussions auront lieu dans les langues suivantes, au gré des congressistes : anglais, français, allemand et italien. Les procès-verbaux des séances seront rédigés en anglais.

Le Congrès comprendra des assemblées générales et des séances de sections.

Les auteurs de communications ne pourront conserver la parole pendant plus de 10 minutes, et les congressistes qui auront des observations à présenter sur ces communications ne pourront parler pendant plus de 5 minutes, ni prendre la parole plus de deux fois sur le même sujet.

Nous sommes heureux d'annoncer que M. Guillaumin, membre du Syndicat des chimistes, a été récemment nommé *Officier d'Académie*.

D'autre part, au banquet du Syndicat, qui a eu lieu le 27 février dernier, MM. Truchot et Dufrenne, membres du Conseil d'administration du Syndicat, ont reçu des mains de M. Roux, qui présidait ce banquet au lieu et place de M. le ministre de l'Agriculture, la croix de *Chevalier du Mérite agricole*.

Nous adressons nos félicitations à ces trois collègues.

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 Michel, Paris (6).

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.

INGÉNIEUR CHIMISTE ancien élève des Universités de Lille et de Paris, ex-chimiste de sucrerie, des établissements Kuhlmann, du ministère des Finances, ancien chef de laboratoire commercial, cherche situation de chimiste en chef ou de directeur de fabrique de produits chimiques ou alimentaires. — Adresser les demandes au Bureau des *Annales*, 45 rue Turenne, aux initiales E. D.

INGÉNIEUR CHIMISTE bon analyste, 27 ans, ex-chef de fabrication dans amidonnerie, actuellement chimiste et chef de fabrication dans industrie d'huiles de graissage, demande situation similaire ou direction d'usine. — Adresser offres au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales C. F.

ON DEMANDE D'OCCASION Saccharimètre Laurent à lumière jaune ; Colorimètre Laurent ou Dubosc ; Oléoréfractomètre. — Adresser les offres à M. REVOL, chimiste, 49, Rue de l'Hôtel de Ville, Lyon.

A VENDRE balance de précision de Sartorius (Göttingen), sensible au dixième de milligr., force 200 gr., en état de neuf. Adresser les demandes à M. HUBERT, chimiste, 3, avenue Saint-Saëus, à Béziers.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique,

Par MM. I. POUGET et D. CHOUCHEK.

L'acide phosphomolybdique est un réactif très sensible des alcaloïdes, avec lesquels il forme des précipités très peu solubles; nous nous sommes servis de cette réaction pour doser l'acide phosphorique.

Lorsqu'on ajoute, à une solution très diluée d'acide phosphorique (contenant seulement quelques dixièmes de milligr. de P_2O_5 par litre), une solution de molybdate de soude, de l'acide azotique, puis quelques cc. d'une solution étendue d'un alcaloïde, il ne tarde pas à se former un trouble dû à la précipitation du phosphomolybdate de l'alcaloïde.

La couleur, l'intensité du trouble dépendent de l'alcaloïde employé; l'intensité dépend aussi des proportions des divers éléments: alcaloïde, molybdate, acide azotique, *acide phosphorique*. On conçoit qu'en comparant, au colorimètre, la teinte développée dans un liquide contenant une quantité inconnue d'acide phosphorique à celle d'un type préparé avec une quantité connue et dans des conditions identiques, on puisse déduire de cette comparaison la proportion d'acide phosphorique contenue dans le liquide.

Nos expériences nous ont montré que l'application de la méthode dont nous venons d'indiquer le principe est plus facile avec la strychnine qu'avec les autres alcaloïdes (spécialement la quinine et la cocaïne); elles nous ont conduits à utiliser le réactif suivant, qui a une très grande sensibilité:

A 10cc. d'une solution de molybdate de soude à 15 p. 100, on ajoute 2cc. 5 d'acide azotique pur, puis 1 cc. d'une solution saturée à froid de sulfate de strychnine.

Ce réactif jaunit après sa préparation, par suite de l'action de l'acide azotique sur la strychnine; pour les recherches quantitatives, on ne doit employer qu'un réactif de préparation récente ou tout au moins peu coloré et parfaitement limpide; on le filtre si c'est nécessaire (1). 2cc. de ce réactif, ajoutés à 50cc. d'une

(1) On peut faire à l'avance le mélange des deux premières solutions; pour la préparation du réactif, on ajoute, à 5cc. de liqueur nitromolybdique, 0cc. 4 de sulfate de strychnine. Il faut toujours agiter le mélange pendant l'addition de l'alcaloïde, afin de faciliter la dissolution du précipité qui se forme en premier lieu.

solution d'un phosphate contenant environ 3,7 p. 100 d'acide azotique libre (ou 7 cc. d'acide azotique pur à 36° B. dans 100 cc.), y provoquent la formation d'un louche opalescent, dont l'intensité augmente avec le temps; en l'absence d'acide phosphorique, la liqueur reste indéfiniment limpide.

Cette réaction permet de déceler la présence de très petites quantités d'acide phosphorique: une solution contenant seulement 0 milligr. 005 dans 100 cc. prend, après 5 à 10 minutes, une teinte opaline qui se développe lentement, mais qui est très nette après 20

ou 25 minutes; la sensibilité est donc de $\frac{5}{100.000.000} = \frac{1}{20.000.000}$

bien supérieure à celle du réactif de Nessler, qui n'est que de

$$\frac{1}{10.000.000} \text{ (1).}$$

L'opalescence des liquides ainsi traités se manifeste au colorimètre par une teinte jaune-brun d'autant plus foncée que l'opalescence est plus intense ou que la couche de liquide traversée par la lumière est plus épaisse.

Les faits suivants résultent de nombreuses expériences que nous ne pouvons rapporter ici :

1° Lorsque l'acidité (en acide azotique) est de 3,7 p. 100, il y a proportionnalité entre l'intensité de la teinte colorimétrique et la teneur en acide phosphorique, lorsque cette teneur est comprise entre 0 milligr. 02 et 0 milligr 1 p. 100 ;

2° Cette proportionnalité a encore lieu si la solution phosphatée contient de 1,5 à 4,2 p. 100 d'acide azotique libre ;

3° L'acidité du milieu influe sur l'intensité de la teinte et la vitesse de formation du trouble; l'acidité de 3,7 p. 100 est celle qui convient le mieux (on la réalise facilement en ajoutant à la solution de phosphate 10 cc. d'une solution d'acide azotique contenant 35 cc. d'acide pur dans 100 cc., lorsque le volume final de l'essai doit être de 50 cc.); si l'acidité est plus petite que 3,7, les teintes sont faibles et les comparaisons difficiles; si elle est plus grande, le louche ne se forme plus que très lentement ;

4° Avec une acidité de 3,7 p. 100, la proportionnalité entre l'intensité de la teinte et la teneur en acide phosphorique est conservée, même lorsque la solution contient de la silice; les divers oxydes: chaux, oxyde de fer, magnésie, alumine, potasse, soude, qui accompagnent le plus souvent l'acide phosphorique, n'influent sur cette proportionnalité que lorsque leur masse devient considérable par rapport à celle de l'acide phosphorique.

(1) CAVALIER et ARTHUS, *Bull. Soc. chimique*, 1895, p. 309.

Ainsi la proportionnalité existe encore lorsque le poids de la chaux est 20 000 fois plus grand que celui de l'acide phosphorique; l'action du fer est plus sensible; la proportionnalité cesse lorsque le poids du fer est supérieur à 1.200 fois celui de l'acide.

Il en résulte que l'application de la méthode est le plus souvent excessivement simple.

La solution azotique de la substance (1), qui ne doit contenir que de 0 milligr. 01 à 0 milligr. 05 de P^2O^5 , est évaporée à siccité au bain-marie (2); le résidu froid est repris par 10 cc. d'acide azotique à 35 p. 100; on laisse en contact pendant une vingtaine de minutes, en agitant de temps en temps pour faciliter la dissolution de l'acide phosphorique, puis on décante (ou l'on filtre, si c'est nécessaire, sur un petit filtre préalablement lavé à l'acide azotique et à l'eau) dans une fiole jaugée de 50 cc.; au moyen des eaux de lavage, on amène le volume du liquide à 47 cc. environ; on agite, et l'on ajoute 2 cc. de réactif; cette addition est immédiatement suivie d'une agitation énergique pour assurer le mélange; on complète ensuite 50 cc. (3).

En même temps, on prépare un type pour les comparaisons colorimétriques: à 3 cc. d'une solution d'acide phosphorique contenant 10 milligr. de P^2O^5 par litre, on ajoute 10 cc. d'acide azotique à 35 p. 100, de l'eau pour amener le volume à 47 cc. environ, puis, après agitation, 2 cc. de réactif; on mélange et l'on complète le volume à 50 cc.

Les liquides ainsi préparés sont laissés au repos pendant 20 minutes au moins, après lesquelles on procède aux comparaisons colorimétriques (4).

Si l et x sont les teneurs en acide phosphorique du témoin et de l'essai, e_l et e_x les épaisseurs qui produisent l'égalité des teintes, on a $\frac{e_l}{e_x} = \frac{x}{l}$, d'où l'on déduit x .

Mais, comme il vient d'être dit, la solution à traiter ne doit

(1) Préparée comme pour l'application de la méthode au molybdate d'ammoniaque.

(2) Non au bain de sable, afin d'éviter la formation d'acide pyrophosphorique.

(3) On peut ne faire que 25 cc. en diminuant de moitié les proportions d'acide azotique et de réactif, ce qui permet de doser 0 milligr. 005 de P^2O^5 .

(4) Les liquides opalescents finissent par laisser déposer le précipité de phosphomolybdate; ce dépôt a lieu d'autant plus vite que la richesse en acide phosphorique est plus grande; lorsqu'il est effectué, on ne peut plus procéder aux comparaisons; avec 0 milligr. 03 de P^2O^5 dans 50 cc., la précipitation ne commence pas avant quatre heures; on a donc trois heures devant soi environ pour les faire.

contenir que de 0 milligr. 01 à 0 milligr. 05 ; le poids de substance à prendre dépend de sa nature ; il doit toujours représenter un échantillon moyen ; on a, le plus souvent, une connaissance approximative de la teneur, qui suffit pour en déduire ce poids, la dilution qu'on doit lui faire subir et la partie aliquote qu'il faut prendre pour se trouver dans les conditions du dosage. S'il n'en est pas ainsi, quelques essais qualitatifs, effectués rapidement, sans le secours du colorimètre et sans précautions spéciales, donnent les indications nécessaires lorsqu'on a un peu d'habitude.

Le mode opératoire précédent est applicable à un grand nombre de substances dans lesquelles les proportions de chaux ou de fer n'atteignent pas les limites indiquées plus haut ; la plupart des eaux naturelles, les terres (1), les engrais, les cendres des végétaux, les fers (lorsqu'ils contiennent plus de 0,036 p. 100 de phosphore) sont dans ce cas.

Dans le cas contraire, la méthode précédente doit être modifiée ; on peut opérer de plusieurs façons : l'une des plus simples consiste à réduire la solution ferrique sur laquelle doit porter l'essai par un fragment de zinc pur (après élimination d' AzO^3H par HCl) ; évaporer presque à siccité pour chasser l'excès d'acide ; ajouter 1 cc. d'une solution ferrique (exempte de phosphates) contenant quelques milligr. de fer par cc. ; diluer et précipiter par additions ménagées de carbonate de chaux pur ; le précipité, filtré, lavé à deux ou trois reprises, est redissous dans 10 cc. d' AzO^3H à 35 p. 100, et l'essai est continué comme ci-dessus (2).

En opérant ainsi, on a l'avantage de faire disparaître l'arsenic, dont la présence peut gêner le titrage lorsqu'il existe en proportion notable (3).

Les résultats suivants résument les principaux faits qui précèdent :

(1) Pour les terres, par exemple, il suffit d'en prendre 5 gr., pourvu qu'ils soient prélevés sur un échantillon moyen obtenu par un échantillonnage rationnel ; ils doivent nécessairement être traités selon la méthode conventionnelle habituellement suivie (calcination, décomposition des carbonates, attaque au bain de sable par 5 cc. d' AzO^3H pendant 5 heures). Le produit de l'attaque, filtré, est dilué à 250 cc. et l'essai porte seulement sur 1 cc.

(2) Il est clair que, si les proportions de fer sont faibles, si ce sont les autres oxydes qui dominent, on peut éviter la réduction par le zinc et effectuer directement la précipitation par le carbonate de chaux.

(3) L'acide arsénique ne donne pas de précipité avec le molybdate de strychnine dans les conditions du titrage, mais sa présence gêne lorsque le poids de l'arsenic atteint deux à trois fois celui du phosphore.

Milligr. Composition de l'essai.	Acide phosphorique déduit des comparaisons colorimétriques.
0,01 de P ² O ⁵	0,0103-0,00985-0,0102
0,02 »	0,0200-0,0199-0,0201
0,04 »	0,0399-0,0402
0,05 »	0,0492-0,0490
0,03 de P ² O ⁵ + 292 milligr. de CaO (sous forme de nitrate).	0,0298-0,0297
0,03 de P ² O ⁵ + 584 milligr. de CaO (sous forme de nitrate).	0,0306-0,0304
0,02 de P ² O ⁵ + 18 milligr. de fer (sous forme de nitrate).	0,0197-0,0200
0,02 de P ² O ⁵ + 24 milligr. de fer (sous forme de nitrate).	0,0199-0,0199
0,03 de P ² O ⁵ + 70 milligr. d'alun (anhydre).	0,029-80,0300
0,03 de P ² O ⁵ + 584 milligr. de CaO + 6 milligr. de fer (après précipitation par CO ³ Ca) . .	0,0296-0,0296
0,03 de P ² O ⁵ + 584 milligr. de CaO + 12 milligr. de fer (après précipitation par CO ³ Ca) . .	0,0303-0,0304
0,03 de P ² O ⁵ + 0 milligr. 015 d'arsenic (sous forme d'arséniate de sodium)	0,0301-0,0301
0,03 de P ² O ⁵ + 0 milligr. 15 d'arsenic + 48 milligr. de fer (après réduction, addi- tion de 12 milligr. de fer sous forme de sul- fate ferrique pur et précipitation par CO ³ Ca)	0,0288-0,0288-0,0291

Le dernier essai correspondrait à un fer contenant 0,31 p. 100 d'arsenic et 0,027 p. 100 de phosphore; le résultat analytique pour le phosphore serait de 0,028 p. 100.

La méthode que nous venons d'exposer est d'une exécution facile et rapide; les nombres précédents montrent qu'elle permet de doser avec précision des quantités infimes d'acide phosphorique.

*(Travail exécuté au laboratoire de chimie agricole
de l'École supérieure des sciences d'Alger).*

Emploi de l'urine pour la recherche des oxydants,

Par le Dr JUAN FAGÈS VIRGILI,

Professeur d'analyse chimique à la Faculté des sciences de Madrid.

L'urine contient toujours, quoique en minime proportion et indépendamment des pigments qui lui donne sa coloration ordinaire, des *chromogènes* qui sont capables, dans des conditions déterminées, de se transformer en matières colorantes. Beaucoup de ces chromogènes sont incolores, car, si l'urine est déféquée par les procédés habituels, on obtient un liquide incolore, mais capable, dans certaines conditions, de se recolorer avec une intensité presque égale à celle qu'elle possédait avant la défécation.

Tous ces chromogènes ont la propriété d'être facilement peroxydés et convertis non-seulement en composés de coloration intense, mais aussi en composés incolores. Cette peroxydation est fonction de la quantité de l'oxydant, de sa composition et de la température ; cette dernière circonstance n'a pas toujours été observée dans les procédés de recherche de ce genre de composés. A froid, la peroxydation est plus énergique qu'à chaud, et une même proportion d'oxydant peut produire dans l'urine une coloration dont l'intensité varie selon qu'on évite ou non l'élévation de la température.

Comme, dans les nombreuses urines que j'ai essayées, j'ai toujours rencontré des chromogènes qui, dans des conditions spéciales, colorent fortement l'urine, et cela par l'action d'oxydants en minimes proportions, ce sont ces conditions que j'ai étudiées pour appliquer cette réaction à la recherche générale de beaucoup d'oxydants.

Mode opératoire. — On prend dans un tube un petit fragment (environ 1 gr.) du composé à identifier, s'il est solide, ou de une goutte à 1 cc. si celui-ci est liquide, selon sa richesse en oxydant ; on y ajoute 1 cc. d'urine et quatre fois approximativement le volume d'HCl ($D = 1,12$) ; on mélange et l'on abandonne au repos. Selon l'oxydant et sa proportion, il apparaît plus ou moins promptement une coloration pourpre, semblable à celle que donne le permanganate en solution diluée, et cette coloration persiste pendant longtemps.

Si la coloration est lente et très faible, elle peut se confondre avec celle que prend toujours l'urine additionnée simplement d'HCl. En cas de doute, il faut faire l'essai comparativement avec un tube témoin contenant de l'urine et HCl sans oxydant.

Dans ces conditions, aucun doute n'est plus possible, parce que, si petite que soit la proportion de l'oxydant, la coloration pourpre apparaît beaucoup plus rapidement et avec plus d'intensité que dans l'essai à blanc, qui est de couleur jaune-brunâtre et ne prend quelquefois une couleur pourpre que longtemps après.

Il est indiscutable que l'urine seule, mélangée avec HCl, se colore à la longue d'une façon analogue à celle qui se produit plus rapidement en présence d'une très petite quantité de composé oxydant. J'ai étudié les colorations finales obtenues dans ces deux cas, et j'ai pu constater qu'elles présentent sensiblement les mêmes caractères. Cela paraît confirmer l'opinion de certains auteurs, qui croient que la coloration formée au bout d'un certain temps dans les urines additionnées d'HCl est due à l'oxygène dissous. Sans nier cette assertion, je suis plutôt porté à suppo-

ser que cette coloration serait due au chlore ou au chlorure ferrique que contient presque toujours HCl ; cette impureté est très fréquente, et, bien qu'en proportion infinitésimale, elle est néanmoins suffisante pour que l'urine la révèle comme oxydant. Le fait que HCl de densité 1,19 donne une coloration plus rapide et plus intense que celle donnée par HCl de densité 1,12 semble confirmer mon opinion, en ce sens que la proportion de chlore ou de chlorure ferrique se trouve alors plus considérable.

Si la réaction avec l'oxydant supposé ne donne pas la coloration pourpre, on peut en déduire l'absence d'oxydant ou bien conclure que sa proportion est trop grande, ce qui a pour inconvénient de peroxyder les chromogènes et de donner une coloration jaune. Dans ce cas, il est nécessaire de répéter l'essai en employant *beaucoup moins* du composé. Dans le cas d'un excès d'oxydant, la coloration pourpre, au lieu d'augmenter, disparaît peu à peu, et il reste un liquide franchement jaune persistant et d'une transparence plus grande que celle d'une urine essayée à blanc qui se colore avec le temps. Ainsi donc l'apparition d'une coloration *jaune-clair*, transparente et persistante, indique de suite qu'il y a des oxydants et en proportion relativement grande, de même que la coloration pourprée progressive indique que ces mêmes composés ne sont pas en proportion abondante.

On peut aussi combiner l'action de l'urine additionnée d'acide chlorhydrique avec le réactif que j'ai proposé dans une note antérieure (1). La solution chlorhydrique de chlorhydrate d'aniline décèle les oxydants, même en proportion abondante ; l'urine chlorhydrique, au contraire, les décèle en proportion plus minime. Dans ce cas, l'essai peut être fait de la manière suivante : on prend dans un tube une petite quantité du produit à essayer, puis l'urine avec HCl, comme il a été indiqué plus haut ; enfin, on ajoute quatre fois son volume de la solution chlorhydrique de chlorhydrate d'aniline. Si la proportion d'oxydant est très faible, il se produit une coloration pourpre persistante, due à l'oxydation des chromogènes de l'urine, sans que l'aniline intervienne dans la réaction. Si l'oxydant est en excès, après la coloration pourpre qui toujours apparaît la première, celui-ci réagit avec l'aniline et la coloration pourpre devient violette, puis bleue, et finalement verte ; cette coloration, qui est la dernière à apparaître, est due au mélange de la couleur bleue produite par l'aniline et de la couleur jaune résultant de la peroxydation des chromogènes.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 85.

Dans tous les cas, une coloration pourpre, violette, bleue ou verte, ou la succession de ces diverses colorations, accuse la présence de composés oxydants.

Corps qui donnent la réaction. — Le chlore, le brome, les hypochlorites, les hypobromites, les chlorates, les bromates, les iodates, les nitrites, l'acide nitrique libre et les nitrates, lesquels, dans les conditions de l'essai, laissent $AzO'H$ en liberté (le nitrate de potasse ne donne pas la réaction); le chlorure ferrique, les chromates et bichromates, les manganates et permanganates, les vanadates, les molybdates (lentement), les ferricyanures, les persels donnent la réaction.

Comme le brome donne la réaction, les bromures, qui gênent l'emploi de la solution d'aniline, ne gênent pas l'emploi de l'urine. Les iodures empêchent la réaction dans les deux cas. Beaucoup de substances organiques fortement réductrices ou facilement chlorables, qui empêchent la réaction de l'aniline, ne modifient pas celle avec l'urine. J'ai pu découvrir de très petites quantités de chlorates en mélange complexe par l'emploi de l'urine, alors que je n'avais pu mettre ces composés en évidence par aucun autre réactif.

Sensibilité. — Celle-ci est variable suivant les oxydants, mais, dans tous les cas, elle est très grande. On peut reconnaître facilement 0gr.000.003 de chlorate de potasse et un peu moins d'eau oxygénée.

Cette méthode peut être appliquée à la recherche de l'eau oxygénée dans le lait; pour cela, il suffit d'ajouter, à 1 cc. de lait, 1 cc. d'urine et 8 cc. d' HCl ; la coloration rouge-pourpre ne tarde pas à apparaître si le lait renferme de l'eau oxygénée.

Caractérisation de l'huile de sésame par ses réactions colorées avec les aldéhydes aromatiques,

PAR M. C. FLEIG.

On connaît les réactions de Baudouin et de Villavecchia et Fabris, généralement employées pour la recherche de l'huile de sésame. Dans celle de Baudouin, on se sert d'un mélange de sucre et d' HCl concentré; dans celle de Villavecchia et Fabris, on remplace le sucre par une solution alcoolique de furfurol, ce dernier étant le composé actif du réactif de Baudouin, dans lequel il prend naissance par l'action d' HCl sur le sucre (1). Dans les

(1) V. VILLAVECCHIA et G. FABRIS, Ueber die Anwendung des Furfuroles als

deux cas, on obtient, après agitation du mélange, une coloration rouge-cerise de la couche d'acide, qui se sépare par le repos de la couche d'huile. Pour des mélanges à 5p. 100 d'huile de sésame ou au-dessous, il ne se produit qu'une simple teinte rose fleur de pêcher, que peuvent donner certaines huiles d'olive pures d'Algérie, de Tunisie, d'Italie, de Provence, etc. Dans les cas douteux, Millau conseille de refaire l'essai sur les acides gras extraits des huiles par saponification; l'huile de sésame est la seule qui donne alors une réaction positive. Les caractères spectroscopiques et divers caractères chimiques ou autres permettent encore d'effectuer une différenciation (1).

On pouvait se demander si, à côté du furfurool ou aldéhyde pyromucique, on ne trouverait pas d'autres composés cycliques à fonction aldéhydique donnant également avec l'huile de sésame des réactions colorées. Or, si, à côté de l'analogie manifeste qui existe entre les réactions de Baudouin-Villavecchia et Fabris et des acides biliaires de Pettenkofer-Mylius (2) (sucre ou furfurool

Reagens zur Erkennung des Sesamöls in Oelmischungen (*Zeitsch. f. angew. Chemie*, 1893, p. 505).

Sopra alcune sostanze che si ricavano dall'olio di sesamo e sulla relazione che esse franno con la reazione cromatica caratteristica di questo olio (*Annali del laboratorio chimico centrale delle gabelle*, Roma, 1897, p. 13). Analyse in *Bull. Soc. Chim.* (3), 1898, 19.

Méthodes officielles d'examen des échantillons prélevés par le Service de la répression des fraudes en France, (*Annales de chimie analytique*, 1907, p. 304).

Pour les détails de la réaction de Villavecchia et Fabris, voir :

P. SOLTSIEN, Furfuroolsalzsäurefärbung and Sesamfurfuroolsalzsäurefärbung (*Zeitsch. öffentl. Chem.*, 4, 1898, 791).

WILHELM KERP. Ueber die Baudouinsche Reaktion. *Zeitsch. f. Untersuch. Nahrungs-u.-Genussmittel*, 2, 1899, 473.

J. BELLIER, *Annales de chimie analytique*, 1899, 217.

CARL AMTHOR, *Zeitsch. f. Untersuch. Nahrungs-u.-Genussmittel*, 3, 1900, 233.

CANZONERI et PE' CIABOSCO, *Gazz. chim. ital.*, 33 (II), 1903, p. 253.

(1) Voir à ce point de vue: GIULIO MORPURGO, Die Reaktionen, welche das Sesamöl charakterisiren. *Pharm. Post.*, 26, 537. *Ref. a. Chem. Centr.*, 65, 1893, 112.

EMILIO CARLINFANTI, Réaction de Baudouin pour la recherche de l'huile de sésame dans l'huile d'olive. *L'Orosi*, 18, 1895, 87 (Par dilution du liquide coloré avec trois volumes d'eau, persistance de la coloration dans le cas d'huile de sésame et disparition dans le cas contraire).

A. GASSEND, *Revue internat. des falsific.*, 5, p. 102. *Chem. Centr.*, 1892 a, 965 (Caractères spectroscopiques différents pour la coloration obtenue avec l'huile de sésame et pour celle obtenue avec les huiles d'olive. Par addition de bisulfite de soude, disparition de la coloration due à l'huile d'olive et persistance de celle due à l'huile de sésame).

(2) MYLIUS, *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1887, p. 492.

et SO^4H^2) (1), on se rappelle les autres réactions des acides biliaires récemment indiquées par Ville et Derrien (2) et consistant à libérer la vanilline et l'aldéhyde anisique, il devient naturel de songer aux aldéhydes aromatiques. La plupart de ces derniers donnent, avec l'huile de sésame, pure ou mélangée à d'autres huiles, de belles réactions colorées, dont certaines peuvent être utilisées pour sa recherche qualitative.

Dans un autre mémoire sur ce sujet, nous avons examiné quels sont, dans la réaction de Baudouin, les sucres susceptibles de donner, comme le saccharose, une réaction positive, et nous avons comparé les résultats obtenus par l'action des mêmes sucres sur les acides biliaires (3)

..

Les réactions de l'huile de sésame avec les aldéhydes aromatiques peuvent être effectuées suivant une technique tout à fait analogue à celle qu'on emploie dans la réaction du furfurool.

Les aldéhydes sont en solution à 2 et 4 p. 100 dans l'alcool à 90-95° ; dans un tube à essai, on ajoute, à Occ. 2-0-cc. 4 de la solution d'aldéhyde, par exemple, 10cc. d'HCl à 21-22° Baumé et autant de l'huile à examiner ; on bouche le tube ; on l'agite vivement pendant une demi-minute ou une minute ; on laisse reposer, et l'on observe la coloration que prend la couche inférieure d'acide. Cette coloration, suivant la richesse du mélange en l'huile de sésame et suivant l'aldéhyde utilisé, apparaît plus ou moins rapidement et devient plus ou moins intense.

Dans le cas de mélanges ne contenant que de faibles proportions d'huile de sésame, on peut activer la réaction et augmenter sa netteté en chauffant d'abord la couche d'huile avant d'agiter le tout, ou en maintenant le tube au bain-marie; on peut, dans ce cas, augmenter la quantité d'huile par rapport à celle du mélange aldéhyde-acide.

Les colorations obtenues sont, suivant la nature de l'aldéhyde, très semblables à celle de la réaction de Villavecchia et Fabris ou nettement différentes. Les liqueurs colorées se maintiennent en

(1) On peut, d'ailleurs, ainsi que nous l'avons constaté, effectuer les réactions de Peitlenkofer-Mylius en remplaçant SO^4H^2 par HCl (à chaud), et inversement les réactions de Baudouin-Villavecchia et Fabris en présence de SO^4H^2 convenablement dilué.

(2) J. VILLE et E. DERRIEN, Réactions colorées des acides biliaires avec la vanilline et l'aldéhyde anisique (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, 1908, p. 905).

(3) C. FLEIG, Réactions colorées de l'huile de sésame avec les aldéhydes aromatiques et avec divers sucres. Leur relation avec les réactions des acides biliaires (*Bull. Soc. Chim.*, 1908).

général absolument limpides pendant une à plusieurs heures, mais ensuite, de même que pour la réaction au furfurool, elles arrivent à se troubler et prennent des teintes sales.

La *sensibilité* de ces réactions est, pour plusieurs aldéhydes, de même ordre que pour celle du furfurool : l'huile de sésame mélangée à diverses autres huiles, telles que celles d'olive, de coton, d'arachide, etc., dans la proportion de 1 p. 100, est décelée encore très nettement, mais les colorations, dans ces cas, sont naturellement peu intenses et lentes à apparaître. Ces réactions, comme celle du furfurool, sont spécifiques de l'huile de sésame.

Si, au lieu d'HCl, on se sert de SO^2H^2 dilué de son volume ou de deux volumes d'eau, on obtient souvent des réactions positives, mais les colorations sont, en général, un peu différentes de celles qu'on observe avec HCl. Les meilleurs résultats s'obtiennent en mélangeant d'abord l'huile et la solution alcoolique d'aldéhyde et en ajoutant ensuite SO^2H^2 . Les teintes ainsi produites sont toujours moins stables que celles qui prennent naissance sous l'influence d'HCl, car SO^2H^2 provoque facilement le brunissement de la masse.

Les principaux aldéhydes dont nous avons étudié les réactions avec l'huile de sésame sont les suivants : aldéhyde benzoïque, aldéhyde salicylique (orthoxybenzoïque), aldéhyde para-oxybenzoïque, aldéhyde anisique (éther méthylique de l'aldéhyde para-oxybenzoïque), aldéhyde dioxybenzylique 1. 3. 4 ou protocatéchique, vanilline (éther méthylique de l'aldéhyde protocatéchique), pipéronal (aldéhyde méthylène-dioxybenzylique), orthonitrobenzaldéhyde, métanitrobenzaldéhyde, paranitrobenzaldéhyde, paradiméthylaminobenzaldéhyde, aldéhyde cinnamique (phénylacroléine), aldéhyde cuminique (aldéhyde du para-isocymène).

Aldéhyde benzoïque. — Avec 0 cc. 4 d'une solution alcoolique à 4 p. 100 + 10 cc. d'HCl + 10 cc. d'huile de sésame, on obtient une coloration *orangé*.

Pour un mélange de 5 parties d'huile de sésame et 95 parties d'huile d'olive, coloration orangé pâle, mais nette encore.

Avec SO^2H^2 dilué de 2 volumes d'eau, belle coloration rouge-orangé, virant vite au groseille.

Aldéhyde salicylique. — En milieu chlorhydrique, coloration rouge-groseille, intense, nette même pour des mélanges d'huile de sésame à 5 p. 100.

Aldéhyde para-oxybenzoïque. — Avec 0 cc. 2 d'une solution alcoolique à 4 p. 100 + 10 cc. d'HCl + 10 cc. d'huile de sésame, on obtient une superbe coloration *rouge-groseille, intense et immédiate*.

Pour des mélanges d'huile à 5 p.100 et 1 p.100, la réaction est encore très nette.

Avec SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, même réaction, mais un peu moins intense.

Aldéhyde anisique. — Dans les mêmes conditions que pour l'aldéhyde précédent, en milieu chlorhydrique ou sulfurique, *coloration rouge-groseille ou rouge-cerise très intense.*

Aldéhyde protocatéchique et vanilline. — Dans les mêmes conditions que précédemment, coloration fleur de pêcher d'abord, puis rouge-groseille ou violet foncé. Les colorations obtenues avec HCl sont plus intenses que celles obtenues avec SO^4H^2 .

Pipéronal. — Comme dans le cas de la vanilline, les colorations en milieu chlorhydrique virent assez rapidement au bleu-violacé ou même au bleu-verdâtre.

Orthonitrobenzaldéhyde. — Avec 0 cc.4 d'une solution alcoolique à 2 p.100 + 10 cc. d'HCl + 10 cc. d'huile de sésame, on obtient une coloration *orangé* intense.

Pour des dosages d'huile à 5 p.100, coloration jaune-orangé, peu intense à froid, augmentant à chaud.

Avec SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, même réaction.

Paranitrobenzaldéhyde. — Cet aldéhyde, qui est insoluble dans l'alcool, est ajouté en nature à HCl (quelques centigr. d'aldéhyde pulvérisé) et le tout est mélangé ensuite à l'huile. A froid, la coloration orangé obtenue n'apparaît que lentement et ne reste que très peu intense, même avec l'huile de sésame pure. A chaud, elle n'augmente guère.

Métanitrobenzaldéhyde. — Coloration d'intensité intermédiaire entre les deux précédentes.

Paradiméthylaminobenzaldéhyde. — En solution alcoolique, comme dans le cas de l'orthonitrobenzaldéhyde, et en milieu chlorhydrique, coloration *orangé*.

Aldéhyde cinnamique. — Avec 0 cc.2 d'une solution à 2 p.100 + 10 cc. d'HCl + 10 cc. d'huile de sésame, on obtient une *coloration rouge-cerise instantanée, très intense.* Cette coloration est bien différente, à la fois comme rapidité et comme intensité, de la teinte orangé que prend l'aldéhyde sous l'influence seule de HCl. Avec 0 cc.2 de la solution alcoolique + 10 cc. d'huile de sésame + 10 cc. de SO^4H^2 dilué de deux volumes d'eau, on obtient une coloration rouge-cerise intense.

Aldéhyde cuminique. — En milieu chlorhydrique ou sulfurique, cet aldéhyde ne donne, avec l'huile de sésame, qu'une coloration orangé peu intense.

..

En somme, les aldéhydes qui fournissent avec l'huile de sésame des réactions très sensibles sont les suivants : *paraoxybenzaldéhyde*, *aldéhyde anisique*, *aldéhyde protocatéchique*, *vanilline*, *pipéronal*, *aldéhyde cinnamique*. Puis viennent l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde benzoïque, l'orthonitrobenzaldéhyde, la paradiméthylaminobenzaldéhyde, qui sont moins sensibles que les précédentes. Enfin, la méthanitrobenzaldéhyde, l'aldéhyde cuminique et la paranitrobenzaldéhyde sont bien moins sensibles encore.

Les techniques qui viennent d'être indiquées pour les réactions de l'huile de sésame avec les aldéhydes aromatiques ne sont pas les seules. Il se produit aussi de très jolies réactions en opérant sur l'*extrait alcoolique de l'huile obtenu par agitation de celle-ci avec son volume ou une partie de son volume d'alcool fort*. Si l'on mélange l'huile avec de l'alcool à 95°, ou de préférence avec de l'alcool absolu, l'alcool, décanté après une agitation suffisante, donne, avec les aldéhydes aromatiques, en milieu chlorhydrique ou sulfurique, les mêmes réactions que l'huile elle-même. L'intensité de ces dernières est d'autant plus grande que le volume d'alcool employé a été plus petit par rapport au volume d'huile, que le temps de contact avec l'huile a été plus prolongé (1) et que l'alcool lui-même est plus concentré. Les mêmes résultats se retrouvent encore dans le cas de la réaction au furfurool.

Lorsqu'on opère sur la solution alcoolique, il est préférable, pour ne pas avoir de trouble, d'employer une solution alcoolique d'HCl. En utilisant cette technique, les colorations sont plus stables qu'en opérant avec l'huile elle-même, et l'on pourra peut-être baser sur cette manière d'opérer un procédé de dosage colorimétrique de l'huile de sésame dans ses mélanges.

Pour préciser, voici quelques *réactions obtenues avec l'extrait alcoolique d'huile de sésame*.

Après avoir agité pendant un quart d'heure de l'huile de sésame avec la moitié de son volume d'alcool absolu, on dilue ce dernier au dixième avec de l'alcool pur ; 1 cc. de cette dilution alcoolique + 0cc.2 de solution alcoolique de furfurool à 2 p. 100 10 cc. d'HCl donne une coloration rouge cerise très intense.

La solution alcoolique d'aldéhyde paraoxybenzoïque donne une coloration rouge-groseille très intense.

La solution alcoolique de vanilline donne une coloration rouge-violacé.

Avec l'aldéhyde benzoïque, on a une coloration orangé pâle.

En milieu *sulfurique*, les mêmes réactions se produisent.

(1) Lorsque l'huile elle-même a été soumise à des extractions répétées à l'aide de l'alcool, ses réactions deviennent de moins en moins intenses.

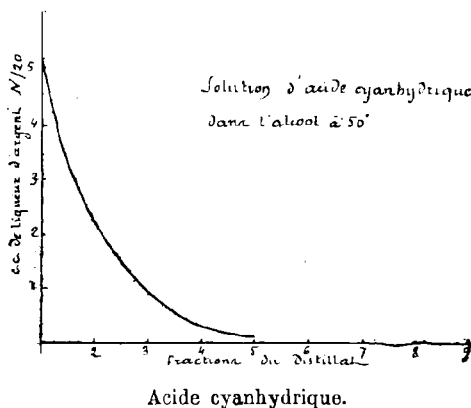
On pouvait se demander si l'on ne rendrait pas plus sensibles les réactions de l'huile elle-même avec le furfurool ou les aldéhydes aromatiques, en effectuant ces réactions en milieu alcoolique, l'alcool intervenant alors pour faciliter la diffusion et la dissolution des principes actifs de l'huile dans le milieu acide. Or des essais comparatifs faits avec HCl en solution aqueuse et en solution alcoolique ont montré que la solution alcoolique active sensiblement la réaction.

Composition des kirschs et nature des composés cyanés qu'ils renferment,

Par MM. X. ROCQUES et L. LÉVY.

Au cours de recherches sur l'analyse des kirschs, et en particulier sur le dosage de l'acide cyanhydrique, nous avons eu l'occasion d'observer certaines anomalies qui nous ont conduits à rechercher sous quelle forme cet acide existe dans cette liqueur spiritueuse.

Nos recherches ont porté sur des kirschs authentiques de fabrication récente et de fabrication ancienne, ainsi que sur des solutions d'acide cyanhydrique dans l'alcool à 50°.



Nous avons suivi le mode opératoire suivant : les liquides mis en œuvre ont été distillés : 1° directement ; 2° après une saponification effectuée en chauffant pendant une heure, au réfrigérant à reflux, 1 litre de kirsch additionné d'un excès de soude, puis, après refroidissement, acidifié légèrement avec l'acide phosphorique.

La distillation, conduite toujours dans les mêmes conditions de durée, nous a permis de recueillir 9 fractions de 100 cc. ; dans

chacune de ces fractions, nous avons effectué le titrage volumétrique de l'acide cyanhydrique au moyen d'une solution de nitrate d'argent N/20, en opérant en solution ammoniacale en présence de l'iodure de potassium.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats de nos titrages en cc. de liqueur d'argent N/20, toute correction faite.

Fractions	Durée moyenne de la distillation	Solutions d'HCy dans l'alcool à 50°		Kirschs purs à 50°						
		récente	ancienne	de distillation récente		ayant 2 ou 3 ans.				
				R.	P.	P.	P ₁	R.	R ₁	R ₂
1° Distillation directe.										
1	13m.	5,20	7,55	7,85	11,40	5,75	4,05	1,10	3,20	1,10
2	12	2,35	3,50	3,25	5,10	2,90	1,35	0,85	1,95	0,75
3	11	0,95	1,70	1,40	2,35	1,50	1,20	0,90	1,15	0,60
4	12	0,30	0,75	0,85	1,35	1,10	0,80	0,65	0,825	0,50
5	15	0,15	0,25	0,75	0,80	0,90	0,65	0,525	0,775	0,55
6	20	0	0	0,75	0,60	1,70	0,95	0,975	1,00	0,85
7	30	0	0	0,60	0,15	1,15	1,20	1,10	1,30	1,80
8	35	0	0	0,40	0,15	1,25	1,85	0,55	0,65	1,60
9	45	0	0	0,15	0,10	1,00	1,20	0,15	0,25	0,70
Totaux		8,95	13,75	15,95	22,00	17,25	13,05	6,80	11,20	8,45
2° Distillation après saponification.										
1	13			8,05	9,35	8,00	4,60	3,10	4,70	5,35
2	12			3,65	4,35	4,20	2,85	1,75	2,85	2,25
3	11			2,35	2,15	2,50	1,75	0,85	1,45	1,23
4	13			0,60	1,30	1,50	1,35	0,35	0,75	0,77
5	15			0,45	0,60	0,80	1,20	0,30	0,45	0,55
6	20			0,40	0,75	0,50	1,15	0,30	0,25	0,50
7	30			0,40	0,50	0	0,15	0,10	0,15	0,10
8	35			0,30	0,20	0	0,60	0	0	0,20
9	45			0,25	0,25	0	0,20	0	0	0,25
Totaux				17,45	19,85	17,50	14,95	6,75	10,55	11,2

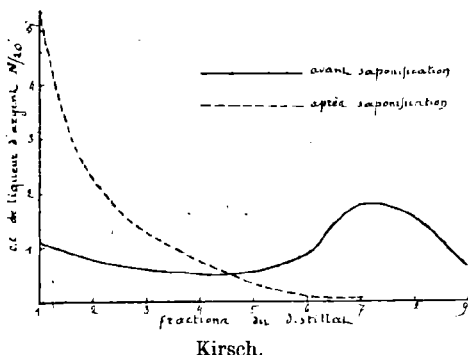
Les chiffres de ce tableau nous ont permis de tracer des courbes dans lesquelles nous avons porté comme abscisses le numéro de la fraction et comme ordonnées le nombre correspondant des cc. de nitrate d'argent N/20.

De l'examen de ces résultats nous croyons pouvoir déduire :

1° Qu'une solution d'acide cyanhydrique dans l'alcool à 50° récente ou ancienne distille rapidement selon une courbe continue et que l'acide cyanhydrique passe intégralement dans les 5 premières fractions ;

2° Que, dans les kirschs vieux de 2 à 3 ans, la courbe de dis-

distillation diffère très sensiblement de la courbe d'acide cyanhydrique; elle s'abaisse jusque vers la 5^e fraction, puis remonte et passe par un maximum vers la 7^e fraction, pour redescendre ensuite jusqu'à la 9^e fraction inclusivement;



3^o Que, dans des kirschs récemment distillés, la courbe diffère de celle de l'acide cyanhydrique et aussi de celle des kirschs vieux. Les maxima observés dans ces derniers sont remplacés par une partie de la courbe sensiblement parallèle à l'axe des abscisses;

4^o Qu'après saponification, la courbe de distillation se rapproche de celle d'une solution d'acide cyanhydrique, sans toutefois lui être complètement semblable; néanmoins la partie ascendante de la fin de la courbe disparaît complètement.

Nous avons également constaté que les dernières fractions de la distillation correspondant aux maxima des courbes ont une odeur particulière, rappelant celle de la farine de lin chauffée avec de l'eau. On n'observe pas cette odeur après saponification, mais, dans ce cas, le liquide distillé renferme, aux moments correspondants, des matières grasses.

En résumé, il nous paraît nettement résulter de ces essais que l'acide cyanhydrique n'existe que partiellement à l'état libre dans les kirschs vieux de 2 à 3 ans et qu'une portion notable de cet acide est en combinaison avec des dérivés gras.

Nous nous proposons de poursuivre ces recherches, dans le but de déterminer la nature de ces combinaisons, ainsi que leur influence sur le vieillissement et la qualité des kirschs.

Sur une réaction colorée de la colophane,

Par M. J. SANS.

Si, dans un tube à essai, on ajoute, à 1 ou 2 cc. de sulfate neutre de méthyle, une très petite quantité de colophane et si l'on chauffe

légèrement, on aperçoit une coloration passant par le rose, le violet et le violet foncé, pour disparaître si l'on augmente la température, en ne laissant qu'une légère teinte brune.

Cette réaction est très caractéristique ; elle est plus simple que la réaction d'Halphen, qui exige l'emploi de deux solutions, et elle donne des colorations plus nettes que celles qu'on obtient en faisant la réaction de Liebermann.

Le sulfate neutre de méthyle donne la même coloration rose, puis violette, avec les résinates et les matières résineuses contenant de la colophane (gomme, brai, colle de résine, etc.). Par contre, l'acide oléique, les acides gras et leurs savons ne donnent aucune coloration avec le sulfate de méthyle, et des traces de savon résineux ou de colophane peuvent ainsi, grâce à cette réaction, être caractérisées dans les savons ou dans leurs acides précipités.

Nous avons appliqué cette réaction à la plupart des résines et des gommés-résines.

Les recherches auxquelles nous nous sommes livré nous ont permis de démontrer que le sulfate de méthyle, très facilement saponifiable par l'humidité de l'air, renferme toujours des traces d'acide sulfurique libre et que ces colorations sont dues à l'action de cet acide sulfurique sur la matière organique.

Le sulfate neutre d'éthyle fournit avec la colophane la même coloration.

Cette réaction nous a permis de caractériser la colophane, de la rechercher dans les savons et de nous rendre compte du degré de pureté des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle.

(Travail exécuté au Laboratoire de chimie appliquée à l'industrie des résines institué à la Faculté des sciences de l'Université de Bordeaux).

Régulateur de chauffage électrique,

Par MM. REGAUD et FOLLAND (1).

Cet instrument permet de régler automatiquement et d'une façon très précise et facile la température de tous les appareils (étuves, bains-marie, etc.) chauffés par l'électricité.

Il existe deux formes de ce régulateur : la forme I (fig. 1) est plus spécialement destinée aux appareils de forme haute ; la forme II (fig. 2), à ceux de forme basse (par exemple bains-

(1) Cet appareil est construit par la maison Thurneyssen, 58, rue Monsieur le Prince, Paris.

marie). Le tube à hydrogène est disposé dans le sens de la hauteur dans le premier cas, horizontalement dans le second.

Dans la forme I (fig. 1), le régulateur se compose d'un tube de verre ABCD courbé en U. La partie AB, ou ampoule, est large et à paroi mince ; la partie BCD est étroite et à paroi épaisse. A la partie inférieure de l'ampoule, est soudée une poche G ; la paroi du tube est traversée par deux fils de platine, l'un recourbé E, l'autre droit F.

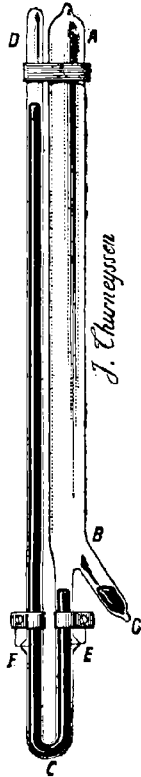


Fig. 1.

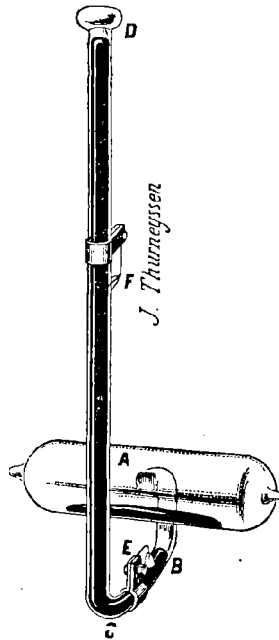


Fig. 2.

L'ampoule contient de l'hydrogène pur et sec, dont la pression fait équilibre à une colonne de mercure occupant la partie BCD du tube. Au-dessus du niveau du mercure, dans la branche CD, il y a le vide barométrique. Lorsque le régulateur est vertical et à la température ordinaire (15° par exemple), le niveau inférieur du mercure dans la branche BC est au-dessus du fil E.

Le régulateur doit être suspendu dans l'étuve, de telle sorte

qu'il puisse osciller autour d'un axe transversal. Un mécanisme simple permet d'incliner le régulateur et de le fixer dans la position voulue.

Les fils de platine E et F sont reliés au circuit électrique d'une façon différente, suivant que le régulateur est monté directement sur le courant de chauffe, ou sur une dérivation du courant de chauffe actionnant un relais. Dans le premier cas, le fil de chauffe et la colonne mercurielle du régulateur sont disposés *en série* (fig. 3); le courant ne passe dans le fil de chauffe que lorsqu'il y

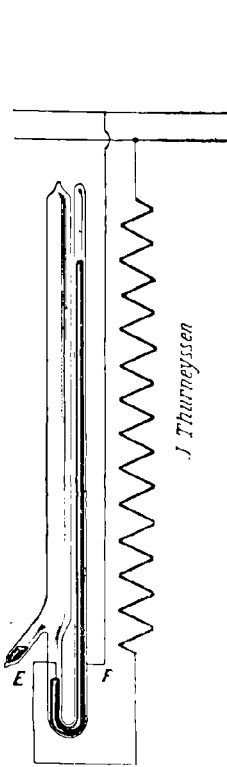


Fig. 3.

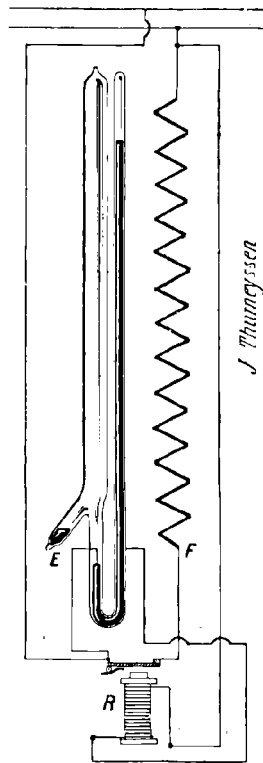


Fig. 4.

a contact entre le fil E et le mercure : le régulateur interrompt et rétablit *directement* le courant de chauffe. Dans le second cas, il ne passe dans le régulateur qu'un courant très faible, qui actionne l'électro-aimant du relais (fig. 4); c'est au niveau du relais qu'est interrompu et rétabli le courant de chauffe.

Dans les deux cas, le fonctionnement du régulateur est identi-

que. Ce fonctionnement est expliqué par la figure 5. Cette figure se rapporte à la forme II; l et k représentent les deux fils de platine; le régulateur est suspendu de façon à pouvoir tourner autour de l'axe de l'ampoule O.

Les variations du niveau du mercure dans la branche bc (et par suite l'interruption et le rétablissement du courant) ne dépendent que de deux facteurs qui sont: les 1^o les variations de la température de l'hydrogène; 2^o les déplacements de la colonne mercurielle produits par l'inclinaison et le redressement du tube cd sur la verticale.

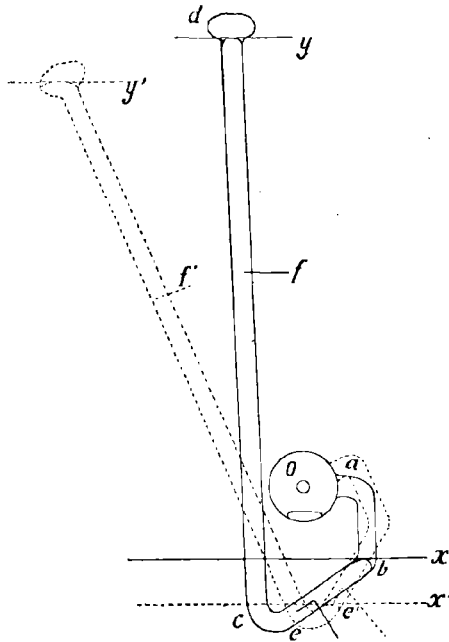


Fig. 5.

1^o Supposons que, le régulateur étant mis en place dans le bain ou l'étuve, à la température du laboratoire (15° par exemple), et la tige cd étant verticale, le niveau inférieur de la colonne de mercure arrive en x dans la partie ba du tube (fig. 5). Le niveau supérieur est en y , au-dessous du renflement d , dans lequel est le vide barométrique. On fait passer le courant. Le bain ou l'étuve s'échauffe progressivement et l'ampoule aussi. La pression de l'hydrogène et la différence de niveau de la colonne mercurielle augmentent peu à peu. Il arrive un moment où le niveau inférieur affleure la pointe du fil de platine e , tandis que le niveau supé-

rieur est dans le renflement. Bientôt, le chauffage continuant, le contact cesse brusquement entre le mercure et le fil e , et le courant est interrompu (par exemple à 70°). L'ampoule commence alors à se refroidir; la pression de l'hydrogène diminue, le niveau inférieur du mercure remonte un peu, atteint de nouveau la pointe du fil e , et le courant se rétablit. Dorénavant, il se produira des *alternatives d'interruption et de rétablissement du courant*, qui seront subordonnées aux variations de température du gaz de l'ampoule et qui auront pour effet de maintenir à un degré constant la température *moyenne* du bain ou de l'étuve, en un point donné. Tant que l'inclinaison de la tige du régulateur n'est pas modifiée, cette température moyenne reste invariable et l'étuve est réglée à cette température. De part et d'autre de la température moyenne, il se produit des oscillations thermiques entre un *maximum* et un *minimum*. L'amplitude de ces oscillations est d'autant moindre que le régulateur est plus sensible. Si l'on interrompt le chauffage, le niveau inférieur du mercure remonte peu à peu et est en x à 15° ; *lorsqu'on rétablit le chauffage, le courant est automatiquement interrompu à 70° .*

2^o Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'on incline la tige du régulateur, de façon à faire tourner l'ampoule autour de son axe, la température restant constante à 15° , par exemple. Lorsque la tige cd était verticale, le niveau inférieur du mercure était en x ; ce niveau s'abaisse de plus en plus, à mesure que l'inclinaison de la tige cd augmente. A un moment donné, la surface du mercure affleure la pointe du fil de platine e . Si l'on faisait alors passer le courant, il ne serait pas possible de faire monter la température du bain ou de l'étuve au-dessus de 15° . Par conséquent, *en inclinant la tige du régulateur, on diminue la température de réglage et inversement*. Il est clair que la température maxima est atteinte lorsque la tige est verticale, et que pratiquement on obtient aisément la régulation à une température aussi basse qu'on le désire.

En faisant passer du mercure de la poche G (fig. 1) ou de l'ampoule o (fig. 2) dans le tube, ou inversement, on écarte beaucoup les limites de fonctionnement du régulateur.

Les étincelles qui se produisent entre le fil de platine et le mercure à chaque interruption n'ont aucun inconvénient dans le cas du courant alternatif ne dépassant pas une intensité de 0,75 ou 1 ampère. Dans le cas du courant continu, même lorsque l'intensité n'est que de quelques dixièmes, les étincelles deviennent de véritables arcs qui mettraient rapidement le régulateur hors d'usage: un relais est alors indispensable.

Ce régulateur est parfaitement transportable; mais avant de l'installer dans un appareil de chauffage, il faut avoir soin de chasser complètement le gaz du tube CD (fig. 1) par des manœuvres d'inclinaison et de redressement successifs, de façon que, lorsque le tube CD est finalement redressé, il y ait, à l'extrémité D, le vide barométrique; on fait ensuite passer un peu de mercure dans la poche G, si l'instrument doit fonctionner à une température relativement basse (par exemple de 25° à 45°); enfin, on installe le régulateur dans la position verticale

Pour régler la température, il suffit, lorsque le degré de chaleur voulu est atteint, d'incliner le régulateur, jusqu'à ce que le courant cesse de passer.

L'appareil une fois réglé, on peut interrompre et rétablir le courant de chauffage indéfiniment, suivant les besoins: la température se rétablit automatiquement au même degré.

En cas de transport ou même de simple déplacement de l'appareil (étuve, etc.), il faut toujours s'assurer qu'il n'est pas passé de gaz dans le tube CD, et au besoin chasser de nouveau ce gaz.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction microchimique de l'arsenic. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 26 octobre 1908). — Nous avons publié dans ce Recueil (1909, p. 19), l'analyse d'un article de M. Denigès indiquant le moyen de caractériser l'arsenic par des réactions microchimiques; ce procédé consiste à amener l'arsenic à l'état d'acide arsénique et à faire intervenir ensuite l'action du nitrate d'argent acétique ou ammoniacal, ou bien celle de la mixture magnésienne, ou encore celle du nitrate mercurieux. Les détails donnés par M. Denigès dans cet article visaient simplement l'emploi du nitrate d'argent et de la mixture magnésienne. Il complète son travail en montrant le moyen d'opérer avec le nitrate mercurieux.

Le réactif au nitrate mercurieux est préparé en triturant 10 gr. de nitrate mercurieux cristallisé avec 10 cc. d' AzO^2H ($D = 1,39$) et ajoutant 100 cc. d'eau distillée.

Pour faire la réaction, on commence par transformer le produit arsenical en une solution aqueuse ou hydronitrique d'acide arsénique; on dépose une gouttelette de cette solution sur une lame de verre, et l'on évapore à une douce chaleur, en suivant la technique indiquée précédemment (1909, p. 19); on dépose sur le résidu une goutte d'ammoniaque, et l'on évapore de nou-

veau ; lorsque le résidu est refroidi, on dépose à son centre une gouttelette de réactif nitro-mercureux, en évitant que la gouttelette dépasse les limites du résidu et en ayant soin que le ménisque soit peu élevé ; après un contact de 2 minutes, on étale la gouttelette avec la pointe d'un agitateur de verre, en prenant la précaution de ne pas rayer la lame de verre ; après avoir fait 20 à 30 tours avec l'agitateur, on attend encore pendant 2 minutes ; puis on porte la lame au microscope, sans la recouvrir, sous un grossissement de 40 à 50 diamètres, puis de 100 à 150 diamètres. En cas de présence de l'arsenic, on observe des macles épaisses et des cristallites souvent disposés en double éventail et de teinte jaune-brunâtre, des groupements se présentant sous l'aspect de tables presque incolores dont les extrémités sont arrondies.

Lorsque le résidu est très faible, il est nécessaire d'employer une très petite quantité de réactif nitro-mercureux, qu'on prend alors avec l'extrémité très effilée d'un agitateur de verre.

L'observation de tous ces détails est indispensable pour la réussite de l'opération.

Nouvelle réaction du naphтол α . — M. DANÉ (*Union pharmaceutique*, janvier 1909). — Lorsqu'on traite quelques centigr. de naphтол α ou d'un mélange de naphтоls par quelques gouttes de lessive de soude ou de potasse, afin de dissoudre le naphтол, et qu'on ajoute quelques gouttes d'aldéhyde formique, il se produit à froid après quelques instants, à chaud immédiatement, une réaction colorée, d'abord en *vert*, puis rapidement en *bleu* et bleu foncé. Si la réaction est abandonnée à l'air libre, il y a insolubilisation d'un produit brun, qui paraît être le résultat de la condensation des deux composants.

Avec le naphтол β , on n'obtient rien de semblable dans ces conditions ; après quelques mois de contact cependant, on a un commencement d'insolubilisation, mais *la réaction colorée n'existe pas, ce qui permet toujours de s'assurer si un naphтол β contient du naphтол α* . Elle est donc caractéristique du naphтол α , mais elle est aussi caractéristique de l'aldéhyde formique, l'aldéhyde éthylique ne la donnant pas. Je dois faire observer à ce sujet que les solutions trop étendues d'aldéhyde formique donnent une réaction paresseuse et ne la donnent quelquefois pas : on devra donc distiller dans le cas où l'on aurait à rechercher des traces de formol.

Cette réaction débute à la surface du liquide, sous la forme d'un anneau bleuté émettant vers le fond du tube des ramifications en zig-zag. J'ai recherché si la présence de l'oxygène était nécessaire ; après avoir débarrassé le naphтол sodique des traces d'air par un chauffage, je l'ai recouvert d'une couche de 5 cc. d'huile de vaseline, et, avec une pipette, j'ai introduit une solution à 4 p. 100 de formaldéhyde.

La réaction s'est produite comme précédemment, en commençant toujours par la surface de séparation des deux liquides, et elle a continué à gagner le fond du tube jusqu'à coloration bleu foncé, rouge-violacé par transparence à la lumière. Ici, la polymérisation ayant lieu à l'abri de l'air, le produit insolubilisé reste bleu.

Dosage des éthers dans les vins. — L. CHELLE (Thèse soutenue à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux). — L'auteur examine dans ce travail les différentes méthodes qui permettent de doser les éthers dans les vins, soit la méthode théorique de Berthelot, soit les procédés pratiques de Gayon ou de Hubert.

Le but de l'auteur, en étudiant ces méthodes, était de voir dans quelle mesure elles sont applicables à l'analyse des vins destinés à la production des eaux-de-vie. On sait que le commerce exige, principalement pour les eaux-de-vie destinées à l'exportation en Angleterre, une proportion minimum d'éthers. Il y a donc un intérêt pratique pour le distillateur à pouvoir déterminer quelle est la proportion d'éthers que donnera un vin qu'il met en œuvre.

En ce qui concerne le dosage des éthers volatils totaux dans les vins, l'auteur montre les inconvénients des méthodes par distillations opérées successivement en reprenant les résidus par l'alcool à 50° ou par l'eau; ce mode de dosage est à rejeter. L'auteur a étudié une méthode de distillation dans le vide à siccité, qui est plus simple et plus rapide que la précédente et qui donne de bons résultats; c'est ce procédé qu'il préconise pour doser la totalité des éthers volatils dans les vins destinés à la distillerie.

Autre chose est de savoir la quantité plus ou moins grande d'éthers qu'un vin peut contenir et de connaître la quantité d'éthers qu'on peut qualifier d'utiles au distillateur. Cette quantité utile n'est qu'une fraction de la précédente, et cette fraction peut varier dans de grandes limites (28 à 84 p. 100); il y a donc lieu, pour la déterminer, d'effectuer un dosage spécial, en suivant un mode opératoire approprié. Ce mode opératoire consiste à opérer en petit la distillation telle qu'on la pratique industriellement, soit par le procédé charentais, soit par le procédé de l'Armagnac.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Point d'ébullition des métaux, par la méthode de Moissan. — M. O. P. WATTS (*Trans. of amer. electr. Soc.*, 1907, p. 141). — L'auteur, revoyant les travaux de Moissan sur ce sujet, donne le classement suivant des métaux au point de vue de leur point d'ébullition. Les chiffres ne sont que de simples indications, le classement seul étant rigoureux.

Zinc.	940°	Titane.	2.700°
Cadmium	1.025°	Rhodium	2.750°
Plomb.	1.250°	Ruthénium. . . .	2.780°
Argent.	1.850°	Or.	2.800°
Cuivre.	2.100°	Palladium	2.820°
Étain	2.170°	Iridium	2.850°
Manganèse. . . .	2.200°	Osmium.	2.950°
Nickel.	2.450°	Uranium.	3.100°
Chrome	2.500°	Molybdène. . . .	3.350°
Fer	2.600°	Tungstène	3.700°
Platine	2.650°		

P. T.

Détermination électrolytique rapide (électrodes rotatives) de l'or, de l'étain, de l'argent, du palladium et du rhodium. — M. W.-J. WILLIAMS (*Journ. of Franklin Institut*, 1909, p. 284). — M. J. R. Withrow a étudié la précipitation électrolytique de l'or, du chlorure d'or en présence du cyanure de potassium ou du sulfure de sodium et en employant l'appareil d'Ingham. Les dépôts obtenus étaient d'un beau jaune et formés d'aiguilles microscopiques très adhérentes.

Nu- méros	Quantités d'or.	Cyanure de K.	Dilution	Am- pères	Volts	Temps en mi- nutes	Poids d'or déposé
1	0gr.2754	2gr.5	80 cc.	5	7-8	10	0.2746
2	0gr.2754	2gr.5	80 cc.	5		5	0.2705
3	0gr.2754	2gr.5	80 cc.	5	6.7-7.6	6	0.2720
4	0gr.2754	2gr.5	80 cc.	5	6.7-7.5	8	0.2754
5	0gr.2754	2gr.5	80 cc.	7	9.0-9.5	7	0.2748
6	0gr.2754	2gr.5	80 cc.	10	13.0-11.5	2	0.2667

Voici une autre série d'expériences faites par M. Withrow en employant 0 gr.5 d'or :

Numéros	Quantités d'or.	Cyanure de K.	Dilution	Ampères	Volts	Tours par minute	Temps en minutes	Poids d'or déposé
1	0gr. 522	5gr.	60 cc.	10	10 à 8	800	10	0.5216
2	0gr. 522	5gr.	60 cc.	10 à 10.2	10 à 7.3	800	12	0.5226
3	0gr. 522	2gr. 5	55 cc.	10 à 10.8	14.5 à 9.6	800	10	0.5222
4	0gr. 522	2gr. 5	55 cc.	10 à 10.3	14.0 à 9.4	810	12	0.5234
5	0gr. 5465	3gr. 5	60 cc.	10 à 10.5	8.3 à 7	790	12	0.5461
6	0gr. 5465	5gr.	60 cc.	10 à 10.2	9.3 à 8.3	790	4	0.4894

La précipitation est donc complète en 10 à 12 minutes. L'expérience n° 3 montre l'influence d'une quantité moindre de cyanure; il se forme sur l'anode un léger dépôt floconneux jaune, soluble dans HCl.

Withrow a obtenu de bons résultats en remplaçant le cyanure de potassium par le sulfure de sodium, mais, dans ce cas, il est nécessaire de mettre d'abord le sulfure dans le vase et d'y verser ensuite le chlorure d'or lorsque l'anode est en mouvement.

Détermination de l'étain. — L. Witmer emploie le sulfure d'ammonium comme électrolyte. On verse le sulfure dans le vase électrolytique, puis le sel d'étain, et l'on étend à 100cc. avec de l'eau; le dépôt est lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther; les résultats ci-dessous ont été obtenus avec du chlorure stannique (0gr. 5 d'étain), l'anode faisant 350 à 400 révolutions par seconde. Le dépôt obtenu était gris et cristallin.

Numéros	Quantité de sulfure	Ampères	Volts	Temps en minutes	Poids d'étain déposé
1	25	5	7.5	30	0.5069
2	25	5	8.0	30	0.5067
3	20	5	9.0	30	0.5070
4	20	5	9.0	20	0.5067
5	20	5	9.0	2	0.4270
6	20	5	9.0	3	0.4922

Avec un dépôt supérieur à 4 gr. d'étain, les résultats obtenus sont trop élevés.

Witmer a électrolysé des solutions d'étain de richesse variable et n'a pas trouvé de surcharge pour des dépôts inférieurs à 0 gr. 8. Il conclut qu'en employant des anodes rotatives, du sulfure d'ammonium comme électrolyte, l'étain peut être dosé rapidement. Le dépôt est plus rapide en chauffant l'électrolyte, mais la présence de polysulfures doit être évitée, car ils exercent une influence retardatrice.

Miss Julia Laugness emploie une nouvelle anode consistant en un couvercle de platine de 7 centim. de diamètre et 3 centim. de

profondeur, percé de dix ouvertures de 1 centim.8 de longueur et 0 centim.5 de largeur. Le fond est aussi percé d'un trou de 1 centim.3 de diamètre. Cette anode assure ainsi la circulation facile du liquide.

Le volume de l'électrolyte n'excède pas 65 cc.

Miss Julia Laugness a étudié la détermination de différents métaux avec cette anode.

Détermination du cuivre. — Avec un courant de 17 ampères et 6 volts, 0 gr.4824 de cuivre ont été déposés en 6 minutes; la solution contenait 0 gr.4967 de cuivre.

Détermination de l'argent. — Ce métal était précipité d'une solution de nitrate, redissous dans le cyanure de potassium avec un excès de 2 gr. de ce sel, l'électrolyte étant dilué, chauffé presque à l'ébullition et électrolysé.

Avec l'anode d'Exner (spirale de platine), la précipitation était complète en 10 minutes; avec la nouvelle anode, en 1 à 4 minutes.

Détermination du palladium. — L'électrolyte était une solution de chloropalladate d'ammonium dans AzH_3 , 10 cc. contenant 0 gr.268 de palladium. On employait 20 cc. de solution additionnés de 20 cc. d' AzH_3 bouillante; le tout était dilué à 60 cc. avec de l'eau bouillante.

Numéros	Ampères	Volts	Temps en minutes	Poids de palladium trouvé.
1	14	15	3	0.5358
2	14-20	17	2	0.5357
3	14-20	17	1	0.4966

Détermination du rhodium. — Le rhodium se dépose particulièrement bien, en employant le chlorure double de rhodium et de sodium (Na^2RhCl^6), auquel on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 .

P. T.

Dosage des sulfocyanures, ferrocyanures, etc., dans les solutions cyanurées de cuivre. — M. GREEN (*Inst. of Min. and Metallurgy*, 1908, p. 1). — Les solutions cyanurées provenant du traitement par cyanuration des minerais d'or ou d'argent contiennent toujours du cuivre, ce qui complique le dosage des sulfo et ferrocyanures, car les cyanures doubles cuivreux et cuivrique exercent une action réductrice sur le permanganate de potasse en milieu acide, avec précipitation des sels correspondants.

Pour éviter ces ennuis, l'auteur indique la méthode suivante, pour l'application de laquelle il emploie les solutions titrées ci-après mentionnées :

- 1° Solution de nitrate d'argent à 13 gr.5 AgAzO_3 p. 1.000;
- 2° — de bichlorure de mercure à 20 gr.487 HgCl_2 p.1.000;
- 3° — N/10 de permanganate de potassium à 3,18 p.1 000;
- 4° — de sulfocyanure à peu près correspondante au permanganate ;
- 5° — de sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à 10 p.100 ;
- 6° — N/10 de ferrocyanure de potassium à 42 gr. p.1.000 ;

I. — On prend 10 cc. de solution ; on ajoute un petit cristal d'iodure de potassium et un peu de solution de soude, et l'on titre avec le nitrate d'argent jusqu'à coloration jaune permanente. Ce résultat *a* représente le cyanure de potassium équivalant au cyanure alcalin, plus le cyanure de zinc et de potassium.

II. — On dissout un petit cristal d'iodure de potassium dans quelques cc. d'eau ; on ajoute 5 cc. de solution de ferrocyanure de potassium et un peu de bicarbonate de soude ; on verse ensuite de la solution de bichlorure de mercure, jusqu'à précipité rouge permanent ; on ajoute 10 cc. de la solution du cyanure à analyser, et l'on titre ensuite avec le bichlorure jusqu'à coloration rouge permanente. Ce résultat *b* représente le cyanure de potassium équivalant au cyanure alcalin, plus le cyanure de zinc et de potassium, plus le cyanure cuivreux et de potassium, plus trois quarts du cyanure cuivrique et de potassium.

Remarque. — S'il y a de l'argent, il se produit une coloration plus ou moins jaune-orangé, avant la fin de l'essai. S'il y a une forte proportion d'argent, le pourcentage de cyanure combiné à ce métal doit être calculé et déduit du résultat.

III. — On prend 10 cc. de solution ; on ajoute 20 cc. de sulfocyanure et 5 cc. de solution de sulfate de zinc ; on titre avec la solution mercurique jusqu'à coloration jaune pâle permanente.

Ce résultat *c* représente le cyanure de potassium équivalant au cyanure alcalin, plus le cyanure de zinc et de potassium, plus la moitié du cyanure cuivrique et de potassium.

IV. — On acidifie fortement par SO_2H^+ 10 cc. d'eau, et on laisse refroidir ; on ajoute 10 cc. de permanganate de potassium, et l'on titre avec la solution de cyanure. En présence du sulfo ou du ferrocyanure de potassium, à la fin de la réaction, la coloration rose du permanganate disparaît et devient brunâtre ou jaune-verdâtre. On calcule le pouvoir réducteur de 10 cc. en fonction du permanganate de potassium.

10 cc. de solution réduisent *d* cc. de permanganate ; ce résultat donne le total de permanganate réduit par le sulfo plus le ferrocyanure, plus tout le cuivre.

Remarque. — On admet que la liqueur ne renferme aucune autre substance oxydable (sulfures, matières organiques), qui devrait sans cela être éliminée ou déterminée à part.

V. — A 25 cc. de la solution, on ajoute 5 cc. de solution de ferrocyanure de potassium; on acidifie par SO^4H^2 , puis on verse 5 cc. de solution de sulfate de zinc; on complète 50 cc.; on agite et l'on filtre; on titre 20 cc. de la solution filtrée avec le permanganate de potassium. Ce résultat e donne le permanganate réduit par le sulfo cyanure seul. On a donc les résultats suivants :

$$\text{Cyanure double alcalin et de zinc en KCAz} = \frac{a}{10} \text{ p. 100.}$$

$$\text{Cyanure double cuivrique en KCAz} = \frac{c-a}{3} \text{ p. 100.}$$

$$\text{Cyanure double cuivreux en KCAz} = \frac{a+2b-3c}{20} \text{ p. 100.}$$

$$\text{Sulfo cyanure de potassium KSCAz} = e \times 0,0162 \text{ p. 100.}$$

Ferrocyanure de potassium :

$$\text{K}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{3H}^2\text{O} = \left(d - \frac{2b-a-c}{2,6} - e \right) 0,422 \text{ p. 100.}$$

$$\text{Cuivre total} = \frac{2b-a-c}{40,9}.$$

P. T.

Dosage électrolytique de l'étain. — M. N. PUSCHIN (*Journ. Soc. phys. chim. Russe*, d'après *Journ. of Franklin Institut*, 1908, p. 281). — 1° *Séparation de l'étain, du fer et du manganèse.* — Les oxalates de protoxyde de fer et de manganèse, comme ceux de nickel et de cobalt, sont difficilement solubles dans les solutions acidifiées par l'acide oxalique, et ils précipitent en jaune clair ou blanchâtre dans les solutions chauffées presque à l'ébullition. Dans ces conditions, avec un courant de 3,2 à 4,2 volts et 2,5 à 4 ampères, aucun de ces métaux ne se précipite à la cathode. Il est donc facile de précipiter l'étain en solution d'acide oxalique (méthode Classen) en présence de sels ferreux ou de sels de manganèse.

Il n'en est pas de même pour les *sels ferriques*, ces derniers se décomposent sous l'influence du courant en sel de protoxyde insoluble dans l'acide oxalique et se précipitant, partiellement au fond du vase, partiellement sur la cathode, qu'il enrobe en gênant ainsi la précipitation régulière de l'étain.

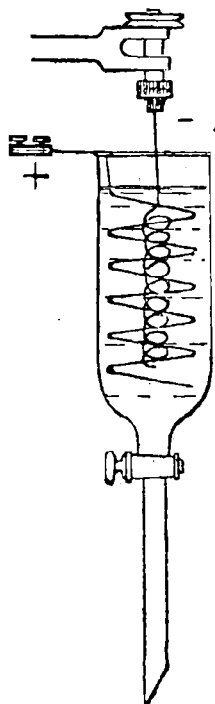
En ce qui concerne le manganèse, en présence d'une quantité suffisante d'acide oxalique, si la tension du courant ne dépasse pas 3 volts et si la densité n'est pas trop élevée (3 à 4 amp. par décimètre carré), il ne se dépose à la cathode, ni sous forme de métal ni sous forme d'oxalate insoluble, ce qui permet une bonne séparation de l'étain.

2° *Séparation de l'étain et du chrome.* — Dans une solution acidifiée par l'acide oxalique, le chrome ne se dépose pas.

Environ 5 gr. de chrome ont été dissous dans HCl et en présence du brome. Comme dans les précédentes expériences, la solution a été presque neutralisée par AzH^3 , puis on a ajouté 25 cc. de solution d'oxalate d'ammonium saturée à froid et 100 cc. d'une solution d'acide oxalique également saturée à froid; le liquide a été ensuite électrolysé avec un courant de 2,9 à 5 volts et 4,8 à 9,2 ampères par décimètre carré de cathode. Deux dosages ainsi exécutés ont donné des résultats absolument concordants, sans aucun dépôt de chrome à la cathode. Trois expériences ont été ensuite faites en présence de l'étain.

		Quantités	Voltage	Ampérage	Résultat trouvé
1	{ Etain . .	0 gr. 5518	2,5	1,2	Sn = 0,5505
	{ Chrome . .	0 5800			
2	{ Etain . .	0 5090	4,0	5	Sn = 0,5089
	{ Chrome . .	0 5000			
3	{ Etain . .	0 5516	3,9	5	Sn = 0,5514
	{ Chrome . .	0 5300			

P. T.



Electrode rotative pour analyses électro-chimiques (*Ind. chim.* suivant *Electro. Zeit.*, 1908, p. 117). — La cathode (voir figure ci-contre) est constituée par une spirale de platine iridié (20 p. 100 d'iridium) dont la surface est dépolie au sable.

La surface active est d'environ 23 cent. carrés.

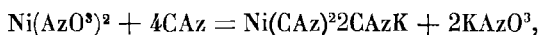
Le fil anodique forme deux ou trois spirales d'un diamètre approchant de celui du récipient, lequel est fermé par un entonnoir cylindrique à robinet.

Pour certaines opérations, la spirale de platine peut être remplacée par une spirale de nickel, de cuivre, de zinc ou de fer.

P. T.

Détermination volumétrique du nickel. — M. C. M. JOHNSON (*Ind. Chim.*, 1908, p. 133). — On dissout l'acier dans HCl; on peroxyde par AzO^3H ; on ajoute SO^2H^2 et l'acide citrique, et l'on rend alcalin. Le citrate de fer alcalin, obtenu dans la proportion de 1 gr. de fer pour

12 gr. d'acide citrique, donne une solution jaune-verdâtre brillante dans les aciers au nickel pur. A la solution froide on ajoute 2cc. de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 et une solution titrée de nitrate d'argent, qui produit un précipité blanc. On ajoute alors du cyanure de potassium titré, en agitant jusqu'à ce que l'iodure d'argent soit totalement dissous. Il se forme d'abord un cyanure double de nickel et de potassium :



puis un cyanure d'argent :



P. T.

Analyse des silicates. — M. E. DRECHSEL (*Revue des mat. de construc.*, 1908, p. 247). — L'auteur, dans l'analyse ordinaire des silicates, attire l'attention sur les points suivants :

1^o Il est prouvé que HCl donne naissance, au contact de l'acide silicique, à un acide chlorhydrosilicique, stable à 110° et soluble dans l'eau avec décomposition. Il faut donc évaporer plusieurs fois en présence d'eau seule ;

2^o AzH³ employée contient généralement CO², lequel entraîne un peu de chaux dans le précipité de fer et d'alumine. Il faut donc employer AzH³ distillée sur la chaux ;

3^o Après séparation de la chaux, évaporer le filtratum contenant la magnésie, puis le calciner pour chasser les sels ammoniacaux ; reprendre par HCl étendu ; rendre ammoniacal et filtrer le peu d'alumine qui a pu être entraîné. Continuer comme de coutume.

P. T.

Dosage du fer dans les matières réfractaires. — M. STORMER (*Tonindus-Zeitung*, 1908, p. 1609). — L'auteur a dosé le fer contenu dans des kaolins par diverses méthodes : pondéralement, au permanganate de potasse, à l'hyposulfite de soude (de la solution éthérée) ; pondéralement, sur le résidu de la solution éthérée, au chlorure stanneux sur la solution éthérée.

Sur deux kaolins de richesse différente on a obtenu :

Analyse pondérale	0,75 p.100 Fe ² O ³	4,85 p.100
Titrage au permanganate	0,67 » »	4,77 »
» à l'hyposulfite	0,66 » »	4,54 »
Analyse pondérale (solut. éther)	0,69 » »	4,64 »
Titrage au chlorure stanneux de la solution éthérée	4,73 (?) »	4,17 »

P. T.

Argon retiré de l'air au moyen du carbure de calcium. — MM. FISCHER et RINGE (*Naturwiss. Rundschau*, 1908, n° 30). — En chauffant l'air avec du carbure de calcium vers 800°, l'oxygène et l'azote sont fixés; il se forme de la cyanamide calcique, et l'argon n'est pas attaqué. Il se forme en même temps de l'acide carbonique, de l'hydrogène et des hydrocarbures, qui constituent des impuretés dont on débarrasse l'argon en faisant traverser le gaz sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, puis sur un alcali, sur SO_2H^2 et sur l'anhydride phosphorique. L'argon ainsi obtenu est pur et ne contient pas plus de 0,1 p. 100 d'azote.

Permanganate de potassium. — M. B. COLLITT (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 724). — La stabilité des solutions titrées de permanganate de potassium a toujours été contestée. Il est cependant certain que les solutions décimales se conservent sans altération pendant plus d'une année. Une solution préparée le 18 mars 1905 et titrée le 12 mai suivant présentait le même titre le 12 mai 1906.

A. D.

Solution incolore de potasse alcoolique. — M. A. HALLA (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 516). — Afin d'obtenir une solution alcoolique de potasse qui soit incolore, il suffit de dissoudre à froid 30 gr. de potasse pure dans un litre d'alcool à 25°; on décante la solution limpide, et le flacon est placé sur une fenêtre à la lumière diffuse. La décoloration est rapide et persiste tant que le flacon reste exposé à la lumière.

A. D.

Différenciation des soies artificielles — M. C. SCHWALBE (*Färber Zeitung*, 1907, p. 273). — L'auteur utilise deux réactifs: la liqueur de Fehling et une solution d'iode dans le chlorure de zinc (20 gr. de ZnCl_2 dans 10 cc. d'eau additionnés de 2 gr. de KI et de 0 gr. 4 d'iode dissous dans 5 cc. d'eau).

En chauffant 0 gr. 2 de soie avec 2 cc. de liqueur de Fehling au bain-marie pendant 10 minutes et additionnant d'eau le liquide, on a, avec la soie Chardonnet, une coloration verte; avec la soie Pauly ou viscosse une coloration bleue. Sur la soie Chardonnet, il y a dépôt d'oxydure de cuivre.

Pour différencier les soies Pauly et viscosse, on en traite deux quantités égales par la liqueur iodo-zincique; on reverse rapidement l'excès de liqueur, et l'on ajoute de l'eau sur la soie jusqu'à ce qu'elle soit incolore. La soie Pauly s'est peu colorée et perd au lavage sa faible coloration. La soie viscosse conserve longtemps sa coloration vert-bleuâtre.

P. T.

Moyen de distinguer le miel naturel du miel artificiel. — M. UTZ (*Zeitsch. f. angew. Chemie*, 1907, p. 993). — L'auteur emploie le réactif de Ley pour distinguer le miel naturel du miel artificiel, ou les mélanges de miel naturel avec des miels artificiels.

Le réactif de Ley n'est autre chose qu'une solution ammoniacale d'oxyde d'argent précipité, obtenu en traitant par la soude une solution de nitrate d'argent; ce réactif doit être conservé à l'abri de la lumière.

Pour s'en servir, on fait dissoudre le miel dans deux parties d'eau; on filtre; on prend dans un tube 5 cc. du filtratum, qu'on additionne de 5 gouttes de réactif; on mélange; on ferme le tube avec un tampon de coton; on plonge le tube, maintenu dans l'obscurité, dans un bain-marie bouillant; au bout de 5 minutes, on l'en retire. Les miels naturels présentent une couleur sombre et sont fluorescents par réflexion, non par transparence. Si l'on agite, le mélange devient rouge-brun et translucide et laisse sur la paroi du verre un dépôt brun-verdâtre ou jaune-verdâtre. Les miels artificiels, traités de la même façon, donnent un mélange opaque, de couleur brune allant jusqu'au noir, et l'on n'observe pas de dépôt jaune-verdâtre sur le verre du tube.

Ce procédé est empirique et ne suffirait pas pour qu'on puisse affirmer qu'un miel est naturel, parce qu'il donne quelquefois des résultats négatifs avec des miels purs, mais il peut servir à titre d'indication. Il permet de reconnaître des miels additionnés de 25 à 30 p. 100 de miel artificiel.

Vanilline et coumarine. — M. J. KAHN (*American Drug-gist*, 1908, p. 5). — Les réactions suivantes permettent de distinguer la vanilline de la coumarine :

1^o La solution aqueuse de vanilline donne, avec le chlorure ferrique, une coloration bleue; à l'ébullition, la couleur devient brune, et, par refroidissement, on obtient un précipité blanc de dihydrovanilline;

2^o 0gr.1 de vanilline, dissoute dans 1 cc. d'acide acétique, donne, après addition de 1 cc. de SO^4H^2 , une coloration bleu-verdâtre;

3^o 0gr.1 de vanilline, dissoute dans 1 cc. d'alcool, donne, après addition de 1 cc. de SO^4H^2 , une coloration verte, qui devient rouge vineux foncé à chaud, puis violette.

La coumarine, soumise à ces trois réactions, ne donne aucune coloration.

A. D.

Titration du caoutchouc. — M. T. BUDDE (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 314). — L'auteur indique une méthode de titrage

du caoutchouc non vulcanisé, et une autre pour le caoutchouc vulcanisé à froid ; il donnera ultérieurement un procédé de titrage du caoutchouc vulcanisé à chaud.

Caoutchouc non vulcanisé. — On prend 1 gr. du caoutchouc à essayer, qu'on dissout à l'aide du tétrachlorure de carbone dans un matras jaugé de 100 cc. ; après dissolution, on complète le volume ; on prend un volume donné du liquide, qu'on filtre sur le coton de verre s'il est trouble ; on amène le filtratum au volume de 50 cc. ; on ajoute 50 cc. d'une solution de 16 gr. de brome dans 1 litre de tétrachlorure de carbone (on ajoute à cette solution 1 gr. d'iode, qui sert à faciliter la fixation du brome) ; on agite ; il se forme du caoutchouc tétrabromé, qui tombe au fond du vase ; au bout d'une demi-heure, on ajoute 50 cc. d'alcool absolu, qui insolubilise le caoutchouc tétrabromé et qui facilite la filtration ; le caoutchouc tétrabromé est réuni sur un filtre taré, lavé avec un mélange de 2 parties de tétrachlorure de carbone et de 1 partie d'alcool absolu, puis avec l'alcool absolu seul ; il est séché et pesé. 456 gr. de caoutchouc tétrabromé correspondent à 136 gr. de caoutchouc pur.

Caoutchouc vulcanisé à froid. — Dans le caoutchouc vulcanisé, une partie du caoutchouc a échappé à l'action du soufre ; si l'on traite le caoutchouc par la solution de brome, la portion non vulcanisée se transforme en caoutchouc tétrabromé, et la partie vulcanisée passe à l'état de caoutchouc tétrabromé et sulfuré ; on sépare le caoutchouc tétrabromé, qu'on pèse, et l'on calcule la proportion de caoutchouc pur qui lui correspond. Quant au caoutchouc tétrabromé et sulfuré, on y dose le brome en le mélangeant avec 25 cc. de solution de nitrate d'argent N/5 et 10 cc. d'AzO³H exempt de chlore ; on chauffe, et l'on dose à l'aide du sulfocyanure d'ammonium N/5 l'argent non transformé en bromure d'argent.

Connaissant le poids du brome combiné au caoutchouc, on calcule la proportion de caoutchouc, sachant que 4 atomes de brome ou 320 gr. correspondent à 136 gr. de caoutchouc pur

Il reste à additionner la proportion de caoutchouc ainsi trouvée à celle qu'on a obtenue précédemment en titrant le caoutchouc tétrabromé provenant de la partie non vulcanisée du caoutchouc essayé.

Recherche des acides biliaires dans l'urine. — M. JOLLES (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 779). — On prend 50 cc. d'urine, qu'on additionne de 15 cc. d'une solution de caséine à 3 p. 100 ; on ajoute par gouttes, et en agitant, SO⁴H² à 10 p. 100, jusqu'à ce que toute la caséine soit précipitée ; on filtre ; on traite le précipité par 10 cc. d'alcool absolu ; après un repos d'une heure, on filtre ; on prend 45 cc. de filtratum, auxquels on

ajoute une goutte d'une solution de rhamnose à 5 p. 100 et 4 à 5 cc. d'HCl ; on porte à l'ébullition pendant 1 à 2 minutes ; après refroidissement, on agite avec de l'éther, qui prend une fluorescence verte.

Réaction caractéristique de l'acide urique. — M. GANASSINI (*Gazzetta di ospedali*, 1908, p. 679). — L'auteur propose la réaction suivante, qui est caractéristique de l'acide urique et qui, outre sa sensibilité, est d'une exécution facile.

Si l'on ajoute une solution d'un sel de zinc à une solution aqueuse d'acide urique ou d'un urate alcalin obtenu par addition d'un léger excès de soude ou de potasse, il se forme un précipité gélatineux d'urate basique de zinc ; si l'on recueille le précipité sur un filtre, il passe du blanc au vert-bleu azuré, par suite d'une oxydation sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Cette réaction n'est pas troublée par la présence des substances étrangères, telles que les albuminoïdes, et elle peut servir à la recherche de l'acide urique dans l'urine, dans le sang ou dans les tissus.

Recherche du mouillage du lait. — M. G. CORNALBA (*Annuario Soc. chim. italiana*, 1908, p. 86 et 133). — Il résulte de très nombreuses analyses que le poids des matériaux solubles du lait offre une constance remarquable ; ce poids est toujours voisin de 6 p. 100 pour les laits purs, les limites extrêmes étant 5,91 et 6,65. Dans plus de 70 p. 100 des laits analysés, la constante oscille de 6,05 à 6,25 p. 100, et l'addition de 5 p. 100 d'eau abaisse ce chiffre de 5,90 à 5,70 ; 10 p. 100 d'eau donnent de 5,60 à 5,40 p. 100. Pour rendre les résultats comparables, il faut toujours opérer de la même manière. Pour cela, on dose, d'abord, l'extrait sec total sur 3 à 4 gr. de lait évaporé au bain-marie jusqu'à poids constant dans une capsule en porcelaine à fond plat de 8 centimètres de diamètre ; quatre heures suffisent pour la dessiccation complète ; la matière grasse est dosée par le procédé Gerber ; pour la caséine, on ajoute, à 20 cc. de lait, 80 cc. d'eau et 1 cc. d'acide acétique à 10 p. 100 ; on laisse le coagulum se former à froid pendant quelques heures, et l'on filtre sur un filtre taré ; on lave avec 150 cc. d'eau ; on sèche à l'étuve, et l'on pèse. La somme des poids du beurre et de la caséine, retranchée du poids d'extrait sec, donne le poids des matériaux solubles.

On peut simplifier l'opération, tout en gardant une exactitude suffisante, en dosant l'extrait du liquide filtré, qui a été amené à un volume déterminé et dont on évapore une partie aliquote correspondant à 2 à 5 gr. de lait.

A. D.

Dosage du formol dans le lait. — M. W. T. JONES (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 840). — On emploie comme réactif une solution de chlorure ferrique obtenue de la façon suivante : dissoudre 0 gr. 25 de fil de fer pur dans HCl ; oxyder la solution avec l'acide azotique ; précipiter par l'ammoniaque, laver le précipité et le dissoudre dans HCl.

On prépare, d'autre part, une solution de formol en diluant 1 cc. de solution à 40 p. 100 dans 1.000 cc. d'eau ; dans trois tubes à essais de 27 millim. de diamètre sur 16 centim. de longueur, on introduit 10 cc. du lait à essayer ; on ajoute dans le premier tube 0 cc. 1 de la solution de formol et dans le deuxième 0 cc. 2 de la même solution ; on verse ensuite dans les trois tubes 10 cc. de la solution de chlorure ferrique ; les tubes sont alors plongés dans un bain-marie à 90° et maintenus à cette température pendant 30 à 35 minutes ; on ajoute alors dans chaque tube 30 cc. d'eau ; on filtre ; on lave le filtre avec 10 cc. d'eau ; le volume de chaque filtratum est alors porté à 100 cc. par addition d'une quantité d'eau suffisante. La comparaison de leur couleur par la méthode ordinaire indique la teneur du lait en formol.

A. D.

Réaction sensible de l'alcool. — M. E. AZZARELLO (*Lett. sanitaria*, 1908, p. 50). — Afin de rechercher l'alcool dans l'éther, on verse dans un tube à essai 10 cc. d'éther et 2 gouttes d'une solution contenant 0 gr. 20 d'azotate de cobalt et 0 gr. 40 de sulfocyanure d'ammonium pour 30 cc. d'eau ; on agite.

Si l'éther est anhydre, il n'y a aucune coloration. En présence de l'alcool, on observe une coloration bleue, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'alcool contenu dans l'éther.

Pour le chloroforme, on ajoute à 15 cc. de ce liquide une goutte de solution de 6 gr. d'azotate de cobalt et de 12 gr. de sulfocyanure d'ammonium dans 100 cc. d'eau ; suivant la quantité d'alcool, la coloration va du bleu d'acier violacé au bleu d'azur intense.

Pour les huiles essentielles, on ajoute une goutte du même réactif à 5 cc. d'essence ; en présence de l'alcool, on obtient une coloration bleu-violet (vert-bleuâtre pour l'essence de citron) ; l'essence se colore également. Cette réaction permet de trouver de 2 à 5 p. 100 d'alcool dans les essences d'anis, de bergamote, de citron, de girofle et de menthe.

A. D.

Réaction de l'adrénaline. — M. COMESSATI (*Pharmaceutische Zeit.*, 1908, p. 786). — Si l'on dilue 3 à 4 gouttes d'une solution récente d'adrénaline au millième avec 6 à 8 cc. d'eau et

si l'on ajoute quelques gouttes d'une solution de sublimé à 1 ou 2 p. 1.000, il se produit une coloration rouge persistante.

Une solution d'adrénaline sans sublimé se colore en rouge au bout d'un certain temps, par suite d'un phénomène d'oxydation, mais cette coloration n'est pas immédiate et est toujours moins intense que celle produite par le sublimé.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse chimique quantitative, par R. FRESSENIUS, huitième édition française rédigée d'après la sixième édition allemande, revue et mise au courant des travaux les plus récents par le Dr L. Gautier. 2 vol. formant ensemble 1652 pages (Masson, éditeur, 120, boulevard Saint Germain). Prix : 18 fr. — Cette nouvelle édition française du *Traité d'analyse chimique quantitative* de R. Fresenius a été rédigée d'après la sixième édition allemande, mais en tenant compte des progrès réalisés dans cette branche de la chimie analytique depuis la publication de cette sixième édition.

Depuis lors, les recueils périodiques français et étrangers ont fait connaître, pour le dosage des différents corps et leur séparation, de très nombreuses méthodes, parmi lesquelles les meilleures ont été choisies.

M. Gautier a ajouté des méthodes nouvelles, et il a aussi supprimé celles qui ne sont plus appliquées, soient qu'elles aient été reconnues inexactes, soient qu'elles aient été remplacées par d'autres d'une exécution plus facile.

Les méthodes électrolytiques font l'objet, dans cette nouvelle édition, d'un chapitre particulier, dans lequel se trouvent indiqués les procédés permettant de les appliquer avec avantage.

Le dosage et la séparation de certains éléments, qui autrefois n'étaient que rarement l'objet d'une détermination quantitative, ont été décrits avec tous les détails nécessaires, quelques-uns de ces éléments ayant acquis depuis quelque temps, notamment dans l'industrie sidérurgique, une très grande importance.

L'analyse des gaz, qui, dans les dernières années du siècle écoulé, a subi d'importants perfectionnements, est aussi traitée dans un chapitre spécial, et des exemples de son application sont donnés dans la deuxième partie de l'ouvrage.

Dans le *Traité d'analyse qualitative*, on a supprimé les formules en équivalents pour leur substituer les formules atomiques, qu'on trouve maintenant dans tous les ouvrages de chimie.

Malgré toutes ces modifications et additions, l'œuvre primitive de Fresenius est restée intacte dans les points où elle n'avait à subir aucune modification, et ces points sont si nombreux qu'on peut dire que l'œuvre du savant analyste persiste presque entière dans cette nouvelle édition.

Nous souhaitons bonne fortune à cette nouvelle édition d'un ouvrage que tous les chimistes apprécient et consultent avec fruit.

L'industrie des parfums d'après les théories de la chimie moderne, par OTTO, docteur ès sciences, ancien attaché au laboratoire des recherches de la Sorbonne. 1 vol. de 546 pages, avec 82 fig. et cartes en couleurs (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands Augustins, Paris, VI^e). Prix : 22 fr. 50. — Le plan adopté par M Otto est des plus simples. Pour suivre avec clarté le chemin parcouru au cours du dernier quart de siècle, il fallait, tout d'abord, rappeler les bases sur lesquelles les savants ont fondé la chimie moderne.

Le premier chapitre de la première partie de l'ouvrage est donc consacré aux *Notations et formules nouvelles* ; l'auteur examine la nature des parfums et leur formule de constitution, puis il dit quelques mots de la stéréochimie. Les autres chapitres sont consacrés à l'étude des fonctions chimiques, à l'exposé des classifications qu'on peut adopter pour l'étude des parfums et aux principales méthodes d'analyse et de recherche des falsifications.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des *Parfums naturels*.

Dans le premier chapitre, sont décrites les méthodes générales d'extraction. Les six chapitres suivants se rapportent à l'étude détaillée des principaux parfums. La classification adoptée est celle qui est basée sur la fonction chimique du constituant principal.

La troisième partie a trait à l'étude des *Parfums artificiels* : six chapitres sont consacrés à l'étude des différents groupes.

La quatrième partie contient des *tables, des données numériques et des recettes diverses*.

L'ouvrage de M Otto est certainement un des plus complets de tous ceux publiés jusqu'ici sur l'industrie des parfums. Il se recommande par sa précision et est au courant des dernières recherches scientifiques. Il sera donc d'un grand secours aux chimistes et industriels.

Guide pratique pour l'analyse du lait, par J.-M. et P. PERRIN, pharmaciens chimistes. Préface de M. le professeur Courmont. 1 vol. de 344 pages (J.-B. Baillièrre et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, à Paris). Prix : 3 fr. — Ce petit volume renferme un exposé succinct des principales méthodes d'analyse du lait. Il est bien présenté et il est très complet. Nous lui reprocherions même d'être trop complet, car le chimiste qui le consulte ne sait pas toujours quelle méthode il doit adopter lorsque l'auteur en décrit un assez grand nombre. Le but d'un guide pratique est plutôt de sélectionner les méthodes et de n'en présenter qu'une qui soit à la fois précise et d'une application pratique. Cette réserve faite, il faut dire que les auteurs donnent un excellent résumé de l'état actuel de l'analyse des laits.

Comme méthode d'examen rapide du lait, ils recommandent la résistivité, c'est-à-dire la mesure de la résistance électrique, qui pourrait, suivant eux, résoudre le problème de la surveillance quotidienne de la vente du lait en raison de la rapidité et de la précision des indications. Il se peut, en effet, qu'il y ait là une méthode de triage susceptible d'être utilisée dans les laboratoires chargés de la recherche

des fraudes. Les auteurs ont construit, dans ce but, un appareil qu'ils appellent le *galacthydromètre*.

Ils ont donné à l'examen microscopique et bactériologique une place assez importante.

Enfin, ils ont consacré un chapitre à l'analyse du beurre et des fromages.

Manuel élémentaire pour la répression des fraudes, par J. LEMERCIER, juge au Tribunal civil de la Seine. 1 vol. de 600 pages (Marchal et Billard, éditeurs, 27, place Dauphine, Paris). Prix: 40 fr. — Ce nouveau volume, relatif aux questions d'actualité qui se rattachent à la répression des fraudes, présente un intérêt tout particulier parce que son auteur, en sa qualité de juge au Tribunal de la Seine, a présidé la 8^e chambre correctionnelle chargée de cette répression. M. Lemer cier a donc contribué à établir la jurisprudence actuelle; aussi son appréciation sur ces questions délicates ne peut-elle manquer d'intéresser tous ceux qui jouent un rôle dans la répression des fraudes, notamment les chimistes-experts.

Le volume est précédé d'une préface très agréable à lire de M. Berthelemy, professeur à la Faculté de droit de Paris.

Il comprend quatre parties: la première est un exposé de la loi de 1903, des lois spéciales concernant la répression des fraudes et des règlements d'administration publique.

Dans la deuxième partie, l'auteur publie les arrêtés ayant trait à l'application de la loi, les circulaires du ministère de l'Agriculture et les procédés officiels d'analyse.

Dans la troisième partie, il donne les réglementations diverses concernant des produits alimentaires divers: ceux-ci sont classés par ordre alphabétique, ce qui permet de les retrouver facilement. Sous la rubrique *boulangerie*, M. Lemer cier expose ses idées sur la vente du pain au poids, dont il a cherché à fixer la jurisprudence.

Enfin, dans la quatrième partie: *jurisprudence*, on trouve les principaux jugements relatifs aux questions de répression des fraudes.

Ce volume est donc d'un très grand intérêt pour ceux de nos collègues qui sont appelés à être experts auprès des tribunaux.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Dcrets rendant applicables à l'Algérie la réglementation visant la répression des fraudes en ce qui concerne les bières, cidres, poirés, vinaigres, graisses et huiles comestibles. — Par décret du 26 février 1909, les règlements d'administration publique concernant la répression des fraudes sur les bières, cidres, poirés, vinaigres, graisses et huiles comestibles sont applicables en Algérie.

Un délai de six mois, à courir de la date de la publication du présent décret au *Journal officiel*, est accordé aux intéressés pour se conformer aux prescriptions réglementaires. (La publication a eu lieu dans le *Journal officiel* du 6 mars 1909).

Décret concernant la répression en Algérie de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine. — Le *Journal officiel* du 17 mars 1909 publie un décret du 11 mars relatif à la répression, en Algérie, de la fraude dans le commerce du beurre, ainsi qu'à la fabrication de la margarine.

Premier Congrès international de chimie appliquée de Londres. — Nous rappelons à nos lecteurs que le premier Congrès international de chimie appliquée se tiendra à Londres du 27 mai au 2 juin (voir renseignements relatifs à ce Congrès dans ce Recueil, 1908, p. 372) et dans le dernier numéro (1909, p. 123).

Nous rappelons encore que les travaux du Congrès sont répartis dans 11 sections, comme dans les précédents Congrès. Le programme comprend de superbes réceptions : au Foreign office, à la City, au château de Windsor, etc

Toutes les compagnies de chemins de fer français accordent aux congressistes le demi-tarif pour le trajet aller et retour.

Le prix de la cotisation est de 25 francs pour les messieurs et de 17 fr. 50 pour les dames accompagnant les congressistes. Pour tous renseignements et pour adhérer : s'adresser à l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard Magenta, à Paris.

Distinction honorifique. — M. Dalbavie, chimiste à Bordeaux, 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 Michel, Paris (6).

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, 45, 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.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de la nicotine à l'état de silicotungstate,

Par MM. G. BERTRAND et M. JAVILLIER.

A l'occasion de recherches biologiques, nous avons dû effectuer des dosages très précis de quantités relativement petites de nicotine. Nous avons alors examiné la méthode établie depuis longtemps déjà par M. Schlœsing et habituellement utilisée. Nous rappelons que cette méthode consiste à extraire la nicotine par lixiviation à l'éther ammoniacal dans un appareil à extraction continue, à chasser l'éther et l'ammoniaque, d'abord par distillation au bain-marie, puis par évaporation à l'air libre à la température ordinaire, enfin à titrer l'alcaloïde restant au moyen d'une solution d'acide sulfurique, le papier de tournesol servant d'indicateur.

En étudiant de près cette méthode, notre attention a été attirée sur trois points : 1° la perte de nicotine par volatilisation ; 2° l'incertitude du virage au moment du titrage alcalimétrique ; 3° l'influence perturbatrice de certaines substances étrangères dissoutes par l'éther.

1° Lorsqu'on a extrait la nicotine par l'éther ammoniacal et qu'on distille la solution pour chasser à la fois le dissolvant et l'ammoniaque, il y a entraînement d'une petite quantité d'alcaloïde. Cet entraînement, qu'on peut considérer comme négligeable dans la pratique industrielle, ne l'est pas lorsqu'il s'agit de recherches très exactes. Nous en avons déterminé expérimentalement la valeur en distillant des solutions élhérées de nicotine de titre connu ; il correspond à une perte de 1 à 2 milligr. d'alcaloïde par 100 cc. d'éther distillé ; il est plus notable encore, si l'on a pas soin d'arrêter l'opération, comme l'indique d'ailleurs M. Schlœsing, lorsqu'il reste encore une dizaine de cc. d'éther dans le ballon.

D'autre part, lorsqu'on évapore à l'air libre, dans une petite capsule, le résidu de la distillation, il se produit encore une légère perte, qui, déterminée expérimentalement, s'est montrée au moins égale à la précédente.

En totalité, la perte due à la volatilisation atteint de 3 à 5 milligr. soit, de ce chef-seul, dans les essais où nous avons à doser 50 milligr., une erreur de près d'un dixième.

Mai 1909.

2° Le virage final, lors du titrage alcalimétrique, s'il peut être apprécié à 1 ou 2 milligr. près lorsque, dans une expérience de contrôle, on opère avec de la nicotine pure, l'est beaucoup moins nettement avec la nicotine impure telle qu'on l'extrait du tabac frais ou fermenté; dans certains cas, quelque attention qu'on apporte au dosage, la phase d'incertitude atteint de 5 à 10 milligrammes.

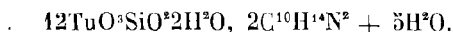
3° Ce dernier point, qui est à envisager particulièrement dans le cas du dosage de la nicotine dans le tabac non fermenté, est relatif à l'influence perturbatrice apportée par certaines substances du type de la lécithine qui accompagnent l'alcaloïde dans les feuilles. Ces substances sont dissoutes par l'éther ammoniacal et partiellement saponifiées au cours de l'extraction, de sorte qu'à la fin de l'opération une partie de la nicotine est salifiée et ne se retrouve plus par le titrage alcalimétrique. Nous signalons plus loin des expériences permettant d'apprécier l'importance de l'erreur qui peut provenir de ce fait.

Ces observations nous ont conduits à rechercher une autre méthode. D'ailleurs, la méthode Schlœsing nécessite la dessiccation et la pulvérisation préalables des échantillons, tandis que nous devons, dans la plupart des cas, utiliser des matériaux frais. L'emploi de l'acide silicotungstique (1) nous a permis d'atteindre le but que nous nous étions proposé.

La nicotine donne, avec cet acide, un sel extrêmement peu soluble à froid, blanc et d'apparence amorphe au moment de sa formation, mais cristallisant facilement en lamelles fines et allongées lorsqu'on l'abandonne au sein de son eau-mère, ou même d'emblée lorsqu'on le produit en solution très étendue.

Nous l'avons préparé en précipitant par une solution de silicotungstate de potassium pur une solution de tartrate de nicotine également pur acidulée par HCl.

Le silicotungstate de nicotine, desséché à la température de 30°, est un sel blanc rosé, qui a pour formule :



Il perd ses cinq molécules d'eau de cristallisation (2) lorsqu'on le maintient pendant une heure à l'étuve à 120°.

(1) G. BERTRAND, Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes (*Annales de chimie analytique*, 1899, p. 166).

(2) Ce degré d'hydratation n'est pas absolument rigoureux et semble dépendre, dans une certaine mesure, des conditions hygrométriques de l'air. Lorsqu'on pèse le silicotungstate à des intervalles de temps déterminés, on observe de petites variations de poids autour d'une limite à peu près fixe. Nous avons trouvé, dans un échantillon séché pendant quatre jours à 30°, une perte de 2,65 p. 100 par chauffage à 120°. Le calcul donne 2,73 p. 100 pour cinq molécules d'eau.

Le silicotungstate de nicotine est facilement décomposé, avec mise en liberté de la nicotine, par les alcalis ou par ébullition avec l'eau et la magnésie.

Nous avons déterminé avec exactitude la limite de sensibilité de la réaction de précipitation de la nicotine par l'acide silicotungstique.

L'un de nous a donné antérieurement le $1/20.000$ comme représentant cette limite de sensibilité, mais nous avons vu, en examinant l'influence de l'acidité sur la précipitation, que cette limite peut être poussée bien au delà.

Dans 10 cc. d'une solution renfermant $1/200.000$ de nicotine (à l'état de tartrate), on obtient, par addition de deux gouttes de silicotungstate de potassium à 5 p. 100, un louche d'autant plus net que l'acidité est plus grande, avec un maximum pour une acidité d'environ $1/1.000$ d'HCl pur des laboratoires; un louche encore marqué et immédiat en présence de $2/1.000$ du même acide; une simple opalescence en présence de $4/1.000$; on n'obtient plus aucun trouble pour un taux d'acidité supérieur.

Dans une liqueur étendue au $1/300.000$, on obtient un louche presque instantané pour une acidité de $1/1.000$, et rien si l'acidité est plus forte.

Ainsi la limite de sensibilité atteint le $1/300.000$ dans un milieu dont l'acidité est de $1/1.000$ d'HCl.

La limite est, dans ces essais, appréciée par l'apparition immédiate d'un trouble; elle intéresse la recherche extemporanée et rapide de l'alcaloïde. Mais lorsqu'il s'agit de faire la séparation quantitative de la nicotine, on peut, avec le concours du temps, la réaliser à une dilution bien supérieure. Si l'on abandonne à elle-même, pendant *un ou plusieurs jours*, la solution alcaloïdique additionnée du réactif précipitant, on voit apparaître, même avec une forte acidité du milieu (nous avons employé jusqu'à 2 p. 100 d'HCl), *un précipité nettement cristallin* de silicotungstate de nicotine. Nous avons obtenu des cristaux de ce sel dans des solutions au *millionième*. Il est possible qu'à cette dilution déjà très grande, la limite de précipitabilité ne soit même pas encore atteinte, mais nous n'avons pas poussé plus loin l'expérimentation.

Mode opératoire. — Le dosage comprend plusieurs opérations: 1^o *Extraction de l'alcaloïde.* Pour extraire l'alcaloïde, on place l'échantillon bien divisé (10 gr. par exemple) dans un ballon avec dix fois son poids d'HCl à 5 p. 100; 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. A la quatrième extraction, on peut admettre que la totalité de l'alcaloïde a passé 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 la nicotine; peut-être provient-il de la présence de traces de matières protéiques.

2° *Précipitation de l'alcaloïde.* Dans cette 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 est rassemblé par centrifugation (1), délayé dans de l'eau acidulée par HCl et contenant quelques gouttes de réactif, 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'une capacité d'environ 125 cc; on y ajoute une quantité suffisante de magnésie calcinée, et l'on distille; pour 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. suffisent à entraîner 100 à 200 milligr. d'alcaloïde.

4° *Titrage.* La nicotine est alors dosée volumétriquement. On emploie SO⁴H⁺ titré, dont 1 cc. correspond à 10 milligr. de nicotine (3gr.024 SO⁴H⁺ 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 le tartrate pur de nicotine.

Nous avons préparé ce tartrate, de formulé C¹⁰H¹⁴Az², 2C⁴H⁶O⁶ + 2H²O, d'après les indications données par A. Pictet (2), en satu-

(1) D'après ce que nous avons dit de la précipitabilité du silicotungstate de nicotine avec le temps, il serait assurément avantageux d'abandonner la liqueur à elle-même pendant 24 ou 48 heures avant de centrifuger. Dans les essais que nous relatons plus loin, cette précaution n'a pas été prise; elle est très recommandable lorsque les recherches portent sur des quantités de nicotine extrêmement petites.

(2) A. PICTET, Synthèse de la nicotine, *C. R. Acad. des sciences*, 1903, p. 860.

rant l'alcaloïde par une solution alcoolique concentrée et bouillante d'acide tartrique. On obtient un sirop qui ne tarde pas à cristalliser. On purifie le sel par deux ou trois cristallisations successives dans l'alcool à 95°.

Une première série d'expériences, faites en opérant simplement sur des solutions aqueuses de tartrate (précipitation de l'alcaloïde par l'acide silicotungstique, décomposition du silicotungstate par la magnésie, titrage en présence de l'alizarine sulfoconguguée), nous ont permis de retrouver facilement de 98,5 à 100 p. 100 de l'alcaloïde contenu dans la prise d'essai, le poids de nicotine variant de 100 à 250 milligr.

Dans une seconde série, nous avons mélangé des quantités connues de tartrate de nicotine avec des feuilles de frêne, et nous avons dosé l'alcaloïde dans ces mélanges. Les résultats obtenus ont été aussi satisfaisants.

Dans chacun de ces essais, le tartrate de nicotine était mélangé à 10 gr. de feuilles de frêne desséchées et grossièrement pulvérisées; de plus, il a été fait une expérience-témoin (sans tartrate). C'est au cours de cette dernière expérience que nous avons vu qu'il était avantageux d'utiliser la magnésie plutôt que la soude pour la décomposition du silicotungstate. Le précipité alcaloïdique provenant d'organes végétaux peut, en effet, comme c'était le cas, être accompagné de substances de nature sans doute protéique, qui donnent lieu, lorsqu'on distille avec la soude, à la production d'un peu d'ammoniaque (1 milligr. environ dans nos expériences). Avec la magnésie, la décomposition s'effectue tout aussi facilement, et il ne se dégage pas d'ammoniaque.

Nous avons cru utile d'obtenir un précipité de silicotungstate plus pur en déféquant le liquide par l'acétate de plomb avant de le précipiter par l'acide silicotungstique, mais nous avons reconnu que le précipité plombique produit par l'acétate basique, et même par l'acétate neutre, entraîne une trace d'alcaloïde.

Nous nous sommes enfin assurés que la méthode au silicotungstate est pratiquement applicable au dosage de la nicotine, soit dans le tabac frais, soit dans le tabac fermenté.

La méthode que nous proposons peut paraître un peu plus compliquée que la méthode classique. Elle est pourtant d'une plus grande rapidité d'exécution. On peut d'ailleurs la simplifier en substituant à la méthode des extractions successives que nous avons décrite une extraction unique. Voici alors comment on fait cette extraction : on prend, par exemple, 12 gr. du tabac à traiter, qu'on introduit dans un matras avec 25 fois son poids d'HCl à 5 pour 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, représentant 10 gr. de tabac ; on précipite par l'acide silicotungstique, et l'on continue comme précédemment.

Nous nous sommes naturellement rendu compte que ce moyen rapide d'extraction suffit pour enlever la totalité de la nicotine.

Ajoutons qu'au dosage volumétrique, que sa commodité nous a fait préférer, on peut substituer un dosage pondéral en précipitant la nicotine distillée à l'état de silicotungstate, recueillant, lavant et calcinant le précipité. Le poids du résidu de silice et d'anhydride tungstique, multiplié par 0gr.1139, fournit le poids de la nicotine.

Si la méthode de Schlœsing reste excellente pour les laboratoires industriels, la méthode au silicotungstate lui doit être préférée dans les recherches purement scientifiques.

Recherche et dosage du chlorate de potasse dans l'urine,

PAR M. le D^r JUAN FAGÈS VIRGILI,

Professeur d'analyse chimique à la Faculté des sciences de Madrid.

Les procédés proposés jusqu'à ce jour pour la recherche des chlorates dans l'urine donnent des résultats douteux, surtout lorsque la proportion de ceux-ci est très faible.

L'urine contient toujours des substances capables de réduire l'acide chlorique ou ses dérivés ; en conséquence, si l'on recherche le chlorate de potasse avec l'aniline et SO^2H^* (réaction de Böttger et Vitali), les corps réducteurs contenus dans l'urine reçoivent de préférence l'action oxydante, sans que l'aniline soit atteinte, à moins que la quantité de chlorate de potasse ne soit assez considérable ; sinon, il ne se produit aucune coloration.

Le même inconvénient se présente si l'on emploie pour cette recherche le sulfate d'indigo ajouté à l'urine additionnée de SO^2H^* ; l'addition d'acide sulfureux, ajouté goutte à goutte, ne peut pas produire de décoloration du mélange, car l'acide chlorique formé sert à l'oxydation des composés réducteurs, et ce même acide sulfureux ne produit aucune réduction dans le liquide s'il y a peu de chlorate.

La proportion des composés réducteurs dans l'urine est variable ; en moyenne, on peut l'évaluer comme correspondant à 0 gr.50 de chlorate de potasse par litre ; ce qui veut dire qu'une urine contenant 0 gr.50 ou une quantité moindre de chlorate de

potasse par litre ne donnera pas de réaction bien définie avec les réactifs signalés plus haut. Si l'on défèque l'urine, quelques composés réducteurs se séparent, mais la majeure partie de ceux-ci n'est point éliminée.

La recherche des chlorates dans l'urine est rendue très simple par l'emploi des deux réactifs suivants :

A	}	Acide chlorhydrique (D = 1,12).	1.000 cc.
		Chlorhydrate d'aniline.	50 gr.
B	}	Acide chlorhydrique (D = 1,145)	1.000 cc.
		Chlorhydrate d'aniline.	50 gr.

Si l'on additionne un chlorate ou sa solution (de une goutte à 1 cc.) de quatre fois son volume de l'un ou de l'autre des réactifs précédents, il se produit instantanément une coloration bleue. En conséquence, si l'on essaye une urine de cette façon et si elle contient des chlorates en quantité relativement abondante, elle doit prendre la coloration qui vient d'être indiquée; mais si elle n'en contient que 0gr.50 ou une proportion moindre par litre, la présence des composés réducteurs empêche plus ou moins cette réaction.

D'un autre côté, la majeure partie des réducteurs contenus dans l'urine étant les *chromogènes*, ceux-ci peuvent, en présence d'HCl et des chlorates, donner des colorations intenses et caractéristiques; de ce fait, l'urine contient elle-même le réactif nécessaire pour la recherche des chlorates. Ces chromogènes seuls peuvent servir dans le cas où l'oxydant est en petite proportion, car un excès de celui-ci les peroxyde en décolorant le liquide; mais, d'une façon générale, en combinant l'action des chromogènes avec l'action des réactifs A et B, on peut facilement reconnaître les chlorates dans tous les cas.

Mode opératoire. — A 1 cc. d'urine on ajoute 4 cc. du réactif A ou B; s'il n'y a pas de chlorate, aucune coloration n'apparaît; si les chlorates existent en petite quantité, il se produit rapidement une coloration pourpre, qui persiste et va en augmentant d'intensité; elle est due exclusivement à l'action du chlorate et de HCl sur les chromogènes de l'urine, et sans l'intervention du chlorhydrate d'aniline. Si les chlorates sont en proportion plus abondante, on perçoit, d'abord, la coloration pourpre due aux chromogènes, puis, après l'oxydation de ceux-ci, l'excès des chlorates réagit sur l'aniline, et l'on observe soit une coloration *bleue* franche, soit une coloration intermédiaire entre cette dernière et le pourpre, selon la plus ou moins grande abondance de l'oxydant. Avec le temps, la coloration peut devenir verte; cette teinte est due au

mélange du bleu et du jaune, cette dernière couleur étant produite par le fait de la peroxydation des chromogènes. Comme conclusion, l'apparition d'une coloration pourpre, violette, bleue ou verte, ou de toute la série, permet d'affirmer la présence des chlorates.

Des faits précédents, il résulte qu'on peut, dans beaucoup de cas, par l'addition de 4 volumes d'HCl ($D = 1,12$) à une urine, reconnaître si celle-ci contient ou non des chlorates. Si ceux-ci sont en petite quantité, il se produit la coloration pourpre indiquée plus haut; s'il y en a beaucoup, le liquide devient d'un *jaune transparent* très résistant, coloration qui ne peut pas être confondue avec celle due à l'urine sans chlorate, qui est d'une autre nuance; mais pour éviter toutes les hésitations, il est préférable de faire les deux essais consécutivement.

L'essai d'une urine avec HCl seul permet déjà de donner une approximation de la quantité de chlorate, car la coloration pourpre *persistante* suppose 0gr.50 ou moins de chlorate de potasse par litre. La coloration *bleue* franche donnée par les réactifs au chlorhydrate d'aniline, indique une proportion supérieure à 1 gr., et les colorations intermédiaires indiquent, par conséquent, des teneurs également intermédiaires à ces quantités. Ces proportions sont tout à fait approximatives, car il n'y a rien de plus varié que la composition des urines.

Déterminations quantitatives. — Après de nombreux essais, je me suis arrêté à l'essai colorimétrique, qui donne des résultats plus exacts que ceux donnés par les méthodes recommandées jusqu'à ce jour. Il y a deux cas à considérer : 1° le réactif A ou B donne une coloration bleue franche, qui passe bientôt au vert; 2° Le réactif donne une coloration pourpre ou mixte. Le premier cas suppose généralement une proportion de 2 gr. ou plus de chlorate de potasse par litre, tandis que le second cas suppose une bien moins grande proportion de cet oxydant.

Dans chacun des deux cas précédents, il est nécessaire, pour opérer, de préparer une solution aqueuse C, de chlorate de potasse, contenant exactement 0 gr.50 de chlorate de potasse par litre.

Premier cas. — Il convient de connaître approximativement la teneur de l'urine en chlorate; les essais qualitatifs indiquent celle-ci avec rapidité.

Mode opératoire. — Dans un tube colorimétrique, on prend 1 cc. d'urine, qui ne contient pas plus de 0gr.25 de chlorate (s'il en contient davantage, on dilue un volume connu d'urine avec une proportion d'eau suffisante, et l'on opère avec 1 cc. du mélange),

ni moins de 0 gr.002, et l'on ajoute 5 cc. d'eau exactement mesurés. Dans d'autres tubes semblables, on prend 5 cc., 4 cc.75, 4 cc.50, 4 cc.25, 4 cc. de la solution C, 1 cc. d'urine normale pure (ou la fraction de cc. égale au volume effectif d'urine mise dans le premier tube, s'il a été nécessaire de la diluer), et de l'eau nécessaire pour que le volume total du liquide dans tous les tubes soit exactement de 6 cc. On additionne finalement chaque tube de 25 cc. du réactif A ou de 20 cc. du réactif B (mais du même réactif); cette addition est faite aussi rapidement que possible, pour que la réaction se produise en même temps dans tous les tubes; On agite et l'on attend pendant 25 minutes, si l'on a employé le réactif A et de 10 à 15 minutes pour le réactif B; on compare ensuite l'intensité des teintes, et le chlorate se détermine par l'équation suivante :

$$x(\text{KClO}_3 \text{ par litre}) = \frac{1.000 P}{V}$$

P = KClO³ du volume employé, V = volume de l'urine essayée.

Deuxième cas. — Il est aussi essentiel, dans ce cas, de connaître la proportion approximative de chlorate par litre, ce que donne avec plus de facilité encore l'essai qualitatif primitif. La colorimétrie directe eût été impossible, car les colorations ne sont pas comparables. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut ajouter à l'urine une quantité connue et suffisante de chlorate et calculer par différence celle qui existe en déterminant le chlorate total comme dans le premier cas; le mode opératoire le plus pratique est le suivant: on additionne 10 cc. de l'urine à essayer de V cc. de la solution C, V étant égal à 40 si l'urine contient 0 gr.50 ou moins de chlorate de potasse par litre, et V < 40 si la proportion de chlorate est plus grande; on ajoute à ce mélange de l'eau en quantité suffisante pour que le volume final soit exactement de 50 cc. La concentration en chlorate de ce liquide doit être comprise entre 0 gr.30 et 0 gr.40 par litre. Après avoir rendu le mélange homogène, on en prend 5 cc. (ce qui équivaut à 1 cc. d'urine), qu'on introduit dans un tube colorimétrique avec 1 cc. d'eau. Dans d'autres tubes, on prend les mêmes volumes de la solution C que dans le premier cas; on ajoute 1 cc. d'urine normale et de l'eau pour compléter le volume final à 6 cc. exactement; on continue l'opération comme il a été dit plus haut. La formule pour calculer la proportion de chlorate de potasse est la suivante :

$$x(\text{KClO}_3 \text{ par litre}) = 1.000 P - 0,05 V$$

P étant la quantité de KClO^3 qui se trouve dans l'essai, et V le nombre de cc. de solution C qu'on a ajouté aux 10 cc. d'urine.

Dans les expériences précédentes, l'urine essayée n'a pas été déféquée ; en général, cette défécation est inutile, car les réducteurs que l'urine contient normalement persistent après la défécation. Néanmoins, lorsqu'on se trouve en présence d'urines très anormales, il est préférable de la déféquer, mais *il faut aussi déféquer l'urine avec laquelle on prépare l'échelle des teintes.*

Pour les essais, il faut tenir compte aussi des observations suivantes : a) on doit ajouter le même réactif à tous les tubes ; b) le réactif doit être ajouté en une seule fois ; de plus, si l'on emploie le réactif A, on ne doit pas en ajouter moins de quatre fois le volume de la solution qu'on essaye ; pour le réactif B, pas moins de trois fois le dit volume.

Dosage des essences dans les liqueurs,

PAR M. L. VANDAM.

I. *Extraction des essences.* — 100 cc. de la liqueur à essayer sont introduits dans un Erlenmeyer de 200 cc. et additionnés de poudre de pierre-ponce ; on relie à un réfrigérant, et l'on distille 70 cc. dans une éprouvette graduée de 100 cc. ; on prend le titre alcoolique T du distillatum, et l'on y ajoute une quantité x (en cc.) d'alcool à 94° déterminée par la formule :

$$x = \frac{5000 - 70 T}{94}$$

et de l'eau pour faire un volume de 100 cc. ; on lave l'alcoomètre et le thermomètre avec l'eau ou l'alcool éthylique ajouté.

L'éprouvette contient ainsi la totalité des essences de 100 cc. de liqueur, dissoutes dans 100 cc. d'alcool à 50°.

Si cette solution était trouble à 17-18°, on la diluerait de moitié par l'addition d'alcool à 50°, et l'on multiplierait le résultat par 2.

Si la liqueur contenait moins de 24,7 p. 100 d'alcool, les manipulations décrites formeraient un volume supérieur à 100 cc. Il faudrait alors majorer le résultat proportionnellement à l'excédent du dit volume sur 100.

Exemple : Le volume de solution est de 108 cc., et l'on y trouve 0gr.28 d'essence par litre. La liqueur contiendra :

$$0,28 + \frac{8}{100} 0,28 = 0,302 \quad (1)$$

(1) Il est à remarquer que ces cas sont très rares, parce que les

La solution ainsi préparée est soumise à l'essai de dosage décrit ci-après (III).

II. *Préparation d'un tableau type des points critiques de trouble de différentes essences ou groupes d'essences.* — Ce tableau, qui doit être consulté pour chaque analyse, a été constitué comme suit :

J'ai préparé des solutions types dans l'alcool à 50°, contenant par litre 0gr.5, 1 gr., 1gr.5, 2 gr. et 2gr.5 des essences ou groupes d'essences ci-après (2) :

- 1° Anis vert pour l'analyse des anisettes ordinaires ;
- 2° Anis vert (une partie) et badiane (une partie) pour l'analyse des anisettes de Bordeaux ;
- 3° Carvi (9 parties) et cumin (1 partie) pour l'analyse des kummels ;
- 4° Curaçao bigarade (1 partie) et orange Portugal (1 partie) pour l'analyse du curaçao ;
- 5° Essence de menthe pour l'analyse des crèmes de menthe.

A 25 cc. de chacune de ces solutions types, j'ai, à l'aide d'une burette graduée, ajouté de l'eau distillée jusqu'à apparition d'un léger trouble laiteux, en maintenant la température du liquide aux environs de 17-18°; j'ai noté la quantité d'eau *p* ainsi employée, qui est celle représentée dans le tableau.

Un peu d'habitude permet d'apprécier à quel moment l'addition d'eau doit être arrêtée pour obtenir le trouble type.

La valeur *p* représente donc le point critique d'apparition de ce trouble.

Grammes d'essences par litre	Anisette ordinaire	Anisette de Bordeaux	Kummel	Curaçao	Crème de menthe
0,5	25	20	15	5,5	15
1,0	11	10,5	7,5	2,5	9
1,5	7	6,5	5	0,5	5,5
2,0	5	4,5	3	incomplèt. soluble	3,5
2,5	incomplèt. soluble	incomplèt. soluble	incomplèt. soluble		incomplèt. soluble

III. *Dosage des essences.* — On prélève 25 cc. de la solution préparée en I; on y ajoute les quantités d'eau déterminées par le

liqueurs d'un titre si faible en alcool ne sont que l'exception. Pour celles-là, qui ne peuvent contenir qu'une très minime quantité d'essences, le dosage présente peu d'intérêt au point de vue de l'application de la réglementation en cette matière.

(2) D'après les indications de M. Bruylants dans sa *Méthode de dosage des essences dans les liqueurs* (*Annales de chimie analytique*, 1906, p. 406).

tableau, d'après la liqueur soumise à l'analyse, en commençant, bien entendu, par les quantités les plus faibles, c'est-à-dire par le bas du tableau, et en maintenant la température vers 16-18° ; suivant que le trouble apparaît après la première, la deuxième... addition d'eau, on conclut que la liqueur contient moins de 0,5, de 0,5 à 1,0, de 1,0 à 1,5, de 1,5 à 2,0, 2,0 ou plus de 2 gr. d'essence par litre.

Exemple : 25 cc. de solution I provenant d'un kummel sont additionnés :

1° de 3 cc. d'eau.	. . .	aucun trouble
2° de 5 cc. d'eau.	. . .	aucun trouble
3° de 7cc.5 d'eau	. . .	trouble laiteux

La liqueur contient donc de 1 gr. à 1gr 5 d'essence par litre.

L'évaluation plus précise de la quantité d'essence peut se faire ensuite en reprenant 25 nouveaux cc. de la solution I et en y ajoutant la quantité d'eau *p* suffisante pour obtenir le trouble laiteux type à 17-18°.

p permettra de trouver la quantité d'essence.

Exemple : Supposons qu'on ait employé 6cc.5 pour obtenir le trouble ; le kummel contiendra :

$$1 + \frac{7,5 - 6,5}{7,5 - 5} 0,5 = 1,2.$$

IV. *Vérification de la méthode.* — (a) Des solutions connues d'essences diverses ont été soumises à ce procédé. Le tableau ci-après donne les résultats constatés :

Nature de l'essence	Quantité par litre	Quantité trouvée par la méthode décrite
Anis vert	1,3	1,34
Anis vert 1 partie {	1,247	1,25
Badiane 1 partie {		
Cumin 1 partie {	1,26	a) 1,3
Carvi 1 partie {		b) 1,2
Bigarade 1 partie {	1,27	1,25
Portugal 1 partie {		
Menthe	1,3	1,4
Menthe	1,206	1,18

Quelques liqueurs du commerce ont été analysées par le procédé Bruylants et, comparativement, par la méthode exposée ci-dessus.

Voici les résultats (1) obtenus :

(1) Les chiffres des numéros 4 à 11 du procédé Bruylants m'ont été donnés par l'auteur lui-même.

N ^o	Nature	Bruyants	Vandam
1	Kummel de Riga	0,75	1,0
2	Anisette de Bordeaux	0,2	moins de 0,5
3	Curacao triple sec	0,3	de 0,30 à 0,35
4	Anisette	plus de 1,5	1,75
5	Kummel	environ 1,0	1,4
6	Curacao	1,0	1,0
7	Anisette	plus de 1,0	1,1
8	Anisette	2,0	1,85
9	Anisette	moins de 1,0	0,75
10	Anisette	environ 4,0	3,66
11	Curacao	0,5	moins de 5,0

Conclusion. — La concordance de ces chiffres m'autorise à proposer cette méthode très simple pour l'analyse des liqueurs.

Appareil destiné à mesurer l'hydrogène dégagé lors de l'attaque des métaux par les acides,

PAR M. E. KOHN-ABREST.

J'ai publié, en 1904 et 1905 (1), les résultats des expériences qui m'ont servi à déterminer le poids atomique de l'aluminium par une méthode déjà employée par Terreil, mais légèrement modifiée par moi ; on attaque par HCl un échantillon d'aluminium dont les impuretés sont aussi bien déterminées que possible, et l'on mesure l'hydrogène dégagé. Terreil mesurait le volume du gaz ; j'ai préféré recueillir l'hydrogène à l'état d'eau en le faisant passer sur une longue colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge sombre. La pesée de la quantité d'eau ainsi recueillie conduit à la quantité d'hydrogène, et enfin au rap-

$$\text{port } \frac{\text{Al}}{\text{H}}$$

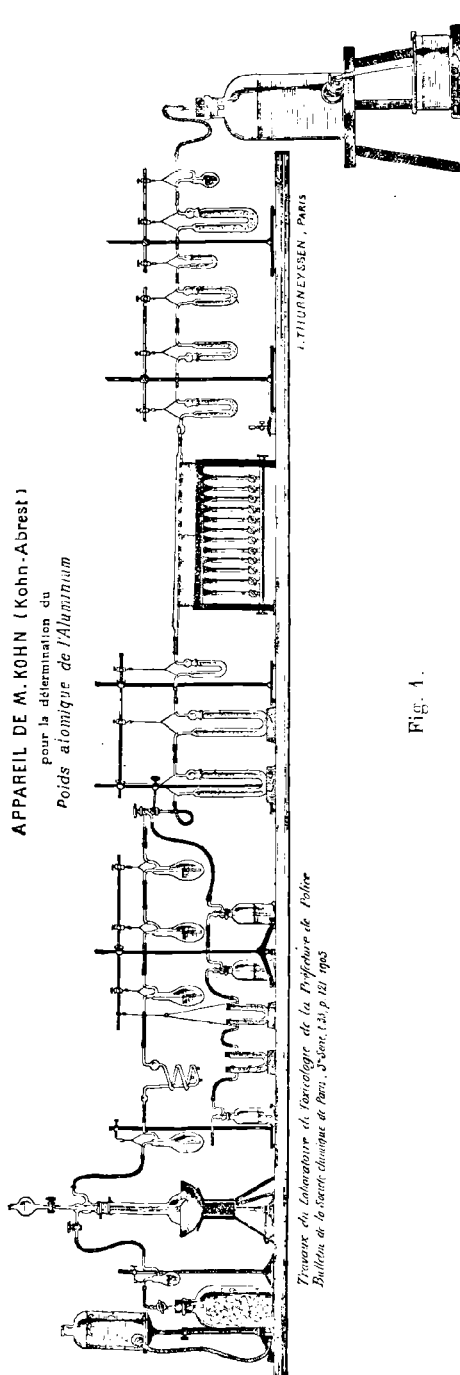
On tient autant que possible compte des impuretés dans l'évaluation du résultat.

Mes expériences m'ont conduit au poids atomique 27,05, en prenant H = 1 et O = 15,88, avec une approximation de $\pm 0,18$ p. 100.

L'appareil (2) qui m'a servi à la détermination du poids atomique de l'aluminium présente plusieurs particularités intéressantes ; j'en donnerai la description détaillée, car il peut servir à d'autres expériences du même genre, dans lesquelles on attaque

(1) *Comptes rendus*, t. 439, 1905, n^o 18, p. 669. — *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 421, et *Bull. Soc. chim.*, 5 mars 1909.

(2) Cet appareil est construit par la maison Thurneysen, 58, rue Monsieur le Prince, Paris.



APPAREIL DE M. KOHN (Kohn-Abrest)
pour la détermination du
Poids atomique de l'Aluminium

J. THIUMMEYSEN, PARIS

Travaux du Laboratoire de l'École de la République de Pékin
Bulletin de la Société chimique de France, 1903, t. 31, p. 121, 1903

Fig. 1.

les métaux par les acides. Je renverrai aux mémoires originaux le lecteur qui s'intéresserait aux détails concernant plus spécialement l'aluminium.

L'appareil (fig. 1) comprend essentiellement :

1° Un ballon dans lequel on fait l'attaque du métal par HCl au dixième (en volume) ;

2° Des appareils propres à dessécher exactement l'hydrogène dégagé ;

3° Un tube à oxyde de cuivre chauffé au rouge ;

4° Des tubes destinés à recueillir en totalité l'eau produite ;

5° Enfin un appareil à acide carbonique permettant de balayer complètement l'hydrogène et la vapeur d'eau.

Un robinet à deux voies, placé sur le trajet, permet de réoxyder le cuivre par de l'air pur et sec et de remplacer dans les tubes à eau l'acide carbonique par de l'air. Un aspirateur, placé à l'extrémité de l'appareil, sert à cet

effet, en même temps qu'il supprime toute pression lors des déterminations.

Ces différentes pièces sont d'une construction particulière. Le ballon d'attaque (fig. 2) est en cristal, d'un diamètre de 0 m. 09; le col est relativement long ($l = 0 \text{ m. 21}$, $d = 0 \text{ m. 033}$). Sur ce col s'ajuste un rodage à l'émeri portant trois organes différents :

1^o Une ampoule à robinet A, se prolongeant par un tube relativement étroit et recourbé à son extrémité intérieure; le tube pénètre jusqu'au fond du ballon.

La courbure de ce tube empêche les pertes de gaz venant remonter à la partie supérieure du tube ;

2^o Un tube barboteur B, muni d'un robinet faisant communiquer le ballon avec un appareil à acide carbonique. Un tube C pour le dégagement du gaz. Autour de la partie rodée du col et extérieurement, se trouve enroulé un serpentín en étain D, de faible diamètre. Une circulation d'eau permet de préserver le rodage lorsque le ballon est chauffé. L'hydrogène, en

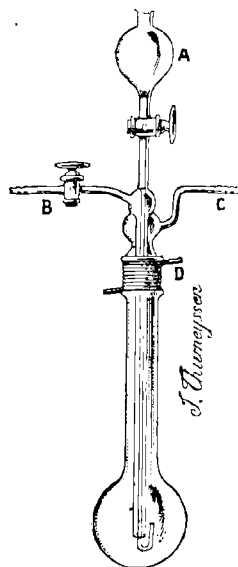


Fig. 2.

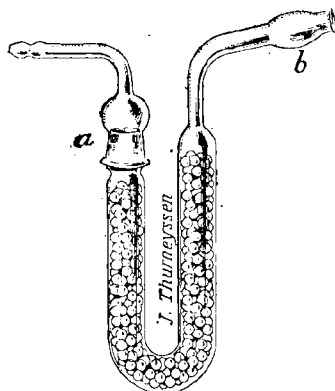


Fig. 3.

sortant du ballon, passe dans des grands flacons de Cloëz contenant une solution de bicarbonate de soude ou de l'eau; on intercale un tube de Winkler, renfermant du bicarbonate de soude, pour rendre le lavage plus complet. Le gaz se dessèche dans deux flacons de Cloëz de 400 cc., remplis aux $\frac{3}{4}$ de SO^2H^2 pur, dans deux grands tubes en U fermés par des rodages et garnis de ponce sulfurique, enfin, dans un tube à anhydride phosphorique, qui sert à contrôler la dessiccation. Le tube à oxyde de cuivre, étiré aux deux bouts, est en verre

vert; l'oxyde a été introduit avant l'étirage du tube. Les tubes destinés à recueillir en totalité l'eau produite sont au nombre de trois; dans certaines expériences, on ajoute à la suite un tube taré garni d'anhydride phosphorique.

Le premier de ces tubes (fig. 3) mérite une courte description : c'est un tube en U à branches latérales, muni d'un rodage en verre a ; le bouchon rodé fait corps avec une des branches. La branche b , opposée au côté rodé, porte une ampoule ; cette branche est, de plus, d'un diamètre tel que l'extrémité du tube à oxyde de cuivre puisse pénétrer dans l'ampoule. Un caoutchouc formant bague relie les deux tubes.

Il est facile, avec un peu d'expérience, d'éviter toute condensation d'eau dans l'ampoule, à condition de maintenir pendant toute la durée de l'opération un courant d'acide carbonique assez intense (1). Dans ces conditions, l'hydrogène arrive, dilué dans l'acide carbonique, sur l'oxyde de cuivre ; les gouttelettes d'eau qui tendent à se condenser sont très divisées et facilement volatilisables. A cet effet, on a disposé, sous la connexion du tube à eau et du tube à oxyde de cuivre, un bec de gaz très effilé, dont la flamme chauffe constamment la partie antérieure de l'ampoule et l'extrémité du tube à oxyde de cuivre.

Les autres tubes à eau sont des tubes en U de même dimension que le premier ; la branche à ampoule n'existe pas ; les deux branches latérales sont pareilles. Ces tubes servent en général de témoins ; ils permettent de se rendre compte de la valeur de l'opération, d'établir les coefficients de correction et de faire un choix parmi les expériences.

J'ai fait deux séries d'expériences ; dans l'une, les tubes destinés à recueillir l'eau étaient garnis de ponce sulfurique et pesés pleins d'acide carbonique ; dans une autre série, je me suis servi de tubes garnis de perles de verre imbibés de SO^4H^2 et pesés pleins d'air (2).

Avec la ponce sulfurique, il est nécessaire d'établir des coefficients de correction. La ponce sulfurique, préparée comme on l'indique généralement (3), absorbe les gaz d'une façon irrégulière, ainsi que j'ai pu le vérifier plusieurs fois (4). Les résultats

(1) Un courant de CO^2 de 2 litres par heure suffit lorsque le métal est attaqué par HCl à 1/10.

(2) Les pesées se font au moyen d'une tare comprenant un tube analogue aux autres, garni de la même matière, pesé plein d'air et fermé. Si l'on effectue les pesées avec des tubes pleins d'acide carbonique, il ne faut pas trop attendre : en 48 heures, des tubes à ponce pleins d'acide carbonique et fermés au moyen de bords de verre munis de caoutchouc ont perdu 0gr.007, alors que des tubes remplis d'air n'ont pas varié. Au delà de ce temps, le poids des tubes remplis de CO^2 est resté constant.

(3) La ponce a été préparée par calcination, puis mise en contact avec SO^4H^2 et calcinée à nouveau jusqu'à apparition de fumées blanches.

(4) Trois tubes A, B, C, de volumes égaux à 40, 36 et 36 cc, garnis de ponce sulfurique provenant de 15 gr. de pierre ponce sèche, ont été pesés suc-

obtenus avec des tubes à perles sont beaucoup plus réguliers et n'obligent qu'à des corrections insignifiantes.

Les poids de matière mis en œuvre, lorsqu'il s'agissait de la détermination du poids atomique de l'aluminium, variaient depuis 0gr.5 à 0gr.7. J'ai résumé dans le tableau suivant les expériences satisfaisantes qui m'ont servi à établir ma moyenne.

I (tubes avec ponce et acide carbonique)

	Poids de substance	Variations de poids				H ² O p. 100	Concentration de HCl	Vitesse de CO ² par heure
		Tube A	Tube B	Tube C	Tube à P ² O ⁵			
N° 18	0,7909	0,7767	0,0010	néant	néant	98.08	1/7	4 litres
N° 19	0,7428	0,7320	0,0025	»	»	98.20	1/4	5 »
N° 21	0,5477	0,5373	0,0013	0,0012	»	97,86	1/10	3 »
N° 22	0,5132	0,5035	»	»	»	98.10	1/7	3 »
N° 23	0,6571	0,6487	0,0018	0,0018	»	98.44	1/10	5 »

II (tubes à perles sulfuriques, pleins d'air)

N° 26	0,4993	0,4900	0,0005	0,0005	0,0005	98.03	1/10	3,5
N° 29	0,5384	0,5260	0,0013	0,0005	0,0003	97.98	1/10	2,8

Les conditions de température ne variaient que dans de faibles mesures pendant les expériences. Les coefficients de correction déterminés par des expériences à blanc s'accordent avec les variations subies par les tubes B et C pour la première série d'expérience.

Pour les tubes à perles, les corrections sont très faibles ; elles sont déterminées par la variation du tube à anhydride phosphorique et du tube C.

J'ai tenu compte également des parties du métal insoluble dans HCl. Comme le métal est loin d'être homogène, ce fait explique en partie les écarts dans les nombres obtenus.

Enfin, comme le fer (0,45 p. 100) existant à l'état métallique laisse dégager de l'hydrogène dans des proportions différentes de l'aluminium, lors de son attaque par HCl, j'ai tenu compte de cette cause d'erreur dans les calculs.

La moyenne des bonnes expériences montre que 100 parties

cessivement pleins d'air et pleins d'acide carbonique ($t = 22$, $H = 765$). Les différences de poids obtenus conduisent au volume de CO² renfermé à ce moment dans les tubes (A = 40,5, B = 36, C = 36 cc.) J'ai déterminé ensuite le volume occupé par la ponce dans les tubes. La différence des volumes : vol. total du tube, et vol. occupé par la ponce (A = 27, B = 23, C = 23) montre quel est le volume d'acide carbonique absorbé par la ponce. Dans le cas présent, la ponce absorbe jusqu'à son volume ou 0,16 p. 100 de son poids d'acide carbonique.

du métal *pur* donnent lieu à la formation de 99.151 d'eau, avec une approximation de 0,18 p. 100.

On en déduit le poids atomique :

27,05 (en prenant H = 1 et O = 15,88)

L'appareil m'a également servi à contrôler l'intégralité de l'action du sulfate ferrique sur la poudre d'aluminium, ainsi qu'au dosage du fer métallique dans les poudres de fer pharmaceutiques et commerciales. Son usage peut donc être très généralisé.

Présence et recherche de l'inosite dans les vins naturels,

Par M. G. PERRIN,

Chimiste aux laboratoires du ministère des Finances, à Cette.

Tous les vins naturels contiennent de l'inosite, tandis que les vins artificiels n'en renferment pas ; on peut ainsi les distinguer les uns des autres ; ce corps coûtant fort cher, les fabricants de vins factices n'ont aucun intérêt à en introduire dans ces vins.

D'après Winst, l'inosite serait un sucre cristallisable, isomère avec le glucose, mais n'ayant pas d'action sur la lumière polarisée. Il a été découvert par Scherer dans les eaux-mères de la préparation de la créatine. Il se trouverait aussi dans le pouton, le foie, le rein, la rate des bœufs, dans le cerveau, le rein et le pouton de l'homme et dans certaines substances végétales, ce qui expliquerait sa présence dans le vin.

Caractérisation de l'inosite. — Certains procédés existent pour rechercher l'inosite dans un vin, entr'autres ceux de Robinet et de Maumené : le premier de ces procédés est un peu long ; le deuxième ne donne pas de résultats positifs dans le cas de coupage de vins naturels avec des vins factices.

Nous avons pu caractériser l'inosite dans un vin de l'Hérault en opérant de la manière suivante : on prend 200 cc. du vin à essayer ; on défèque avec 20 cc. environ de sous-acétate de plomb et quelques gouttes de solution alcoolique de tannin ; on filtre ; on précipite le plomb par H²S ; on filtre de nouveau, et, dans le cas de vins rouges, on décolore avec une pincée de noir animal pur ; la liqueur incolore est évaporée au bain-marie dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'elle soit réduite en consistance sirupeuse (son volume est d'environ 10 à 20 cc.).

On peut alors caractériser l'inosite de deux manières :

1° Deux gouttes du liquide sirupeux sont placées sur une lame de platine avec une goutte de solution de nitrate d'argent au

dixième ; on évapore à siccité avec précaution ; on peut même, et cela nous a donné un bon résultat, faire charbonner la matière et incinérer avec précaution le charbon obtenu ; lorsque ce résultat est atteint, il se forme une belle coloration rose, légèrement violacée, qui disparaît à froid, pour reparaitre par une nouvelle élévation de température. On ne peut confondre cette coloration avec celle donnée par le platine chauffé dans la flamme du bec Bunsen. Nous avons aussi opéré la réaction dans une capsule de platine, mais elle est moins nette.

2° On évapore une goutte ou deux du liquide concentré sur une lame de platine avec une goutte d'acide azotique ; on brûle le charbon en opérant comme ci-dessus ; on ajoute une goutte d'ammoniaque, et l'on évapore de nouveau ; avec ce procédé, la coloration rose est moins sensible qu'avec le précédent.

Nous ferons remarquer que cette caractérisation du vin naturel par l'inosite n'offre qu'un intérêt secondaire, les vins artificiels pouvant être reconnus aisément par une analyse élémentaire ; le dosage de l'extrait, de l'acidité, de la crème de tartre, l'examen des cendres, les règles de mouillage et de vinage indiqueront aux chimistes les falsifications. Malgré cela, il nous a paru curieux et intéressant de rechercher, par une méthode simple et rapide, un des éléments caractéristiques des vins naturels, recherche qui pourra quelquefois aider le chimiste dans un cas douteux.

A propos du dosage de l'acide tartrique total dans les produits tartriques,

PAR M. LE D^r P. CARLES.

La méthode Goldenberg représente le procédé de dosage de l'acide tartrique total le plus suivi dans tous les pays. Son application comporte trois causes d'erreur principales : 1° la transformation intégrale du tartrate de chaux en bitartrate de potasse ; 2° le choix d'un acide étalon pour titrer la liqueur normale alcaline ; 3° l'emploi d'un indicateur pour apprécier le point de saturation du bitartrate finalement obtenu.

Dans une note précédente (1), nous avons, le premier, indiqué comment, depuis longtemps déjà, nous pratiquions facilement et sûrement la transformation du tartrate de chaux et comment on pouvait constater immédiatement qu'elle était complète.

Dans une deuxième note(2), nous avons démontré aux chimis-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 225 et 1907, p. 355.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 276.

tes tartriers que l'étalon ne pouvait être que le bitartrate pur de synthèse, recristallisé et sec, préparé selon nos indications détaillées.

Enfin, voici notre avis sur les indicateurs de saturation du bitartrate de potasse.

Comme la majorité des chimistes, nous estimons que, dans les matières tartreuses, ainsi que dans les jus sucrés et autres, il y a des espèces chimiques indéterminées qui, agissant sur la phénolphtaléine à la manière des acides faibles, faussent ses virages et obligent à la rejeter comme indicateur principal. Comme eux, nous sommes donc revenu au papier de tournesol sensible et neutre, c'est-à-dire teinté en violet. Mais comme, dans l'espèce, on procède toujours à la formation progressive d'un sel alcalin à acide organique, il y a des précautions à prendre pour saisir le point de saturation de sa solution. Voici celles que nous proposons :

Selon que la liqueur alcaline caustique qu'on emploie est la potasse ou la soude, nous avons en réserve et à l'état de pureté des cristaux de tartrate neutre de potasse ou de tartrate double de potasse et de soude. De l'un ou l'autre de ces deux sels, nous pesons 1 gr., que nous faisons dissoudre dans 120 cc. d'eau bouillante pure ; dans ce liquide, nous plongeons à moitié et à demeure des bandelettes de papier de tournesol sensible ; ces bandelettes, appuyées contre la paroi blanche de la porcelaine, prennent, *dans la partie immergée, une nuance bleue qui sera notre point de repère.*

Parallèlement, le bitartrate de potasse à titrer, lavé à l'alcool, est dissous dans 100 cc. d'eau bouillante ; on y verse quelques gouttes de phénolphtaléine (uniquement destinées à guider le chimiste dans l'allure de l'écoulement de la burette), et l'on immerge à moitié, comme plus haut, quelques bandes du même papier de tournesol. Peu à peu, ce papier devient bleu, mais dans le seul point qui coïncide avec la surface du liquide. A ce moment, on reporte la liqueur à l'ébullition ; on ajoute du papier neuf, et l'on ajoute de nouvel alcali, mais lentement, jusqu'à ce que la partie immergée du dernier papier ait pris la nuance du témoin précité.

C'est le point final ; on a, dans les deux capsules, du tartrate neutre bien normal, ayant un même degré d'ionisation. Pour rougir, la phénolphtaléine exigerait toujours quelques gouttes d'alcali de plus ; nombre variable, selon la nature de la matière tartreuse mise en traitement.

Ces minutieuses précautions nous semblent logiques et elles sont indispensables, car le degré de pureté qu'on va accorder à

ces 2 ou 3 gr. de matières brutes représente souvent de très gros intérêts commerciaux.

Si l'on pouvait décider les chimistes tartriers à renoncer à l'emploi des solutions d'alcali caustique et à adopter l'eau de baryte titrée, ainsi que le bitartrate pur et sec, nous croyons que ce serait un vrai progrès. Voici pourquoi : en saturant par l'alcali le bitartrate à titrer, on tend de plus en plus à en faire un sel chimiquement neutre, mais qui, par nature, est alcalin au tournesol, tandis que cette alcalinité est influencée à la fois par le volume d'eau et par sa température.

La baryte, contrairement aux alcalis, ne forme avec les acides organiques que des sels absolument neutres au tournesol, de telle sorte que, avec elle, le point de saturation est plus précis et plus aisé à saisir. Quoiqu'il y ait malgré tout la moitié du bitartrate réduit à la fin à l'état de tartrate neutre de potasse, nous estimons devoir engager nos collègues de la Commission d'études à examiner ce point, de façon à adopter désormais au Congrès de Londres l'eau de baryte, si la majorité partage notre avis.

Sur les variations des proportions respectives de glucose et de lévulose dans les moûts de raisins (1),

PAR M. P.-C. MESTRE.

Chaque année, depuis 1897, le soin de diriger la vinification qui m'incombe, en maints cuviers du Sud-Ouest, me met dans l'obligation de procéder à de très nombreuses analyses de moûts.

Poussant à fond ces analyses, j'ai constaté certaines modifications dans la composition des jus provenant de raisins attaqués par les insectes ampélophages et par les champignons. En 1900, en 1903, en 1907, en 1908, j'appelais l'attention de mes collègues sur la plupart de ces modifications, ainsi, d'ailleurs, que sur le déséquilibre pouvant résulter, pour le milieu, d'une concentration hâtive et galopante ayant surpris les sucres des baies avant complète maturation physiologique. Je leur signale aujourd'hui, comme se manifestant très fréquemment, et parfois avec une très large amplitude, des variations dans les proportions respectives de glucose et de lévulose.

Voici quelques-uns des cas les plus typiques relevés pour la dernière récolte :

(1) Communication faite au Congrès de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, à Paris, 11 mars 1909.

Désignation des cépages auxquels appartiennent les raisins ayant fourni les moûts examinés.	Déviations po- lariométriques en degrés de cercle et fractions cen- tesimales de degré	Sucre réducteur total dosé à la liqueur cupropotas- sique (gr. par lit.)	Glucose	Lévuiose
Sémillon du Sauternais (mûr, mais non pourri).	- 8,946 θ = + 20	249,90	126,01	123,89
Metterrick du Sauternais (mûr, non pourri).	- 9,57 θ = + 20	261,89	131,38	130,51
Sauvignon du Sauter- nais (moins mûr que les précédents).	- 9,49 θ = + 20	289,46	149,01	140,45
Chasselas du Lot-et-Ga- ronne, non malades en apparence, mais dont les grappes ont porté des grains avariés, enlevés aux ciseaux.	- 9,24 θ = + 20	183,33	83,88	100,21
Chasselas à grains avariés par champignons di- vers, développés à la suite des piqûres des eudémis.	- 11,256 θ = + 19	181,81	75,64	106,17
Chasselas à grains iden- tiques aux précédents (autre lot).	- 9,49 θ = + 19	156,25	65,65	90,60
Chasselas à grains sem- blables aux précédents (autre lot).	- 10,23 θ = ?	156,25	63,07	93,18
Alicante - Bouchet, à grains fortement eudémi- sés.	- 7,70 θ = + 19	151,51	68,85	82,66
Malbec Girondin (Graves) à grains sains et sensible- ment mûrs.	- 8,723 θ = ?	185,185	86,58	86,05
Cabernet Sauvignon (Gra- ves) à grains assez forte- ment eudémisés.	- 8,25 θ = + 19	178,57	84,05	94,52
Sémillon (du Brannais), grains sensiblement sains.	- 6,776 θ = + 19	166,86	81,78	85,08
Chasselas : grains con- servés pendant un mois dans une atmosphère satu- rée de vapeurs de formol à 15° ou 18°. Jus écoulé spontanément.	- 6,526 θ = + 12	144,92	71,90	73,02
Jus écoulé par pression.	- 6,82 θ = + 12	149,225	73,72	75,50
Chasselas : grains atta- qués par des organismes divers développés à la suite des piqûres des eu- démis dans des poches de papier sulfurisé opaque contenant les raisins.	- 16,00 θ = + 12	263,15	114,80	148,35

Moût de Folle Blanche Sauvignon, Sémillon du Castillonnais sucré, partiel- lement fermenté et muté à l'acide sulfureux, prove- nant du Castillonnais; pré- sésentant : degré alcoolique: 7,5.	} — 9,90 θ = + 12	93,42	26,37	67,05
Moût du même genre.	} — 9,966 θ = + 12	99,99	30,37	69,62
Moût du même genre.	} — 9,966 θ = + 12	99,99	31,99	68,00
Moût du même genre.	} — 9,90 θ = + 12	93,42	28,02	65,40

Ces résultats montrent qu'il y a des moûts de raisins naturels auxquels on ne peut refuser la qualité de moûts purs et qui se présentent, au point de vue de la répartition des sucres : glucose et lévulose, comme des jus de raisins partiellement fermentés.

Quelques observations analogues aux miennes ont été publiées par plusieurs chimistes ; mais alors que ceux-ci considèrent le fait qu'elles révèlent comme exceptionnel, je dis : 1^o qu'il est d'une extrême fréquence, en ces temps où sévissent, au vignoble, la cochyliis et l'eudémis avec leur cortège de parasites cryptogamiques modificateurs des hydrates de carbone ; 2^o qu'il est de nature à fausser, dans une mesure plus ou moins large, les conclusions de l'expertise chimique en matière de recherche du moût de raisins dans un vin édulcoré.

Défécation du lait pour le dosage du lactose par les liqueurs cupriques,

PAR M. C. CARREZ.

Dans le lait de femme, le dosage du lactose ne peut être effectué par la méthode saccharimétrique, qui conduit à des résultats erronés en raison de la présence (1), dans ce lait, à côté du lactose, d'une substance lévogyre, non réductrice, que les agents de défécation n'éliminent pas. Le lactose ne peut donc y être dosé que par la méthode de réduction à l'aide des liqueurs cupriques.

Pour éviter l'action perturbatrice des substances albuminoïdes sur ces liqueurs, le lait doit être déféqué.

La défécation du lait de femme est particulièrement délicate.

(1) DENIGÈS. — *Thèse de pharmacie* (D. S.) Paris, 15 décembre 1892.

La méthode au métaphosphate de soude (Denigès) (1) ne fournit pas facilement un liquide limpide, même après plusieurs filtrations. La méthode au nitrate mercurique (Patein) donne un filtratum parfaitement limpide, bien exempt d'albumine, mais renfermant du mercure, dont l'élimination nécessaire complique le procédé. La méthode au ferrocyanure de zinc (Carrez) (2) ne présente pas ces inconvénients.

Voici la technique à suivre pour la défécation du lait destiné au dosage du lactose par réduction : introduire dans un ballon de 100 cc., en suivant l'ordre indiqué et en mélangeant bien après l'addition de chaque substance :

Lait	40 cc.
Eau	40 à 60 cc.
Ferrocyanure de potassium (en solution en 150 gr. par litre)	2 cc.
Acétate de zinc (en solution à 300 gr. par litre) . . .	2 cc.
Phtaléine du phénol (en solution à 1 p. 100) . . .	1 goutte.
Lessive de soude étendue.	Q. S. pour légère coloration rose persis- tante.
Eau distillée.	Q. S. pour 100 cc.

Filter.

Le filtratum, légèrement rosé, représente le lait étendu au dixième, débarrassé du beurre, de la caséine et même de toute albumine, en même temps que du zinc. Ce filtratum est limpide de premier jet, aussi bien *avec le lait de femme* qu'avec le lait de vache.

On peut évidemment déféquer de la même façon le petit-lait provenant du dosage du beurre par la méthode d'Adam.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche rapide du brome en présence d'un grand excès de chlore. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1909). — Si l'on verse 2/10 de cc. d'une solution de chlorure de sodium au dixième dans un mélange de 2/10 de cc. d'une solution de sulfate de cui-

(1) *Loco citato.*

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 97.

vre à 4 ou 5 p. 100 avec 4 cc. de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ ($D = 1,84$), on obtient immédiatement un précipité jaune de chlorure cuivrique anhydre; si la dilution du chlorure de sodium est plus grande, le précipité est moindre et apparaît plus lentement.

Si, dans l'expérience précédente, on remplace les 2/10 de cc. de solution de chlorure de sodium par un même volume d'une solution d'un bromure alcalin, on obtient un précipité noir de bromure cuivreux, avec coloration violacée du liquide; cette réaction se produit même dans les cas où la solution bromurée est très diluée; elle est encore appréciable avec une solution à 0gr.50 par litre; mais alors on observe seulement la coloration violacée due au bromhydrate de bromure cuivreux.

Si l'on a un mélange de bromure et de chlorure, on prend 2/10 de cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 4 ou 5 p. 100 et 2 cc. de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$, et l'on ajoute, comme précédemment, 2/10 de cc. de la solution du mélange de bromure et de chlorure; si la proportion du bromure atteint au maximum 0gr.50 par litre, et si celle du chlorure ne dépasse pas 10 gr., on observe exclusivement la réaction correspondant aux bromures; une réaction mixte se produit si la dose de chlorure est supérieure à 10 gr. par litre; le précipité présente alors des gammes comprises entre le jaune foncé ou le jaune-rougeâtre et le noir. On peut ainsi déceler le brome dans un mélange contenant 200 ions de chlore pour 1 ion de brome.

On peut, par ce procédé, rechercher les bromures dans l'urine; si la quantité de ces sels dépasse 0gr.50 par litre, on peut opérer directement sur l'urine, mais la présence du glucose ou de certains chromogènes peut déterminer la formation de colorations étrangères qui nuisent à la réaction. Il est préférable d'incinérer 5 cc. d'urine au rouge sombre; on reprend le résidu par 0cc.5 d'eau, et l'on opère comme il a été dit précédemment avec 2/10 de cc. de cette solution.

Si la dose de bromures est plus faible, on incinère 10 à 20 cc. d'urine; on reprend par 5 cc. d'eau; on filtre; on évapore et l'on incinère de nouveau; on ajoute au résidu 2/10 de cc. d'eau, et la solution obtenue sert à effectuer la réaction ci-dessus indiquée.

En présence des iodures, il faudrait éliminer ces derniers par ébullition en présence d'un peu de nitrite de soude, après acidification par $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$; lorsque le liquide serait réduit de moitié de son volume, on neutraliserait; on évaporerait et l'on achèverait comme ci-dessus.

Les naphthols pour caractériser quelques aldéhydes. — M. DENIGES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1908). — Les naphthols α et β peuvent servir à caractériser quelques aldéhydes. On prend dans un tube 2 centigr. environ de naphtol β pulvérisé, 0cc.1 de solution alcoolique

de l'aldéhyde à essayer (1 gr. de cette aldéhyde pour 100 cc. d'alcool à 90-95°) et 1 cc. d'alcool à 90-95°; après dissolution du naphthol, on ajoute 2 cc. de SO^{H}_2 (D = 1,80) obtenu en mélangeant 100 cc. d'acide (D = 1,84) avec 20 cc. d'eau. Après deux minutes environ de contact, on observe la coloration formée :

<i>Rouge</i>	{	pourpre, intense, sans fluorescence sensible	FURFUROL.	
		sang, avec fluorescence verte	ALD. CINNAMIQUE.	
<i>Violette</i> ,		avec fluorescence verte	ALD. ANISIQUE.	
<i>Verte ou jaune vert</i> ,	{	avec fluorescence et spectre à deux bandes dans le bleu et le jaune. Cette dernière est	très forte et large	VANILLINE.
			très fine et faible	HÉLIOTROPINE.
<i>Jaune</i>	{	serin, avec fluorescence, sans trouble	rouge, se troublant après trois minutes	ALD. SALICYLIQUE.
			accompanied d'un jaune d'or, avec fort trouble; le liquide primitif était	ALD. CUMINIQUE.
			trouble au bout de 10 secondes	ALD. O. NITROBENZOÏQUE
			jaune - rose, avec trouble avant 1 minute	ALD. BENZOÏQUE.
			trouble	ALD. BENZOÏQUE.

Avec le naphthol α , on opère de la même façon; au bout d'une minute, on observe une coloration :

<i>Rouge</i>	{	grenadine, passant à l'orangé et se troublant	jaune d'or, passant à froid au rouge-sang	ALD. CUMINIQUE.	
			groseille ou lie de vin; on prend 1 cc de liquide, qu'on porte 5 minutes au bain-marie bouillant; après refroidissement, on ajoute 4 cc. d'acide sulfurique alcoolisé (40 cc. d'acide [D = 1,84] et 20 cc. d'alcool à 90-95°); le liquide devient	jaune plus ou moins foncé, paraissant, à froid, bleuté, vu par réflexion en couche mince	ALD. SALICYLIQUE.
			jaune-vert	HÉLIOTROPINE.	
			rouge avec reflets jaunâtres ou rouge-sang, paraissant, à froid, bleuté, vu par réflexion en couche mince	ALD. CINNAMIQUE.	
			rouge Bordeaux	VANILLINE.	
			rouge lie de vin, trouble	ALD. ANISIQUE.	
			clair, avec trouble	FURFUROL.	
			orangé, puis jaune d'or, avec trouble	ALD. O. NITROBENZOÏQUE	
				ALD. BENZOÏQUE.	

Il est essentiel d'opérer exactement conformément aux indications ci-dessus données et avec les réactifs titrés comme il a été dit ci-dessus. On peut remplacer les 2 centigr. de naphthol et 1 cc. d'alcool par 1 cc. d'une solution de 1 gr. de naphthol dans 100 cc d'alcool à 90-95°.

Action de la lumière sur le lait additionné de bichromate de potasse. — M. GASCARD (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1^{er} mars 1909). — MM. Grélot (1) et Monvoisin (2) ont déjà signalé quelques inconvénients que présente l'emploi du bichromate de potasse comme agent conservateur des échantillons de lait destinés à l'analyse, mais personne n'a indiqué le rôle de la lumière dans les transformations que subit le lait bichromaté ; or ce rôle est prépondérant, et c'est à la lumière qu'on doit attribuer la teinte grise ou verdâtre que prennent souvent les échantillons de lait au bout d'un certain temps, teinte due à l'oxyde de chrome qui se forme.

Afin de prouver l'action de la lumière, M. Gascard a pris deux échantillons de lait, qu'il a additionnés de 1 gr. de bichromate de potasse par litre de lait, c'est-à-dire d'une quantité à peu près égale à celle dont sont additionnés les laits prélevés par le service de la répression des fraudes. Un de ces échantillons a été conservé à la lumière ; au bout de deux mois, il s'était formé, dans le vase contenant ce lait, un coagulum blanc verdâtre, nageant au milieu d'un liquide gris-rosé ; le beurre se séparait en petits blocs compacts ; l'acidité était de 8gr.6 en acide lactique.

Le deuxième échantillon, conservé dans l'obscurité, avait, au bout du même temps, un aspect tout différent : il était resté avec sa coloration jaune d'or ; il n'était pas coagulé ; son acidité n'était que de 1gr.5 ; sa matière grasse s'émulsionnait facilement à froid ; bref, il était utilisable pour l'analyse, tandis que le premier ne l'était plus.

Il y a donc intérêt à mettre à l'abri de la lumière les échantillons de lait bichromaté destinés aux expertises judiciaires ; cette précaution est d'autant plus nécessaire que le quatrième échantillon n'est souvent analysé que plus de six mois après son prélèvement.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Les burettes à pince pour les titrages au permanganate de potasse et à l'iodé. — MM. DE KONINCK et LEJEUNE (*Bulletin de la Société chimique de Belgique* de février 1909). — On admet assez généralement que les burettes à pince ne conviennent pas pour les titrages au permanganate de potasse, à cause de l'action réductrice exercée par le caoutchouc sur le

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 246.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 103.

réactif ; M. de Koninck a démontré, en 1869, que cette réduction est pratiquement négligeable, si le liquide ne séjourne dans la burette que pendant la durée du titrage.

En 1904, Lunge est arrivé aux mêmes résultats. Ce chimiste a étudié aussi l'influence du caoutchouc sur les solutions d'iode, et il a constaté que l'action exercée a une certaine importance. Ses expériences ont consisté à plonger des morceaux de tube en caoutchouc dans des solutions d'iode N/10 et N/100 ; après un contact de quatre semaines à l'abri de la lumière, il a dosé l'iode, et il a constaté une perte de 45 p. 100 dans la liqueur N/10 et de 92 p. 100 dans la liqueur N/100.

Lunge ayant opéré dans des conditions très différentes de celles qui sont réalisées dans les dosages à l'aide de burettes à pince, M. Lejeune a effectué des essais en se servant de ce genre de burettes. Afin de rendre plus sensible l'action du caoutchouc, il a fait usage d'une burette munie d'un tube d'un diamètre de 5 millim. et dont la partie libre avait une longueur de 20 cent., c'est-à-dire 10 fois celle employée pour une burette ordinaire. La solution d'iode utilisée contenait 1 gr. d'iode pour un litre d'eau, et il était dissous à l'aide de 10 gr. d'iodure de potassium. La solution d'hyposulfite de soude qui a servi au titrage était telle que 38 cc. 1 correspondaient à 10 cc. de liqueur iodique.

L'iode a été titré successivement après un contact de 5, de 10, de 20 minutes, de 40 et de 72 heures. Au bout de 5 minutes, 6 p. 100 de l'iode étaient absorbés ; au bout de 10 minutes, 10,7 p. 100 ; au bout de 20 minutes, 25,4 p. 100 ; au bout de 40 heures, 68,8 p. 100, et au bout de 72 heures, 87,2 p. 100. On voit que la perte en iode de la liqueur iodique est loin d'être négligeable. La face interne du caoutchouc (qui était du caoutchouc rouge) ne paraissait pas profondément attaquée ; elle était devenue rugueuse et comme granulée, et sa couleur avait passé au gris-verdâtre sale.

On pourrait supposer qu'après absorption d'une proportion suffisante d'iode, le caoutchouc se sature et devient incapable d'en absorber davantage ; il n'en est rien ; pendant trois semaines consécutives, M. Lejeune constata que la décoloration de la liqueur d'iode allait en s'accroissant.

En traitant par la potasse la partie altérée du caoutchouc, on a obtenu une solution contenant de l'iode.

Ces expériences prouvent péremptoirement qu'on doit s'abstenir de se servir de burettes à pince pour les titrages à l'aide des liqueurs d'iode. On doit alors faire usage de burettes à robinet, et l'on n'a pas à craindre que la vaseline dont on graisse le robinet fausse les résultats, car elle est sans action sur la liqueur d'iode, ainsi que l'a constaté Lunge.

Destruction des matières organiques. — M. KER-BOSCH (*Archiv der Pharmacie*, 1908, p. 617). — L'auteur opère de la manière suivante pour la destruction des matières organiques dans les recherches toxicologiques. Lorsque la substance est solide, on la réduit en pulpe fine, et l'on en fait une bouillie avec de l'eau ; cette bouillie est introduite dans une cornue tubulée en verre d'Iéna, dont le volume doit être au moins égal à quatre fois le volume de la bouillie ; on ajoute dans la cornue un volume de SO^*H^2 et un volume d' AzO^3H égaux à la moitié de la masse en gr. de la substance sèche à détruire ; on chauffe doucement d'abord, en évitant l'ébullition ; on ajoute ensuite goutte à goutte AzO^3H , de manière que cet acide soit toujours en faible excès, et en ayant soin d'éviter la carbonisation ; il se forme de l'écume, qui disparaît au bout de quelque temps ; on obtient alors un liquide jaune, que surnage la matière grasse ; on élève la température afin de carboniser les graisses, et l'on règle l'arrivée d' AzO^3H de manière à oxyder le charbon qui se forme ; une carbonisation trop rapide donnerait naissance à un charbon compact, ce qu'on doit éviter ; la matière grasse disparaît peu à peu ; le liquide brunit, puis se décolore ; après qu'il est décoloré, on chauffe encore pendant une heure, afin d'achever la destruction des matières organiques.

Pour détruire 1 litre de lait, l'auteur a employé 400 cc. d'acides, et la destruction a exigé 6 heures.

Pour 100 gr. de pois, qu'on avait eu soin de réduire en purée, on a employé d'abord 50 cc. de SO^*H^2 et 50 cc. d' AzO^3H , puis on a ajouté 150 cc. d' AzO^3H pour achever la destruction. Durée : 6 heures.

Pour 250 gr. de viande hachée, on a ajouté d'abord 50 cc. de chacun des deux acides ; pour compléter la destruction, il a fallu ajouter 450 cc. d' AzO^3H . Durée : 5 heures.

Recherche de l'eau oxygénée et des persulfates.

— M. S. ROTHENFUSSER (*Zeits. f. Unters. Nahr. u. Genussm.*, 1908, p. 589). — La recherche de l'eau oxygénée dans le lait peut se faire simplement en ajoutant 10 gouttes de solution alcoolique de benzidine à 2 p. 100 à 10 cc. environ de lait acidulé avec quelques gouttes d'acide acétique dilué. Une réaction positive indique sûrement la présence de H^2O^2 , mais une réaction négative ne démontre pas qu'on ne l'a pas employée pour la destruction des germes, attendu qu'il en disparaît déjà des quantités notables dans l'espace de 10 heures.

Pour rechercher l'eau oxygénée dans un autre liquide, par exemple dans une solution aqueuse, on opère de la manière suivante : on additionne du lait frais avec 6 p. 100 en volume d'acétate de plomb ; on agite et l'on porte le tout sur un filtre ; le

filtratum est additionné de 20 cc. d'acide acétique à 30 p.100 pour 180 cc. de liquide.

La solution aqueuse dans laquelle on veut rechercher l'eau oxygénée est additionnée de 10 gouttes du liquide ci-dessus et de 10 à 20 gouttes d'une solution alcoolique à 2p.100 de benzidine ; on agite fortement et il se développe rapidement une belle coloration bleue. On peut ainsi retrouver d'une manière distincte de 1 à 6 millièmes d'eau oxygénée.

Il se produit une réaction semblable, quoique avec une sensibilité moindre, en présence des persulfates, mais ceux-ci peuvent être différenciés de l'eau oxygénée parce qu'ils donnent la même réaction en l'absence des corps protéiques, tandis que l'eau oxygénée exige la présence de ces substances.

N. B.

Salicylate de fer. — M. HOPFGARTNER (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 350). — La coloration violette obtenue par les sels de fer sur les salicylates est due à un composé de formule $(C^7H^5O^3)^2Fe(OH) + H^2O$. Ce composé est cristallisable ; sa solution aqueuse est violette ; il est soluble dans le chlorure ferrique. L'acide para-oxybenzoïque donne un sel analogue brun.

A. D.

Reactif sensible de l'arsenic. — M. E. COVELLI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1908, p. 635). — Ce réactif est préparé avec :

Hypophosphite de calcium	0gr.50
Acide chlorhydrique fumant	5 —

On fait bouillir une partie de la solution à essayer avec cinq gouttes du réactif, et on laisse reposer ; des traces d'arsenic donnent une coloration brun-orangé plus caractéristique et plus sensible que celle obtenue avec le réactif de Bettendorff. S'il y a beaucoup d'arsenic, on obtient un précipité brun, mais toujours précédé de la coloration brun-orangé.

A. D.

Elémi d'Afrique (*Pharmaceutical Journal*, 1909, I, p. 32). — L'analyse de trois échantillons de cette résine a donné les résultats suivants : A. B. *Elémi South Nigerian*.

C. *Elémi Uganda*.

	A	B	C
Cendres	0,60	0,53	0,30
Indice d'acide	55,3	37,8	29,4
-- de saponification	71,9	46,3	44,8
Huile volatile	8,1	4,4	11,2

Les deux échantillons de l'*Elémi South Nigerian* sont complètement solubles dans le benzol et l'essence de térébenthine, peu solubles dans l'alcool froid.

L'huile volatile est jaune pâle, a une densité de 0,8686 et un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +50^{\circ}30'$; elle contient une grande quantité de phellandrène.

Il en est de même de l'*Elémi d'Uganda*; la densité = 0,8451; $\alpha_D = +79^{\circ}20'$.

Cet élémi est peu soluble dans l'alcool, incomplètement soluble dans l'essence de térébenthine, facilement soluble dans le benzol, dans le mélange de benzol et d'alcool et dans celui d'essence de térébenthine et d'alcool.

Ces élémis ressemblent à l'élémi de Manille, mais contiennent moins d'huile volatile. A. D.

Peinture sous-marine. — M. E. CARBONELLI (*Industria chimica*, 1908, p. 381). — L'analyse donne les éléments suivants:

Essence de térébenthine	13,20
Colophane	20,20
Acides gras	42,50
Oxyde de mercure	4,50
— de plomb	5 »
— de manganèse	0,20
— de cuivre	5,30
Acide arsénieux	4,45
— acétique	2,70
Insoluble	1,35

Ce qui correspond probablement à :

Essence de térébenthine	13,10
Colophane	20,20
Savon de mercure	15,75
— de plomb	17 »
— de manganèse	0,75
Vert de Schweinfurt	12,45
Huile de lin cuite	18,70
Impuretés	1,35

A. D.

Huile de Salvadora. — M. D. HOOPER (*Pharmaceutical Journal*, 1909, I, p. 60). — Les semences du *Salvadora oleoides*, arbre ou arbrisseau de l'Inde septentrionale, donnent une huile concrète employée dans la teinture des draps; son prix peu élevé pourrait permettre de l'employer pour d'autres usages, la fabri-

cation des bougies par exemple. Elle se présente en masse d'un blanc-jaunâtre, dégageant une odeur de rance.

Densité à 50 degrés	0,9804
Point de fusion	41 degrés.
Indice d'acide	11,26
— de saponification	242,36
— d'iode	7,48
— de Reichert-Meißl	4,28
Acides gras ?	94,12 p. 100
Indice de sapon. des acides gras.	244,22
— d'iode des acides gras	8,3

Ce corps gras se saponifie aisément.

La faiblesse de l'indice d'iode et l'élévation de l'indice de saponification distinguent ce corps gras des autres graisses blanches de même provenance, tels que le suif de Malabar (*Valera indica*) et le beurre de Kokam (*Garcinia indica*). A. D.

Baume de tolu et baume du Pérou. — M. DIETERICH (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 687). — Pour reconnaître la pureté du baume du Pérou, on acidule la solution alcaline de résine et l'on agite avec 10 cc. d'éther ; dans un tube à essai, on verse 5 cc. de cette solution, et l'on ajoute avec précaution, et sans mélanger, 1 cc. de SO^4H^2 concentré, en tenant le tube incliné ; on redresse le tube verticalement, en le maintenant dans cette position pendant quelques minutes ; on l'incline de nouveau, et l'on y verse 2 cc. d'HCl. La zone de contact de l'acide chlorhydrique et de l'éther doit être brun-rougeâtre et non verte ou brun-verdâtre, et la zone de contact des deux acides doit être rouge.

La coloration obtenue en dissolvant dans l'acide acétique l'extrait de baume de tolu au sulfure de carbone et en traitant ce mélange par SO^4H^2 peut servir à déceler la colophane.

Si, à une solution bouillante de baume de tolu dans l'acide acétique, on ajoute 2 gouttes de SO^4H^2 , on obtient une coloration violet-bleuâtre foncé, qui devient violet-rougeâtre. En présence de la colophane, la coloration est verte ou vert-bleuâtre.

A. D.

Huile de noyaux. — (*Bulletin semestriel de Schimmel*, novembre 1908, p. 24). — Le prix élevé des huiles d'amandes a eu pour conséquence l'apparition de nombreuses falsifications de cette denrée. M. Schimmel a reçu d'un client un échantillon dénommé huile d'amandes, qui avait une densité de 0,925 et un indice d'iode (selon Hübl) de 129,4, ce qui est beaucoup trop élevé ; l'huile reste liquide à la réaction de l'élaïdine et se colore en jaune.

Elle est donc très grossièrement adultérée, fort probablement par l'huile d'œillette, comme l'indiquait déjà son odeur:

M. C. T. Bennett a également eu plusieurs fois en mains, pendant ces derniers temps, des huiles de noyaux d'abricot falsifiées ; il a trouvé, comme M. Schimmel, que le point de fusion des acides gras isolés, et tout particulièrement l'indice d'iode selon Hübl, ont une valeur concluante pour la caractérisation de l'huile d'amandes.

M. Bennett a eu l'occasion d'observer aussi des falsifications par les huiles d'arachide et de semences de cotonnier ; elles paraissent cependant moins fréquentes. Cet auteur a dressé le tableau suivant, qui démontre clairement les rapports de ces huiles en ce qui concerne l'indice d'iode et le point de fusion des acides gras, mais très spécialement l'influence réciproque de ces caractères lorsque ces huiles sont mélangées.

	Indice d'iode selon Hübl.	Point de fusion des acides gras.
Huile de noyaux d'abricot	de 93 à 109	de 10° à 18°
Huile d'arachide	» 83 à 100	» 27° à 32°
Huile de semences de cotonnier	» 108 à 110	» 35° à 39°
Huile d'œillette	» 133 à 143	» 19° à 22°
Huile de noyaux d'abricot et de sem. de cotonnier.	112,4	39°
Huile de noyaux d'abricot et de noix	103,6	de 31° à 32°
Huile de noyaux d'abricot et d'œil- lette	131,7	22°,5

Huile d'ergot. — M. RATHJE (*Pharmaceutical Journal*, 1909, I, p. 32). — Cette huile, extraite par l'éther, a les caractères suivants :

Densité	0,925	
Indice de réfraction	1,4685	
— de saponification	de 178,4 à 180,2	
— d'acide	de 11,31 à 11,46	
— d'éthers	167,9	
— d'iode	de 73,4 à 74,5	
— de Hehner,	de 95,84 à 96,6	
— de Reichert-Meissl, de	27,43 à 31,38	
— d'acétyle	27,44	
Glycérine	de 7,9 à 8,1 p.	100
Insaponifiable	0,36	—
Cendres	0,2	—
Alcaloïdes	0,6	—

Les alcaloïdes ont été extraits en agitant la solution chloro-

formique d'huile avec HCl dilué; la solution acide, neutralisée par un alcali, est lavée à l'éther, qui, soumis à l'évaporation, donne une masse résineuse à odeur prononcée de pyridine.

Les acides gras de cette huile ont les constantes ci-après :

Point de fusion	de 38 à 39°
Indice de saponification	de 181,9 à 183,1
— d'iode	de 77,1 à 77,3
Poids moléculaire moyen	303

Les acides gras sont formés de :

Acide oléique	68 p. 100
— oxyoléique	22 —
— palmitique	5 —

A. D.

Safrans falsifiés. — M. A.-E. PARKES (*Pharmaceutical Journal*, 1908, I, p. 267). — L'analyse de 5 échantillons de safran, provenant de la vente en gros, a donné les résultats ci-après :

	A	B	C	D	E
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
Cendres	37,90	14,90	37,75	26,15	20,10
— insolubles dans l'eau	34,70	1,70	1,65	15,80	5,45
— — dans HCl	33,10	0,50	0,10	10,70	1,25
Alcalinité des cendres	0,5	15,8	40,0	6,25	13,5
(en cc. d'acide N/10)					
Perte à 100°	12,0	13,90	14,0	12,90	13,80
Extrait à l'eau froide	36,7	58,50	77,0	41,50	57,50
Cendres de l'extrait	3,8	14,10	33,60	10,90	16,30
Fibres ligneuses	»	»	»	4,65	6,80
Potasse (K ² O).	»	4,19	10,07	3,80	5,18
Acide borique (B ² O ³)	0	3,1	9,60	1,66	2,62
Coloration par SO ⁴ H ²	brune	bleue	rouge	brune	brune

Les échantillons B, C, D, E déflagraient en brûlant.

A renferme très peu de stigmates mais surtout des fibres colorées en rouge. Les cendres insolubles sont surtout formées de sulfate de baryte.

B et C ont bon aspect.

D et E, désignés sous le nom de safran d'Alicante, ne renferment pas plus de 10 p. 100 de stigmates.

D contient 9,9 p. 100 de silice.

L'examen de deux échantillons de safran de Valence d'authenticité certaine a donné :

Cendres	4,95 p. 100	5,00 p. 100
— insoluble dans l'eau	1,75 —	1,60 —
— — dans HCl	0,50 —	0,25 —
Alcalinité des cendres	2 cc. 75	2 cc. 80
Perte à 100°	10,86 —	12,40 —
Extrait à l'eau froide	51,50 —	50,30 —
Cendres de l'extrait	3,60 —	3,20 —

Azote	1,90	—	1,85	—
Fibres ligneuses	3,70	—	3,21	—
Potasse (K ² O)	2,37	—	2,39	—
Extrait étheré	1,52	—	1,68	—
Alcool à 60°	56,76	—	55,92	—
Coloration par SO ⁴ H ²	bleue	—	bleue	—

D'autre part, Stoddart a donné, comme moyenne de 6 analyses :

Matière colorante	62,31	p. 100
Huile volatile	1,32	—
Sucrose	0,43	—
Glucose	0,41	—
Matières gommeuses	7,50	—
Cellulose	9,64	—
Cendres	6,82	—
Eau	10,87	—

8 échantillons, prélevés chez les marchands au détail, renferment :

Cendres totales	de 4,8 à 5,5	p. 100
— insolubles dans l'eau	— 1,2 à 2,2	—
Alcalinité des cendres	— 2 cc. 9 à 3 cc. 6	—
Perte à 100°	— 8,5 à 15,3	—
Extrait à l'eau froide	— 48,6 à 54,6	—
Cendres de l'extrait	— 3 à 3,8	—
Azote	— 1,85 à 2,04	—
Fibres ligneuses	— 2,6 à 3,6	—
Coloration bleue par l'acide sulfurique.		

A. D.

Essai de la résine de jalap et de la résine de scammonée. — M. COWIE (*Pharmaceutical Journal*, 1908, p. 362 et 365). — On dessèche 5 gr. de résine de jalap à 110° jusqu'à poids constant, et l'on dose les cendres sur 1 gr. de résine sèche ; la quantité de cendres a été de 0,02 à 0,027 p. 100 pour les résines blanches et de 0,03 p. 100 pour les résines brunes.

D'autre part, on triture 1 gr. de résine sèche, pulvérisée, avec 10 cc. d'éther (D = 0,720) ; on filtre sur du coton dans un vase taré ; on répète trois fois l'opération avec la même quantité d'éther ; on lave l'entonnoir et le tampon de coton avec 5 cc. d'éther ; on fait évaporer l'éther, et l'on dessèche à 110° jusqu'à poids constant. L'auteur a essayé divers échantillons ; avec la résine blanche, le résidu a été de 0,3 p. 100 ; avec la résine brune, 10 p. 100.

L'auteur a dissous 1 gr. de résine desséchée dans 30 cc. d'alcool à 90° absolument neutre, et il a titré avec une solution alcoolique de potasse demi normale, en présence de la phénol-phtaléine. Après avoir ajouté 25 cc. de lessive de potasse demi normale, il a fait bouillir le mélange pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux ; après refroidissement, il

a titré avec l'acide chlorhydrique demi-normal ; d'après le nombre de cc. de solutions titrées employées, il a calculé l'indice d'acidité et l'indice de saponification. Dans les échantillons qu'il a examinés, il a trouvé, pour les résines blanches, un indice d'acidité de 2,8, et pour les résines brunes de 11,2 à 14. L'indice de saponification a été trouvé de 417 pour les résines blanches et de 333 pour les résines brunes.

L'auteur a recherché la colophane en traitant par SO_2H^2 une solution de 0gr.25 de résine dans 5 cc. d'acide acétique ; on ne doit pas obtenir de coloration rouge.

En humectant un peu de résine, d'abord avec de l'alcool, puis avec du perchlorure de fer, on ne doit pas avoir de coloration bleue (absence de résine de gaïac).

Traitée par l'eau, la résine ne doit pas colorer ce liquide (absence d'aloès) ; après avoir été additionnée d'eau et portée à l'ébullition, la résine ne doit pas donner de coloration bleue avec l'iode (absence d'amidon).

Pour l'essai de la résine de scammonée, on opère de la même manière que pour la résine de jalap ; dans l'essai à l'éther, 1 gr. de résine de scammonée blanche desséchée doit se dissoudre intégralement dans 15 cc. d'éther ; la résine brune se dissout dans la proportion de 95 p. 100.

Voici les résultats obtenus par l'auteur :

Cendres	0,02 p. 100	pour les résines	blanches.
—	0,15	—	jaunes.
Indice d'acidité	2,8	—	blanches.
—	de 25,25 à 28	—	jaunes.
Indice de saponification.	241	—	blanches.
—	263	—	jaunes.

Copals. — MM. TSCHIRCH et ENGEL (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 36).

Soluble		Congo	Benguela
	dans l'éther	55 p. 100	52 p. 100
—	dans l'alcool	48 —	36 —
—	dans l'alcool méthylique.	33 —	28 —
—	dans l'acétone	28 —	36 —
—	dans l'alcool amylique	88 —	72 —
—	dans l'éther de pétrole	15 —	12 —
—	dans le chloroforme	24 —	35 —
—	dans le benzol	26 —	24 —
—	dans l'alcool-éther.	85 —	92 —

La solution éthérée, agitée avec une solution de carbonate de soude à 1 p. 100, donne, avec le copal du Congo, de l'acide congo-copalique $\text{C}^{19}\text{H}^{32}\text{O}^2$ amorphe, fusible de 115° à 118° ; avec le copal de Benguela, elle donne de l'acide bengucopalique fusible de 134° à 136°.

A. D.

Titrage des extraits de belladone et de jusquiame. — M. E. RUPP (*Pharmaceutical Journal*, 1908, II, p. 656). — On dissout 3 gr. d'extrait de belladone ou 6 gr. d'extrait de jusquiame dans 5 à 8 gr. d'eau chaude dans une fiole de 200 cc.; à la solution refroidie on ajoute 90 gr. d'éther et 1 gr. d'ammoniaque; on agite pendant quinze minutes; après séparation, on décante 60 gr. d'éther, qu'on filtre à travers un tampon d'ouate dans une fiole d'Erlenmeyer; on distille au bain-marie; le résidu de la distillation est traité à trois reprises par 5 gr. d'éther (chaque portion étant évaporée séparément), puis repris par un peu d'alcool et additionné de 20 cc. d'acide centinormal et de 20 cc. d'eau. Si la solution acide est colorée, on la transvase dans une boule à séparation, et on la lave avec 5 à 10 cc. d'éther; l'éther, séparé, est lavé à deux reprises avec 10 à 15 cc. d'eau, et l'eau de lavage est ajoutée au premier liquide acide; on ajoute alors une quantité suffisante d'éther pour avoir une couche d'un centimètre. Le liquide est alors titré avec l'alcali centinormal, en employant l'iodéosine comme indicateur.

Si la liqueur acide est incolore, on opère le titrage directement.

A. D.

Dosage de la lanoline dans les savons. — M. K. BRAUN (*Seifenfabrikant*, 1907). — Dissoudre environ 100 gr. de savon dans l'eau; précipiter immédiatement au moyen d'une solution concentrée de chlorure de calcium; laisser égoutter le précipité sur un filtre ordinaire; dessécher le savon calcaire vers 60° et extraire dans l'appareil Soxhlet au moyen de l'éther acétique.

Réaction colorée de la cholestérine. — M. LIFSCHÜTZ (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 191). — On prend quelques milligr. de cholestérine, qu'on dissout dans 2 ou 3 cc. d'acide acétique; on ajoute un peu de peroxyde de benzoyle; on fait bouillir; on ajoute à la liqueur refroidie 4 gouttes de SO^{H}_2 ; cet acide tombe au fond du tube en se colorant en bleu-violet ou en bleu-vert; si l'on agite le mélange, la coloration devient violet-rouge, puis bleue et enfin verte.

Acides benzoïque ou cinnamique dans les aliments. — M. W.-L. SCOVILLE (*American Journal of Pharmacy*, 1907, p. 549). — La recherche de l'acide benzoïque dans les produits alimentaires renfermant normalement de l'acide cinnamique est très délicate, pour ne pas dire impossible.

Ces deux acides ont, en effet, des réactions analogues (chlorure ferrique ou acide métadinitrobenzoïque).

Les sels de manganèse donnent cependant, avec les cinnama-

tes, un précipité blanc qui devient cristallin, tandis que les benzoates, même en solution modérément concentrée, ne donnent pas de précipité.

Le précipité se forme lentement avec les cinnamates, au bout d'une heure seulement dans les solutions étendues.

Dans la recherche de l'acide benzoïque, il faut donc, si le chlorure ferrique a donné un précipité, essayer la solution avec un sel de manganèse (chlorure ou sulfate); si, au bout d'une heure, on n'obtient pas de précipité, c'est qu'on est en présence d'acide benzoïque.

A. D.

Recherche de petites quantités de sang dans l'urine. — M. SEMAL (*Annales de pharmacie de Louvain* d'avril 1908). — Le procédé que recommande l'auteur consiste à employer un réactif connu, l'acétate de benzidine, avec l'eau oxygénée; mais il opère d'une façon particulière: il sépare l'hémoglobine en ajoutant à 25 cc. d'urine quelques gouttes d'acide acétique au dixième; il chauffe jusqu'à apparition d'un léger trouble, et il filtre; il lave le filtre avec de l'eau distillée chaude, puis il l'imbibe d'eau oxygénée à 4 volumes; il ajoute alors 1,2 cc. de solution d'acétate de benzidine, qui est obtenue en dissolvant à chaud 1 gr. de benzidine pure dans 10 cc. d'acide acétique cristallisable et 30 cc. d'eau distillée et complétant 40 cc., et qui est conservée à l'abri de la lumière. Les traces les plus minimes de pigments du sang produisent une coloration bleue du filtre, laquelle passe au vert par addition d'acide acétique et au jaune sous l'influence de HCl.

Depuis que M. Florence a montré que certaines urines d'une couleur normale peuvent contenir du sang *occlus*, il est important, d'après l'auteur, de procéder à un examen spécial, au point de vue du sang, de toutes les urines contenant de l'albumine. Le procédé de M. Semal est un moyen très sensible qui est mis à la disposition des chimistes et qu'on peut confirmer par un examen microscopique et spectroscopique.

Recherche de l'indican dans l'urine en présence du chlorate de potasse et des iodures. — M. le Dr PRIMAVERA (*Giornale internaz. di science med.*, 1908, p. 165). — Le chlorate de potasse et les iodures empêchant la recherche de l'indican dans l'urine, l'auteur propose le procédé suivant: on prend 30 cc. d'urine, qu'on additionne de 0 gr.30 environ de nitrate d'argent cristallisé et en nature; on agite, et, si l'urine est alcaline, on l'additionne de quelques gouttes d'acide nitrique dilué; on filtre pour séparer le précipité, qui entraîne plusieurs pigments urinaires (uroérythrine, urobiline, etc.); si le filtratum précipite encore par le nitrage d'argent, on en ajoute

de nouveau jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; on ajoute au filtratum son volume d'acide sulfurique dilué au cinquième, et l'on chauffe au bain-marie pendant 5 minutes ; on prélève alors des échantillons successifs du liquide, qu'on traite par le chloroforme, lequel se colore en bleu si l'urine renferme de l'indican.

Si l'ébullition est prolongée, le liquide se colore en rouge-cra-moisi, ainsi que le chloroforme.

Recherche de l'indican dans l'urine. — M. SAL-KOWSKI (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 863). — L'auteur recommande de prendre 8 cc. d'urine, à laquelle on ajoute 1 cc. d'une solution de sulfate de cuivre au dixième et 1 cc. d'HCl (D = 1,19), puis quelques cc. de chloroforme ; après agitation modérée, le chloroforme se colore en bleu si l'urine contenait de l'indican.

Réaction nouvelle de l'acide urique. — M. GANANINI (*Soc. med.-chirurg. de Pavie* du 10 avril 1908). — Si l'on ajoute à une solution aqueuse d'acide urique ou d'un urate alcalin une solution aqueuse de sulfate de zinc, il se forme un précipité gélatineux et blanc d'urate basique de zinc ; ce précipité s'oxyde à l'air et devient verdâtre, puis bleu. Cette réaction n'est pas troublée par la présence de l'albumine ; elle est aussi sensible que celle de la murexide. Elle peut servir à rechercher l'acide urique dans le sang.

Asa foetida. — M. A. HELSTROM (*American Druggist*, 1909, p. 39). — Cette gomme-résine donne à l'analyse :

Cendres, de 4 à 39 p. 100.

Soluble à l'alcool, de 50 à 60 p. 100.

Indice d'acide, de 20 à 39.

— de saponification, de 98 à 112.

— d'éther, de 67 à 80.

En ajoutant à 3 gouttes d'une solution alcoolique d'asa foetida un mélange de 3 gouttes d'acide sulfurique concentré avec 1 cc. d'acide acétique cristallisable, on obtient une coloration vert-bleuâtre, dont l'intensité varie avec l'odeur de la drogue.

A. D.

Réaction différentielle des eucaines α et β . — M. GAUDUSSIO (*Pharmaceutische Post*, 1908, p. 825). — En ajoutant 2 gouttes d'une solution iodo-iodurée à 2 cc. d'une solution d'eucaine β , il se forme, au bout d'une heure ou deux, un léger précipité brun, et la solution reste limpide.

Avec l'eucaine α , il se produit un précipité rouge-brun, qui devient jaune au bout d'une heure ou deux, et la solution prend une couleur citron.

Nouvelle réaction de l'adrénaline. — MM. GUNN et HARRISSON (*Journal de pharmacie de Liège*). — Si l'on prend dans une capsule une parcelle d'adrénaline sèche ou quelques gouttes de sa solution au millième, et qu'on ajoute quelques gouttes de solution de soude caustique au dixième, il se produit une coloration rouge-brun, et le mélange dégage une odeur analogue à celle de la phosphamine; cette odeur disparaît si l'on chauffe, mais elle réapparaît après refroidissement. On obtient la même réaction avec l'adrénaline synthétique.

Falsification de l'essence de lavande. — M. T. DELPHIN (*Pharmaceutical Journal*, 1909, 1, p. 60). — On emploie, pour la falsification de l'essence de lavande, les éthers des acides gras de l'huile de coco. Cette addition présente, pour les fraudeurs, le grand avantage de remonter, par une très faible quantité d'huile de coco, l'indice d'éther des essences pures.

A. D.

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 placés 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 Michélet, Paris (6).

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.

LICENCIÉ ES SCIENCES. 23 ans, libéré du service militaire, demande une place de chimiste dans l'industrie (matières grasses, métallurgie ou sucre). — Adresser les offres à M. ROBERT LÉTRANGE, 123, rue Lamarck, Paris.

ON DÉSIRE acquérir laboratoire ayant bonne clientèle. — Adresser les offres aux initiales H. M., au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^o.

TRAVAUX ORIGINAUX

Réaction colorée des sels de zinc,

PAR M. ANGÉL DEL CAMPO CERDAN.

Les sels de zinc, si dépourvus de réactions colorées, en présentent cependant une très belle lorsque le métal se trouve à l'état d'anion complexe de zincate ammoniac. En effet, si, à la solution d'un sel de zinc, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité et si, au liquide clair ainsi obtenu, on ajoute 1 cc. d'une solution alcoolique ou étherée de résorcine dans une proportion quelconque, on observe une belle coloration bleue, qui se produit d'autant plus vite et avec d'autant plus d'intensité que la quantité de zinc est plus considérable. Cette coloration, dont l'intensité augmente peu à peu, commence toujours par des tons jaunes et verdâtres et présente, lorsqu'elle a atteint son maximum, le spectre d'absorption suivant : limites, 447 μm du côté du violet, et 680 μm du côté du rouge ; au centre une bande noire, qui s'étend depuis 575 μm jusqu'à 640 μm ; les points d'absorption maximum correspondent à 602 μm et 620 μm ; c'est-à-dire qu'il manque à cette couleur tout le jaune, tout le violet et une grande partie du rouge, de l'orangé et de l'indigo.

La sensibilité de cette réaction est telle qu'elle permet de rechercher aisément jusqu'à 0gr.01 de zinc dans 1.000 cc., et même des quantités plus faibles encore, si l'on procède par comparaison en faisant un essai à blanc ; dans ce dernier cas, on n'obtient pas le bleu franc, et le liquide reste verdâtre. En général, avec de petites quantités de zinc, la réaction est lente, et elle l'est davantage si l'on emploie la solution étherée de résorcine au lieu de la solution alcoolique.

Dans cette réaction, les alcalis fixes ne peuvent remplacer l'ammoniaque, car ils produisent, avec le réactif, des colorations plus ou moins grises ou d'un vert sale.

Le réactif exerce une action sur d'autres ions métalliques : ainsi les sels de cadmium en solution ammoniacale donnent une coloration verte, qui se nuance avec le bleu s'il y a quelque peu de zinc.

Le nickel, outre qu'il communique une coloration bleue à ses solutions ammoniacales, donne à la longue la même réaction que le zinc.

JULIN 1909.

Avec les sels de cobalt, le réactif accélère l'apparition de la couleur rougeâtre propre aux cobalto-amines.

Par conséquent, les corps cités troublent la réaction, qui est aussi influencée par la présence du cuivre, du manganèse et de quelques oxydants ; les réducteurs l'affaiblissent ou l'empêchent.

L'aluminium ne gêne pas, à moins qu'il n'existe en quantité exagérée.

Pour utiliser la réaction dans l'analyse qualitative, on sépare le nickel et le cobalt comme d'habitude ; si le manganèse n'existe point, les autres métaux qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque peuvent être précipités directement avec un excès d'ammoniaque, et, sans filtrer, on ajoute le réactif en solution éthérée, ou bien on peut filtrer et ajouter le réactif en solution alcoolique ; on peut aussi précipiter par la potasse en excès, faire bouillir le filtratum avec du chlorhydrate d'ammoniaque en quantité suffisante, ajouter un peu d'ammoniaque, puis le réactif ; dans ce cas, la sensibilité est moins grande.

(Travail exécuté au Laboratoire d'analyse chimique générale de la Faculté des sciences de Madrid).

Séparation et dosage du glycogène et de l'amidon. Caractérisation de la viande de cheval dans les produits de la charcuterie,

PAR M. MAURICE PIETRE.

La méthode suivante est basée sur la différence de solubilité des deux substances hydrocarbonées ; elle permet de caractériser la présence de la viande de cheval dans les produits alimentaires d'origine carnée, en particulier dans les saucisses, saucissons, etc., qui presque toujours contiennent de la fécule.

Prendre 25 gr. du produit à examiner débarrassé des membranes d'enveloppe et finement haché ; les placer dans une capsule de porcelaine à fond plat ; ajouter 80 à 90 cc. d'une solution de

potasse alcoolique $\left\{ \begin{array}{l} \text{KOH à } 35^{\circ} \text{ Baumé} = 20 \text{ cc.} \\ \text{Alcool absolu} = 80 \text{ cc.} \end{array} \right.$; couvrir le

mélange d'un entonnoir qui baigne dans la liqueur et qui est relié par un tube en caoutchouc à un réfrigérant ascendant ; chauffer à une douce ébullition, au bain-marie, jusqu'à dissolution complète des fragments de muscles ; laisser reposer pendant quelques instants et décanter avec soin ou filtrer la liqueur chaude.

Les graisses et les matières albuminoïdes ont été ainsi dissoutes en totalité.

Il ne reste dans la capsule ou sur le filtre que le glycogène, l'amidon et quelquefois une petite quantité de matières étrangères (parcelles de bois provenant de l'établi, impuretés de l'amidon).

Le glycogène seul apparaît sous forme d'un précipité brun, légèrement floconneux, qui reste en suspension dans la liqueur.

L'amidon, au contraire, possède une consistance visqueuse et adhère aux parois de la capsule.

Que l'insoluble soit composé de glycogène seul ou de glycogène et d'amidon, on le lave plusieurs fois à chaud avec l'alcool à 80°, puis à froid avec de l'alcool légèrement chlorhydrique, de manière à éliminer la presque totalité de l'alcali, mais en évitant de l'enlever totalement, le glycogène se dissolvant en liqueur acide.

On traite l'insoluble par un faible volume d'eau distillée chaude.

Dans le cas de glycogène seul, il passe en solution et peut être caractérisé par l'iode en liqueur acétique ou reprecipité par l'alcool concentré et pesé.

S'il y a à la fois glycogène et amidon, il faut reprendre à plusieurs reprises par l'eau chaude, au besoin légèrement alcalinisée, pour tout entraîner; on reçoit les liqueurs dans une éprouvette graduée, et, après refroidissement, on ajoute leur volume d'alcool absolu. L'amidon se précipite sous forme de flocons blancs, qui adhèrent aux parois du vase ou tombent au fond; on laisse reposer, et l'on filtre pour retenir l'amidon, qu'on lave à l'alcool à 50° froid; le filtratum est concentré à faible volume; on y caractérise le glycogène ou on le précipite par l'alcool fort, si le dosage est nécessaire.

Cette méthode nous a donné de bons résultats et rendra de précieux services en hygiène alimentaire.

(Travail exécuté au Laboratoire des Halles centrales, service vétérinaire sanitaire de la Seine).

Nouvelle réaction microchimique du cobalt; diméthylamino-benzène-azo-benzène-sulfonates de nickel et de cobalt,

Par M. M.-Em. Pozzi-Escot.

L'acide sulfo-diméthyl-amino-benzo-azo-benzène donne, avec les sels métalliques, un très grand nombre de précipités peu solubles, dont quelques-uns prennent avec facilité l'état cristallin

et peuvent être utilisés avec avantage pour la caractérisation microchimique des bases correspondantes; tel est en particulier le cas pour les sels de nickel et de cobalt du dit acide, qui cristallisent d'une manière très distincte et caractéristique.

Nickel. — Le diméthyl-amino-benzène-azo-benzène-sulfonate de nickel est un précipité jaunâtre et amorphe à froid, se dissolvant à chaud

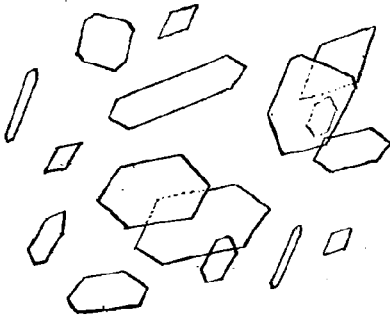


Fig 1 : Ni

à chaud un grand excès d'eau et donnant, par refroidissement, des tables hexagonales de couleur jaune et nacréée, qui peuvent prendre de grandes dimensions (fig. 1); le magnésium donne la même réaction, mais il se distingue du nickel en ce que le précipité prend déjà à froid, et presque immédiatement, la forme cristalline; de plus, les

cristaux sont bien plus petits que pour le nickel.

Cobalt. — Le diméthyl-amino-benzène-azo-benzène-sulfonate de cobalt cristallise très facilement soit à froid, soit à chaud, en

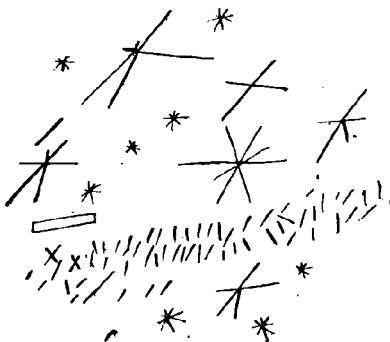


Fig 2 : Co

longs prismes déliés, formant de longues aiguilles de couleur violette ou noire, souvent groupées en étoiles; dans les préparations obtenues par une évaporation rapide, on observe de très petites aiguilles, souvent groupées en palissade. La réaction est excessivement nette; la présence du nickel ne nuit en rien (fig. 2). Un

certain nombre d'autres métaux précipitent à peu près de la même manière; tels sont le thallium, le cérium, l'aluminium, le manganèse, le zirconium, le chrome et l'argent, mais la confusion est impossible, à cause des grandes dimensions des cristaux du sel de cobalt, de leur extrême netteté et de leur couleur caractéristique.

Modification à la réaction d'Halphen,

Par M. le professeur L. GARNIER.

La réaction d'Halphen, pour la caractérisation colorée de l'*huile de coton* dans les huiles comestibles, peut être ainsi formulée : chauffer pendant trois quarts d'heure au bain-marie bouillant, dans un tube à essai, un mélange à volumes égaux de l'huile à essayer, d'une solution à 1 p. 100 de soufre en canon pulvérisé dans le sulfure de carbone, enfin d'alcool amylique; en présence de l'huile de coton, il apparaît une teinte orangé ou rouge, d'intensité croissante avec la proportion de cette huile.

J'ai constaté maintes fois que le résultat est variable, pour la même proportion d'huile de coton, suivant qu'on met la solution limpide de soufre dans le sulfure de carbone ou, au contraire, le liquide tenant en suspension l'excès de soufre non dissous, probablement à cause de son état amorphe; dans le premier cas, on obtient une teinte plus pâle que dans le second, variable des tons groseille aux tons plus ou moins orangé, tandis qu'avec un excès de soufre, qui, dissous à chaud pendant la réaction, cristallise par refroidissement du liquide, la coloration produite est plus intense et toujours d'une tonalité rouge-grenat.

J'estime qu'il y a intérêt, pour établir une échelle de teintes d'intensité croissante avec la teneur en huile de coton, d'une part à obtenir la coloration maxima pour chaque cas, d'autre part à maintenir les teintes obtenues dans la même tonalité; aussi je me sers exclusivement de sulfure de carbone à 2 p. 100 de soufre en canon pulvérisé, de façon à avoir au fond du liquide un excès très net de soufre. Au moment de l'emploi, je mesure le liquide après agitation pour mettre le soufre en suspension, et je marque au diamant le niveau d'affleurement du mélange des trois liquides (9 à 10 cc. 5), puis je chauffe le tube à essais (diam. 25 mm., long. 20 cc.), relié par un bouchon de caoutchouc à un bon réfrigérant ascendant, pendant une heure, dans un bain-marie constitué par une fiole d'Erlenmeyer de 500 cc. à large ouverture et à moitié remplie d'eau maintenue à lente ébullition. Après refroidissement, il se forme au fond du tube un léger dépôt de soufre cristallisé; on ramène exactement au volume primitif avec un peu de sulfure de carbone, puis on transvase dans des tubes à essais, calibrés de 14 à 15 mm. de diamètre intérieur, fermés par un bon liège.

On prépare ainsi une échelle de tubes correspondant aux pro-

portions 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 75 et 100 d'huile de coton p. 100 du mélange de celle-ci avec une huile inactive, celle d'œillette par exemple ; cette échelle doit être, par précaution, conservée à l'abri de la lumière et au frais.

Sur le coefficient de partage et son application au dosage des acides volatils des vins.

Par M. PHILIPPE MALVEZIN.

D'après les travaux de Berthelot et Jungfleisch, on sait qu'un corps, mis en présence simultanément de deux dissolvants tels qu'il puisse se dissoudre dans chacun d'eux séparément, ne se dissout jamais en totalité dans chacun d'eux à l'exclusion de l'autre.

Quelle que soit la grandeur de la solubilité du dit corps dans l'un des dissolvants, quel que soit l'excès du volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours entre les deux dissolvants suivant une relation simple (Berthelot et Jungfleisch, *Ann. de chim. et de phys.*, 1872, 4^e série, t. XXV, p. 398).

Ces faits ont été vérifiés par Garraud (1), qui, en opérant avec l'éther et l'eau comme solvants, a reconnu que le rapport $\frac{p'}{p}$ des quantités d'acide acétique dissoutes par l'éther et par l'eau est constant lorsqu'on ne dépasse pas une concentration de 5 p. 100 en acide acétique et qu'il est égal à 2,1.

Au cours de mes expériences, j'ai eu l'occasion de vérifier ce chiffre en employant strictement la méthode de Garraud, qui est la suivante : on met 50 cc. de solution acide aqueuse et 50 cc. d'éther à 65° dans un flacon de 125 à 150 cc., le tout à 15° ; on bouche hermétiquement, et l'on agite pendant 5 minutes ; on abandonne pendant 10 minutes à 15°, et l'on dose ensuite la proportion d'acide contenue dans un même volume de la couche éthérée et de la couche aqueuse sous-jacente. Soit P la quantité de liqueur alcaline employée pour saturer l'acidité acquise par l'éther, d'où l'on retranche le coefficient de correction : 0 cc. 2 lorsqu'on emploie les alcalis N/10 ; soit donc p le nombre corrigé et p' le volume de solution alcaline N/10 employée à saturer l'acidité conservée par l'eau ; on a, pour l'acide acétique : $\frac{p'}{p} = 2,1$ qui est constant.

Les résultats que j'ai obtenus sur plus de 30 dosages, opérés

(1) GARRAUD, *Thèse de Pharmacie*, Bordeaux, 1897.

sur des concentrations en acide différentes, sont en complet accord avec ceux de Garraud.

J'ai alors recherché la valeur du rapport $\frac{p'}{p}$ lorsqu'on remplace l'eau par un mélange d'alcool et d'eau tenant en solution de l'acide acétique; la technique opératoire étant toujours celle de Garraud, j'ai trouvé $\frac{p'}{p} = 1,6$ pour le cas d'un mélange d'eau et d'alcool à 10 p. 100 environ.

La concentration en alcool de l'un des solvants ne modifie pas le chiffre 1,6 jusqu'à 20 p. 100 et même au delà; toutefois, l'alcool à 90° étant un des solvants, l'éther sulfurique à 65° étant l'autre, la valeur $\frac{p'}{p}$ se rapproche de 1.

Dans toutes ces expériences, le corps dissous était l'acide acétique pur cristallisable.

J'ai constaté ensuite que les acides propionique et butyrique, à la dose de 2 à 3 gr. par litre, ne font pas varier la valeur de $\frac{p'}{p}$, qui est alors égale à 1,3. J'ai ensuite tenté le dosage des acides gras volatils du vin, en me basant sur la constante du coefficient de partage $\frac{p'}{p} = K$. J'ai donc essayé de me rendre compte de l'influence de l'acide tartrique sur ce coefficient, en faisant varier le quantum de cet acide. L'expérience a prouvé qu'on a : $P - T = p'(1)$, d'où $T = P - p'$. On a trouvé par exemple :

$$\frac{p'}{p} = \frac{5,4}{4,9} \quad - \quad T = \frac{2,4}{4,9} = 1,3.$$

Même en variant T, on a encore $\frac{p'}{p} = K = 1,3$. Donc, dans les conditions de l'expérience, l'acide tartrique *n'est pas dissous par l'éther*. En ajoutant au mélange précédent de l'acide butyrique et de l'acide propionique, à la dose de 2 à 3 gr. par litre, j'ai encore trouvé $\frac{p'}{p} = 1,3$.

Les expériences précédentes démontrent donc que l'acidité acquise par l'éther, dans les conditions de l'expérience, *varie avec la concentration en acides gras volatils, mais est indépendante de la concentration en acides fixes*.

L'acide succinique, faiblement soluble, ne change pas ces conditions, ainsi que 19 dosages l'ont démontré.

(1) T représente le quantum d'acide tartrique.

J'ai alors tenté le dosage des acides volatils d'un vin, et j'ai pu constater que l'éther sulfurique à 65° ne dissout que 72 p. 100 de ces acides en opérant comme suit : dans un tube à essais de 20 centim. de longueur et de 20 millim. de diamètre intérieur, on introduit 10 cc. de vin, plus 10 cc. d'éther sulfurique à 65°; on agite énergiquement pendant 1 ou 2 minutes; on laisse reposer pendant 10 minutes à la température de 15°. La température a une très grande importance, aussi voici comment il convient d'opérer; le tube à essais plonge dans une éprouvette pleine d'eau à 15°; le tube est fermé par un bouchon traversé d'un thermomètre plongeant dans le mélange d'éther et de vin; après un repos de 10 minutes à 15°, l'éther surnage; on décante avec précaution ce dernier dans une éprouvette; on agite pour bien mélanger, puis on en prélève 5 cc., qu'on place dans un vase à saturer contenant déjà 5 cc. d'alcool à 90°; on ajoute 4 gouttes de phtaléine du phénol pour le cas d'un vin rouge, 2 gouttes pour le cas d'un vin blanc, et l'on titre à la soude N/10; on applique la formule

$$\frac{(2A - 0,2) \times 0,006 \times 100 \times 100}{72}$$

ce qui donne en SO⁴H⁺ par litre :

$$\frac{(2A - 0,2) \times 0,006 \times 100 \times 100 \times 1,63}{72 \times 2}$$

ou, en simplifiant,

$$\frac{(2A - 0,2) \times 25 \times 1,63}{6} \quad (1).$$

En opérant de cette façon sur plus de 20 vins différents de nature et de provenance, blancs et rouges, on a trouvé :

Nature du vin	Méthode de Duclaux	Méthode de l'éther
Blanc Dordogne.	0,97	0,95
Rouge Gironde . . .	1,13	1,15
— — — . . .	1,35	1,35
— — — . . .	1,22	1,22
Bas-Médoc 1906.	1,49	1,49

Ces résultats concordent donc absolument, au degré près d'approximation des méthodes volumétriques.

Il résulte de ces expériences qu'il est possible de doser très rapidement l'acidité volatile des vins en se servant de la solubilité de ces acides dans l'éther sulfurique à 65° et en tenant compte qu'ils s'y dissolvent dans le rapport 72/100.

(1) Cette formule résulte des considérations indiquées plus haut et du coefficient 0,006 de saturation des alcalis N/10. A représente le nombre de cc. de solution alcaline employés.

Cette méthode, très rapide, n'exige aucune distillation et est très exacte.

Influence des chlorures sur le dosage des nitrates dans les eaux,

PAR MM. G. PERRIER et L. FARCY.

La méthode colorimétrique que Grandval et Lajoux ont imaginée pour doser les nitrates dans les eaux repose sur la formation, à partir du phénol ordinaire, de dérivés nitrés, dont les sels ammoniacaux sont fortement colorés en jaune. En voici la technique : 10 cc. de l'eau à essayer sont évaporés à siccité au bain-marie ; le résidu, complètement refroidi, est traité par 1 cc. de réactif sulfophénique (phénol, 12 gr. ; acide sulfurique à 66°, 144 gr.) ; après quelques minutes d'action, on reprend par 10 cc. d'eau, puis on ajoute 10 cc. d'ammoniaque au 1/3. La coloration jaune du liquide obtenu est alors comparée à celle d'un type préparé exactement dans les mêmes conditions avec une solution de nitrate de potassium renfermant 80 milligr.5 de $\text{AzO}^{\circ}\text{K}$ par litre.

Remarquons en passant que l'action du réactif sulfophénique sur le nitrate est assez complexe ; il se forme principalement des mononitrophénols, et non de l'acide picrique, comme on le trouve couramment écrit dans certains ouvrages. La solution de picrate d'ammonium n'est pas, en effet, plus colorée que celle de l'acide lui-même, et l'on sait que, dans l'application de la méthode de Grandval et Lajoux, la coloration jaune n'apparaît que par addition d'ammoniaque.

Lorsqu'on applique la méthode aux eaux assez fortement chargées en chlorures, on constate, lors de l'addition du réactif sulfophénique, un abondant dégagement d'HCl. Nous nous sommes alors demandé si le gaz chlorhydrique ainsi dégagé n'exerçait pas une action perturbatrice sur la formation des nitrophénols et par suite sur le dosage lui-même.

Pour résoudre la question, nous avons préparé deux séries de solutions renfermant, l'une 80 milligr.5, l'autre 20 milligr. de $\text{AzO}^{\circ}\text{K}$ par litre et des quantités croissantes de NaCl, puis nous y avons dosé les nitrates par la technique indiquée ci-dessus. Voici, sous forme de tableaux, les résultats trouvés :

1^{re} série renfermant 80 milligr.5 de AzO³K par litre.

Teneur en NaCl milligr. par litre	Hauteur lue au colorimètre en millimètres	Quantité correspondante de nitrates par litre en milligr.
0	40	80,5
15	40,5	77
30	41	73
40	42,5	64,8
50	43	62,3
70	44	57,8
100	45	54
200	46,0	50,6
300	47	47,6
400	48	45
500	49	42,6
1000	23	35,2

2^e série renfermant 20 milligr. de AzO³K par litre.

Teneur en NaCl milligr. par litre	Hauteur lue au colorimètre en millimètres	Quantité correspondante de nitrates par litre en milligr.
0	40	20
50	45	13,3
100	46,5	12,1
200	47,5	11,4
300	49	10,5
500	23	8,6

Comme on le voit par les nombres inscrits dans ces tableaux, l'influence des chlorures sur le dosage colorimétrique des nitrates par la méthode de Grandval et Lajoux, même lorsqu'ils se trouvent dans les limites admises généralement pour les eaux potables (15 à 70 milligr. p. 1000), est loin d'être négligeable. Mais dès qu'ils atteignent 150, 200, 300 et 400 milligr. p. 1000, doses assez fréquentes dans les eaux de sources avoisinant la mer, les résultats trouvés sont complètement erronés. Par exemple, pour une eau renfermant 300 milligr. de chlorures au litre, la méthode indique une dose moitié moindre de nitrates (10 milligr. au lieu de 20 : 2^e tableau).

En présence de ces résultats, nous avons cherché à modifier la méthode de Grandval et Lajoux, et ce qui nous a paru le plus simple est l'addition au type d'une quantité de chlorure égale à

celle que l'analyse a préalablement décelée dans l'échantillon à examiner. Cette addition se fait au moyen d'une solution de chlorure de sodium à 0 gr.5 par litre.

Exemple. — Soit un échantillon renfermant 354 milligr. de chlorures (exprimés en NaCl) par litre, c'est-à-dire 3 milligr.54 par 10 cc. Pour préparer le type de comparaison, on évapore 10 cc. de la liqueur de nitrate, additionnés de $\frac{1000 \times 354}{500} = 7$ cc. de la solution de NaCl.

On se trouve alors exactement dans les mêmes conditions au moment de l'addition aux deux résidus du réactif sulfophénique, et les nombres trouvés représentent la teneur *exacte* en nitrate de l'échantillon analysé. Nous supposons, bien entendu, et c'est seulement dans ce cas que la méthode de Grandval et Lajoux donne des résultats exacts, que la teneur en nitrates du résidu d'évaporation de l'échantillon est voisine du type. Dans le cas contraire, on évapore une quantité d'eau supérieure ou inférieure à 10 cc., et c'est alors la dose de chlorures correspondante à cette quantité qu'on ajoute aux 10 cc. de la liqueur de AzO³K devant servir de type.

A quelle cause faut-il attribuer le phénomène de décoloration que nous avons observé? Il est à présumer que le gaz chlorhydrique qui prend naissance par l'action de l'acide sulfurique sur les chlorures, agit sur les nitrophénols qui se forment pour donner très vraisemblablement des dérivés chlorés ne se colorant que peu ou pas du tout par l'ammoniaque.

Dans une prochaine note, nous indiquerons les résultats des recherches que nous poursuivons actuellement pour élucider cette question.

(Travail exécuté au laboratoire municipal de Rennes).

- Recherche du mouillage sur les laits altérés,

PAR MM. ANDRÉ KLING et PAUL ROY.

D'une manière générale, la recherche et l'évaluation du mouillage d'un lait s'effectuent, comme on le sait, en déterminant quel est, pour 1 litre de lait, la valeur de l'extrait sec dégraissé.

Mais il arrive fréquemment, dans les expertises judiciaires, que les experts ont à analyser des laits conservés depuis plusieurs mois. Au cours de leur conservation, et malgré le bichromate de potasse dont on les additionne, les laits s'altèrent plus ou moins profondément et subissent des fermentations multiples, qui font

passer une partie de leurs constituants fixes à l'état de produits volatils à 100°. Il en résulte que la valeur de l'extrait dégraissé d'un lait varie progressivement durant sa conservation et peut diminuer dans des proportions considérables pour un lait en voie de putréfaction.

Seul, parmi les constituants du lait, le beurre résiste assez bien aux diverses putréfactions ; mais les résultats obtenus dans son dosage ne peuvent servir à rechercher et à évaluer un mouillage pour diverses raisons et, en particulier, parce que la variation de cet élément dans un lait peut résulter soit d'un mouillage, soit d'un écrémage, soit de ces deux opérations simultanées.

Il est un autre élément qui reste également *invariable* dans un lait, quelque profondément altéré que soit celui-ci, pourvu qu'il ait été conservé dans un flacon bouché : c'est l'azote total correspondant à la matière albuminoïde du lait. Au cours de la putréfaction, cette dernière se dégrade peu à peu, mais se transforme en des produits azotés qui restent totalement en dissolution ou en suspension dans le lait altéré.

Dès lors, si l'on exprime le poids d'azote trouvé dans un lait corrompu en poids de matières albuminoïdes du lait (en multipliant le poids d'azote par le facteur 6,39), on obtient un nombre représentant le poids de matières albuminoïdes contenues primitivement dans le lait frais, et l'on peut, de la considération de ce poids, conclure si le lait suspect est pur ou mouillé.

Si l'expert possède des échantillons de comparaison exactement comparables au lait suspect, l'évaluation pourra se faire en toute rigueur. Si, au contraire, il ne reçoit qu'un échantillon isolé, il devra, dans ce cas, recourir à la méthode des moyennes et comparer le poids de matières albuminoïdes obtenu au poids de 33 gr., valeur moyenne des matières albuminoïdes contenues dans 1 litre de lait de dépôt. Ce second mode d'évaluation est naturellement moins précis que le premier ; mais nous avons constaté, par de nombreux exemples, que les limites d'incertitude entre lesquelles on oscille en opérant de la sorte sont à peu près les mêmes que celles qui encadrent le mode d'évaluation prenant pour base la valeur moyenne 90 gr. pour l'extrait dégraissé.

Le dosage de l'azote des laits altérés devra s'effectuer sur la totalité de l'échantillon, qu'on pèsera, qu'on acidulera avec l'acide acétique, et qu'on évaporera dans un matras chauffé au bain-marie et relié à une trompe à eau. Le résidu sec ainsi obtenu sera traité, dans le matras même, par la méthode Kjeldahl, et la solution de sulfate d'ammoniaque obtenue sera amenée

à volume constant. Une partie aliquote de ce volume servira au dosage de l'ammoniaque. Les résultats seront rapportés au volume du lait utilisé à l'analyse en divisant le poids de ce lait par 1,033, densité moyenne des laits.

En suivant ce mode opératoire, nous avons pu successivement, et à deux ans d'intervalle, analyser des laits et obtenir des résultats concordants.

Exemple :

	Matières albuminoïdes	
	Lait frais	Après 2 ans de conservation
A	32,60	32,58
B	27,83	28,60

Comme justification de notre méthode, en ce qui concerne la recherche du mouillage, nous donnons ci-dessous les résultats obtenus dans l'analyse de trois laits *exactement* comparables entre eux :

	I. Pur	II. Mouillé à 5 pour 100	III. Mouillé à 10 pour 100
Extrait dégraissé (à l'état frais)	90,15	87,03	81,60
Matières albuminoïdes	34,31	32,20	30,99
Mouillage calculé sur :			
Extrait dégraissé		Pour 100	Pour 100
Matières albuminoïdes	(34,31)	0	3,5
(Moyenne = 33)		0	6,2
		0	2,4
			6,1

Dans ce tableau les deux derniers mouillages sont calculés : l'un sur le nombre de caséine 34,31 trouvé pour le lait pur, l'autre sur le nombre 33, valeur moyenne pour les laits de dépôt.

Modification au procédé Grimbert pour la recherche de l'urobiline urinaire,

PAR MM. BLANC et RAMEAU.

Le procédé Grimbert, pour la recherche de l'urobiline dans les urines, couramment employé à cause de sa sensibilité et de l'importance toujours croissante attachée à la proportion plus ou moins considérable de ce pigment dans les urines, nous paraît le plus précis, à la condition toutefois d'y apporter une modification.

M. Grimbert préconise la technique suivante :

A 30 cc. d'urine, on ajoute 20 cc. du réactif de Denigès (1); on laisse en repos pendant 5 minutes, et l'on filtre; on reçoit le filtratum dans une ampoule à robinet; on ajoute 5 cc. de chloroforme, et l'on agite. Le chloroforme se sépare généralement avec la plus grande facilité; ce n'est qu'exceptionnellement qu'il s'émulsionne; dans ce cas, on fait passer le liquide émulsionné sur un petit tampon de coton hydrophile maintenu au fond d'un entonnoir. En pressant doucement le coton avec un agitateur, les deux liquides passent séparés et se superposent; le chloroforme soutiré est filtré sur un petit filtre sec et recueilli dans un tube à essai (2); on verse alors goutte à goutte une solution alcoolique d'acétate de zinc (3) tant qu'il se produit un trouble (10 gouttes environ); au moment où la liqueur s'éclaircit, on voit apparaître la fluorescence verte caractéristique. Si la réaction est très faible, il est bon d'examiner le tube sur un fond noir.

La fluorescence verte n'apparaît pas dans les urines contenant une quantité normale d'urobiline, mais elle apparaît avec d'autant plus de netteté qu'il en existe une quantité supérieure à la quantité normale; or, en approfondissant ce procédé et en nous demandant ce que pouvait être l'urobiline par rapport au volume, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes: l'urobiline étant un pigment normal de l'urine, sa proportion, par rapport à l'unité de volume, doit varier d'une façon inversement proportionnelle au volume des urines émises en 24 heures; il nous a donc paru logique de faire varier la prise d'essai pour la recherche du pigment en question.

Supposons, en effet, un sujet pesant 64 kilog. Il devrait émettre normalement 1.500 cc. d'urine environ.

Par suite de causes quelconques, il en émet 300 cc., 1.500 cc. ou 3.000 cc.

Dans le premier cas (l'urobiline étant, nous le rappelons, un pigment normal), si nous prenons 30 cc. comme prise d'essai, nous pourrions voir apparaître la fluorescence, alors même que la quantité totale d'urobiline sera inférieure à la quantité normale que le sujet devra émettre.

Il est donc logique que, la prise d'essai restant constante

(1) Ce réactif se prépare de la façon suivante :

Oxyde rouge de mercure	50 gr.	} Mélanger l'acide et l'eau; ajouter l'oxyde mercurique; faire dissoudre par agitation et filtrer.
Acide sulfurique pur	200 cc.	
Eau distillée	1.000 cc.	

(2) Nous avons remarqué qu'il est indispensable de recueillir le liquide dans un tube sec; sans cette précaution le liquide reste trouble.

(3) Cette solution renferme 0 gr.10 d'acétate de zinc pour 100 cc. d'alcool à 95° et est additionnée de quelques gouttes d'acide acétique,

(30 cc.), l'évaluation soit faite par litre, mais elle doit être, comme pour tous les autres éléments de l'urine, ramenée au volume des 24 heures.

Dans le deuxième cas et dans ce cas seulement, alors que le volume émis est égal au volume normal, nous aurons une évaluation certaine. Une légère fluorescence indique alors un excès d'urobiline.

Pour le cas d'une émission de 3.000 cc., les phénomènes inverses à ceux du premier cas vont se passer. Bien qu'une proportion assez grande d'urobiline puisse exister dans l'urine des 24 heures, les 30 cc. de la prise d'essai ne permettent pas de déceler cet excès pour les mêmes raisons que celles qui, dans le premier cas, nous ont fait déceler ce pigment, alors qu'il pouvait se trouver en quantité inférieure à la quantité normale.

De toutes ces observations nous tirons les conclusions suivantes : on ne devra pas prendre une quantité constante d'urine comme prise d'essai, mais une quantité variant proportionnellement au volume des urines émises en 24 heures.

La quantité d'urine à prendre pour la recherche de l'urobiline est donc donnée par la formule :

$$\frac{30 \times \text{volume émis en 24 heures}}{\text{volume normal des 24 heures}}$$

Nous préconisons donc la technique suivante : au volume calculé d'après la formule précédente on ajoute 20 cc. du réactif de Denigès ; on laisse en contact pendant 10 minutes ; on filtre et l'on continue l'opération comme l'indique M. Grimbert.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche des sels de cuivre en milieu sulfurique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1909). — Si l'on ajoute, à une solution de sulfate de cuivre, 10 à 20 fois son volume de SO_4H^+ concentré ($D = 1,84$) et un volume d' HCl pur égal à celui de la solution cuivrique, il se forme, si cette dernière solution n'est pas trop diluée, un précipité jaune clair formé par la variété jaune du chlorure cuivrique anhydre, peu soluble dans SO_4H^+ . Cette réaction peut être obtenue avec $\frac{2}{10}$ de milligr. de cuivre dans la prise d'essai pour un volume du mélange acide ne dépassant pas 2 cc. 50.

Pour appliquer cette réaction, il faut ramener les sels de cuivre à l'état de sulfate et concentrer la solution s'il y a lieu, de

manière qu'elle renferme au moins 2 milligr. de cuivre par cc. Cela fait, on prend 1/10 de cc. de ce liquide, qu'on additionne de 2 cc. de SO^{H}_2 concentré ; on agite, et l'on ajoute 2/10 de cc. d'HCl pur ; on agite de nouveau, et, en même temps qu'une légère effervescence due au départ de gaz chlorhydrique, on observe le précipité jaune caractéristique, qui disparaît si l'on chauffe le mélange, pour reparaître, par refroidissement, en cristaux aiguillés groupés autour d'un centre.

Si l'on avait à identifier une très faible quantité de cuivre (enduit sur platine, par exemple), on dissoudrait ce métal à l'aide de AzO^{H}_2 ; on évaporerait la solution en présence de 2 ou 3 gouttes de SO^{H}_2 jusqu'à émission de vapeurs blanches ; après refroidissement, on ajouterait 2 cc. de SO^{H}_2 pur et 2/10 de cc. d'HCl ; si l'on remplace les 2/10 de cc. d'HCl par 1 goutte d'acide bromhydrique ou par une solution à 5 p. 100 de bromure de potassium, on obtient un précipité noir de bromhydrate de bromure de cuivre, étudié par M. Sabatier (1).

Nouvelle réaction des protosels de fer. — MM. RICHAUD et BIDOT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1909). — MM. Richaud et Bidot ont été amenés par le hasard à découvrir une nouvelle réaction des protosels de fer consistant dans l'emploi du réactif phosphotungstique (phosphotungstate de soude 25 gr., HCl pur 5 cc. et eau distillée 250 cc.) en milieu alcalin. Ils recherchaient des peptones dans les urines ; ils avaient commencé par ajouter à l'urine du sulfate d'ammoniaque, afin de précipiter les albumoses ; après avoir filtré l'urine, ils avaient ajouté du réactif phosphotungstique, et ils avaient obtenu un précipité ; désirant s'assurer que le précipité était dû aux peptones, ils mirent le réactif phosphotungstique en présence d'une solution de sulfate d'ammoniaque, et il se forma un précipité ; il n'était donc pas surprenant que l'urine, qui avait été traitée par le sulfate d'ammoniaque, en contient encore et que ce sulfate d'ammoniaque déterminât la formation d'un précipité avec le réactif phosphotungstique ; ils eurent alors l'idée d'alcaliniser la liqueur avec la soude, et ils constatèrent que le précipité formé se dissolvait ; ils reprirent leurs expériences avec l'urine, et ils observèrent, au moment de l'addition de la soude, la formation d'une coloration bleue comparable à celle de la liqueur de Fehling. Ils ne savaient à quel corps attribuer cette coloration ; ils essayèrent successivement tous les composés normalement contenus dans l'urine, et, procédant par élimination, ils parvinrent à reconnaître que la coloration en question était due au fer ; ils firent des essais avec les divers protosels de fer,

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1894, p. 4144.

et ils obtinrent la coloration bleue ; les sels ferriques ne donnaient pas la même coloration ; les protosels, transformés en sels ferriques, donnaient une réaction négative. On se trouvait donc en présence d'une réaction caractéristique des sels ferreux.

MM. Richaud et Bidot ont essayé cette réaction sur divers produits de sécrétion ou d'excrétion de l'économie ; la réaction a été positive avec le lait et le suc gastrique, négative avec le sérum sanguin.

La sensibilité de cette réaction est très grande et laisse loin derrière elle la réaction au ferricyanure de potassium ; sa sensibilité est de même ordre que celle des sulfocyanures à l'égard des sels ferriques.

En présence de cette extraordinaire sensibilité, MM. Richaud et Bidot ont pensé que cette réaction pourrait être utilisée dans certains cas en médecine légale, lorsqu'on a à se prononcer sur la question de savoir si une tache d'un linge est due à l'urine ; ils ont constaté qu'il suffit de toucher la tache avec une goutte de réactif phosphotungstique et de porter ensuite sur la tache une goutte de lessive de soude ; il se forme immédiatement une coloration bleue, s'il s'agit d'une tache d'urine.

Identification de petites quantités de glycérine.

— M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1^{er} mars 1909). — Le procédé d'identification de la glycérine que propose M. Denigès consiste à la transformer en dioxy-acétone à l'aide du chlore, ou, de préférence, à l'aide du brome, et à utiliser les réactions de cette dioxy-acétone ou plus exactement du méthylglyoxal qui en dérive par anhydrisation.

On prend dans un tube de 8 à 10 centigr. de glycérine ou 1 cc. d'une solution de glycérine au dixième, qu'on additionne de 10 cc. d'eau bromée récemment préparée en agitant jusqu'à dissolution $\frac{3}{10}$ de cc. de brome dans 10 cc. d'eau distillée ; on porte au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, puis on fait bouillir jusqu'à disparition des vapeurs de brome ; après refroidissement, on a un liquide G, qui sert aux essais suivants :

Réactions de coloration. — On prend $\frac{2}{10}$ de cc. du liquide G, qu'on additionne d'un même volume d'eau ; on verse ce mélange dans un tube contenant $\frac{1}{10}$ de cc. de solution alcoolique de codéine au vingtième ; on ajoute 2 cc. de SO^2H^2 ($D = 1,84$) ; on agite et l'on porte au bain-marie bouillant pendant 2 minutes ; on obtient une coloration bleue teintée de vert et une forte bande d'absorption dans le rouge.

En mêlant $\frac{4}{10}$ de cc. du liquide G à $\frac{1}{10}$ de cc. de solution alcoolique de naphthol β au cinquantième, ajoutant 2 cc. de SO^2H^2 ($D = 1,84$), agitant et portant au bain-marie bouillant, on

obtient une coloration vert-émeraude, une fluorescence verte et deux bandes d'absorption (dans le vert et le rouge).

En mêlant 4/10 de cc. de G à 1/10 de cc. de solution alcoolique de résorcine au vingtième, ajoutant la même quantité de SO^2H^2 que ci-dessus, mais sans chauffer, on observe une couleur rouge-sang et deux bandes d'absorption (dans le bleu et le jaune).

En opérant de même avec la même quantité d'une solution de thymol au vingtième, la coloration produite est rouge-vineux, rosée par dilution.

Si l'on prend 1/10 de cc. d'une solution de bromure de potas- à 4 p. 100, 4/10 de cc. du liquide G et 1/10 de cc. d'une solution alcoolique d'acide salicylique au vingtième, et si l'on ajoute 2 cc. de SO^2H^2 ($D = 1,84$), on obtient, après chauffage au bain-marie bouillant pendant 2 minutes, une coloration rouge-violacé et deux bandes d'absorption (dans le jaune et le bleu).

La même expérience, faite en remplaçant l'acide salicylique par le gaïacol, donne une coloration bleue et une bande d'absorption dans le rouge.

De ces diverses réactions, les plus sensibles sont celles avec la codéine et avec l'acide salicylique; elles permettent de déceler 2 à 3 millièmes de milligr. de glycérine dans les 4/10 de cc. du liquide G employé.

Réactions hydraziniques. — Si l'on ajoute 1/2 cc. du liquide G à un même volume d'un réactif préparé en dissolvant 1 cc. de phénylhydrazine liquide dans un mélange de 4 cc. d'acide acétique pur et de 20 cc. d'une solution au dixième d'acétate de soude; si l'on agite et si l'on maintient le tube au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, on observe, après refroidissement (au bout d'une heure environ), un précipité jaune de glycérosazone, qui se présente, au microscope, sous l'aspect d'aiguilles flexueuses, rayonnant autour d'un centre commun et parsemées de grains jaunes arrondis.

Si l'on ajoute 1 cc. de SO^2H^2 à 5 cc. du liquide G; si l'on distille dans un petit ballon à tube latéral communiquant avec un réfrigérant; si l'on recueille 1 cc. 5 à 2 cc. de distillatum et si l'on ajoute à ce distillatum un égal volume du réactif hydrazinique précédent, on observe, après agitation, la formation, à froid, d'un précipité blanc jaunâtre, qui devient cristallin au bout d'un certain temps; on voit, au microscope, des amas à type stellaire, formés par l'osazone du méthylglyoxal.

Réaction de réduction. — Pour effectuer ces réactions, on prend 1/2 cc. du liquide G, qu'on additionne d'un égal volume de réactif de Nessler ou de liqueur de Fehling ordinaire ou ferro-cyanurée; après 2 minutes de contact, à froid, on observe, avec le réactif de Nessler, un précipité noir de mercure réduit; avec la liqueur de Fehling, un précipité rouge d'oxydure de cuivre; avec la liqueur de Fehling ferrocyanurée, un précipité blanc de ferrocyanure cuivreux.

Recherche rapide de la bile dans l'urine. — MM. PELLISSIER et SCHAIBÉLÉ (*Gazette médicale de Paris* du 15 avril 1909). — La clinique ne disposant pas d'un procédé rapide pour la recherche de la bile dans l'urine, Constantin Paul avait proposé, en 1875, l'emploi du violet de Paris ou violet de méthylaniline, qui vire au rouge avec les urines ictériques. A ce moment, une discussion s'éleva entre MM. Yvon et Demelle au sujet du degré de confiance qu'on devait accorder à ce réactif, et l'on reconnut que le violet de Paris, bien que donnant, avec la rhubarbe, le séné et le semen-contra, des colorations se rapprochant de celle produite par la bile, était susceptible de fournir au médecin des indications fort utiles pour la recherche de la bile dans l'urine.

MM. Pelissier et Schaibélé emploient le violet de Paris de la manière suivante : ils prennent dans un tube 10cc. environ d'urine limpide ; ils font tomber à la surface du liquide 2 gouttes de violet de Paris ; après avoir donné au tube une secousse horizontale, destinée à répartir la matière colorante sur toute la surface de l'urine, ils ajoutent 3 gouttes de solution d'acide trichloracétique au tiers ; si l'urine contient de la bile, il se produit une coloration rouge-vineux ; avec l'urine non ictérique, la coloration reste bleue.

Avec la bile de porc, on obtient une coloration rouge-vineux de faible intensité.

Avec l'urine additionnée de rhubarbe, la coloration est rouge cuivreux ; si l'urine est additionnée de séné, la coloration est rosée ; si elle est additionnée de semen-contra, on obtient une teinte violacée.

Essai des soufres employés par les viticulteurs. — M. FONZES-DIACON (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de septembre 1908). — Les viticulteurs emploient, contre l'oïdium de la vigne, deux variétés de soufre : le *soufre sublimé* et le *soufre trituré*. Le premier est obtenu par la distillation du soufre brut, dont les vapeurs se condensent dans des chambres froides ; sur les points les plus chauds de ces chambres, le soufre sublimé fond et se prend en masse cristalline, qu'on appelle *le candi* et qu'on broye à la meule ; c'est le soufre trituré.

Le *soufre sublimé*, examiné au microscope, se présente sous forme de petites sphérules ou utricules et doit renfermer, s'il est pur, moins de 15 p. 100 de fragments à arêtes vives. Le *soufre trituré* est plus pâle et est formé de particules cristallines à contours non arrondis.

La valeur marchande de ces soufres dépend de leur finesse et de leur pureté.

SOUFRE SUBLIMÉ. — Pour vérifier la pureté du soufre sublimé,

on y dose l'humidité et SO^4H^2 , qui provient de l'oxydation du gaz sulfureux ; on détermine aussi le poids des cendres.

Pour doser l'humidité, on opère sur 5 gr. de soufre, qu'on dessèche dans une capsule de porcelaine ou de platine placée pendant 5 à 6 heures dans l'étuve à eau bouillante. La perte de poids, multipliée par 20, donne la proportion d'eau que contiennent 100 gr. de soufre sublimé ; il convient d'ajouter à ce nombre le double du poids de SO^4H^2 trouvé, parce que l'expérience montre que le soufre sublimé, même bien desséché, retient toujours cette proportion d'eau ; c'est l'humidité *indirecte*.

SO^4H^2 est dosé à l'aide d'une solution décimale de potasse ; on opère sur 5 gr. de soufre, qu'on mélange avec un peu d'alcool pour le rendre mouillable, puis on ajoute 50cc. environ d'eau chaude et 5 à 6 gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine, et l'on titre en versant la liqueur alcaline avec une burette graduée jusqu'à virage au rose persistant.

Les cendres sont déterminées en portant la capsule renfermant le soufre desséché au-dessus d'un bec Bunsen allumé en veilleuse ; il fond d'abord vers 441° , puis se volatilise en brûlant sans projection ; on porte le résidu au rouge ; après refroidissement dans le dessiccateur, on pèse la capsule tarée, dont l'augmentation de poids, multipliée par 20, donne les cendres de 100 gr. de soufre.

<i>Exemple</i> :	Acide sulfurique	0 gr. 25
	Humidité directe	0 — 30
	— indirecte	0 — 50
	Cendres.	1 —

$$\text{Degré de pureté} = 100 - (0,25 + 0,30 + 0,50 + 1) = 97,95 \text{ p. } 100.$$

SOUFRE TRITURÉ. — Le soufre trituré ne renferme pas d'acide sulfurique ; on n'y dose que l'humidité et les cendres, en suivant le mode opératoire employé pour le soufre sublimé.

Détermination de la finesse du soufre. — Les viticulteurs recherchent le soufre fin, qui engorge moins les appareils, qui se répand mieux en poussière et qu'on consomme en moins grande quantité.

Les soufres sublimés sont les plus fins, et leur finesse varie peu.

La finesse des soufres triturés varie avec la dimension de la maille du tamis employé ; on utilise, pour le tamisage, les mailles 90 et 110. Des soufres plus grossiers sont quelquefois substitués aux produits obtenus avec les tamis ci-dessus indiqués ; il est donc intéressant de déterminer la finesse des soufres triturés. Cette détermination est effectuée empiriquement à l'aide d'un appareil connu sous le nom de *tube Chancel*.

Ce tube est un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités, ayant un diamètre de 12 millimètres environ et une hauteur de

14 centimètres. Sa capacité, qui est de 25cc., est divisée en 100 parties égales, numérotés de haut en bas. Le mode opératoire consiste à peser 5 gr. de soufre, qu'on introduit dans le tube ; on remplit celui-ci d'éther à 66°, en donnant de légères secousses, grâce auxquelles l'éther gagne le fond du tube ; le niveau de l'éther étant à la division 100, on agite vigoureusement le tube, après quoi on l'abandonne au repos *pendant cinq minutes montre en main*.

On note alors la division à laquelle s'arrête le niveau du soufre, et l'on a son degré de finesse.

Un soufre sublimé de bonne qualité donne, au tube Chancel, une finesse de 52 à 56°, et quelquefois davantage.

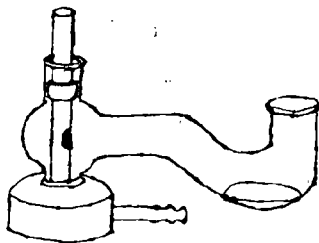
Un soufre trituré maille 90 marque 44° ; celui tamisé à la maille 110 marque 48°.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'acide borique dans les aliments.

— MM. C. MANNICH et H. PRIESS (*Chem. Zeit.*, 1908, p. 315).

— L'appareil que les auteurs emploient se compose d'un micro-brûleur sur lequel est enfilé un pulvérisateur de Beckmann, comme le montre la figure ; le pulvérisateur repose simplement sur le pied du brûleur, de sorte que le trou d'air de celui-ci se trouve à l'intérieur du pulvérisateur. L'espace entre le tube du brûleur et la paroi du pulvérisateur est rempli par un anneau en caoutchouc ou un bouchon percé. Une fermeture hermétique n'est pas nécessaire ni même recommandable, parce qu'il serait difficile d'enlever le pulvérisateur. Le principe de ce dispositif repose sur ce que l'air aspiré par le brûleur doit passer à travers le pulvérisateur en entraînant dans la flamme la vapeur qui s'y trouve.



Cet appareil offre une grande sensibilité pour la recherche de l'acide borique. Si l'on place, par exemple, dans le pulvérisateur une solution de 1/10 de milligr. d'acide borique dans 2cc. de SO₂H⁺ et si l'on allume le brûleur, la flamme, qui doit avoir 5 à 6 centim. de hauteur, est d'abord incolore. Si l'on introduit alors 4cc. d'alcool méthylique dans le pulvérisateur, et si l'on agite un peu, on voit la flamme grandir par suite de la vapeur

d'alcool entraînée et devenir fortement verte sur les bords, si on l'observe devant un fond sombre. La coloration dure au moins 20 secondes.

N. B.

Détermination de l'étain dans le fer blanc. — Laboratoire DETLEFSEN et MEYER, de Copenhague (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, p. 68). — Des méthodes publiées récemment par Lunge et Marmier (1895), Mastbaum (1897) et Angenot (1904), celle de Mastbaum est la seule qui permette d'opérer sur un poids suffisant; elle est, d'autre part, trop longue. K. Meyer a établi une nouvelle méthode qui n'exige pas plus de 20 minutes et qui permet d'employer un poids élevé de fer.

20 à 50 gr. de fer blanc, débarrassé des poussières et des matières grasses, sont découpés en morceaux de 50 centim. carrés, placés dans une grande capsule et recouverts d'eau; on chauffe à 80° environ, et l'on ajoute, en continuant à chauffer, 1 gr. de peroxyde de sodium par 20 gr. de fer mis en œuvre; lorsque l'effervescence a cessé, on ajoute encore 1 gr. de peroxyde de sodium; après cessation du dégagement gazeux, on cesse de chauffer, et l'on examine si la totalité de l'étain est dissoute; si la dissolution n'est pas complète, on ajoute encore un peu de peroxyde de sodium, et l'on fait bouillir pendant un instant en agitant; on lave à l'eau, puis à l'alcool; on sèche et l'on pèse. Il est indispensable d'atteindre réellement l'ébullition pour être certain de dissoudre tout l'étain.

Dans cette méthode, on dissout également le plomb existant avec l'étain et on le dose aussi, mais habituellement on ne doit déterminer que la quantité totale de couverte.

Si l'on veut connaître la teneur réelle en étain, on le dose par la méthode Löwenthal dans la solution séparée du fer; dans ce cas, la dissolution doit se faire dans une fiole, afin d'éviter les pertes par projections.

Lorsque l'ébullition n'est pas prolongée trop longtemps, on ne dissout que des traces de fer; on n'a trouvé qu'une surcharge de 0,009 p. 100 sur le dosage de l'étain.

La méthode est également applicable à l'essai des tôles plombées ou galvanisées.

E. S.

Dosage rapide du chlorure mercurique. — M. LIVESIDGE (*The Analyst*, 1908, p. 217). — Pour le dosage du sublimé en solution aqueuse, l'auteur se base sur la solubilité du biiodure de mercure dans l'éther et sur son insolubilité à peu près complète dans l'eau.

Voici comment il conseille d'opérer: on prend, par exemple, 25 cc. de la solution à analyser; on ajoute goutte à goutte une solution d'iodure de potassium à 5 p. 100, en évitant d'en mettre

un excès ; on verse ensuite quelques gouttes d'acide phosphorique ($D = 1,75$), afin de réduire au minimum l'action dissolvante de l'iodure de potassium sur le biiodure de mercure précipité ; on ajoute 50 cc. d'éther ; on agite dans une boule à décantation munie d'un robinet ; on laisse reposer ; on décante ; on agite de nouveau, à trois reprises différentes, avec une nouvelle quantité d'éther, et l'on décante chaque fois comme précédemment ; on réunit les liqueurs éthérées, qu'on lave avec un peu d'eau ; après décantation, on distille l'éther, et l'on dessèche à l'étuve, à l'aide d'un courant d'air, le résidu de biiodure de mercure. Le poids du biiodure, multiplié par 0,597, donne le poids de sublimé que contenaient les 25 cc. de solution.

Recherche de l'aniline. — M. le Dr J. PESET (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 37). — On a publié de nombreux travaux sur les réactions colorées qui se produisent par l'action de matières oxydantes sur l'aniline. L'auteur a étudié aussi les différentes réactions que donne l'aniline avec les substances oxydantes, notamment avec le permanganate de potasse, le peroxyde de sodium et le peroxyde de baryum ; il a opéré surtout en présence d' AzO^2H et non d' HCl ou de SO^4H^2 .

Si l'on prend dans un tube à essai deux gouttes d'aniline, qu'on additionne de 0 cc. 50 environ d' AzO^2H concentré ($D = 1,4$) et de 0 gr. 20 environ de chlorate de potasse, il se produit aussitôt une forte coloration bleue ; au bout de 5 à 10 secondes, on remarque un fort dégagement gazeux, et le liquide se colore fortement en rouge-jaunâtre ; pendant le dégagement gazeux, on observe une odeur de benzaldéhyde et quelques instants après une forte odeur de phénol. Si l'on fait passer le gaz qui se dégage dans quelques cc. d'eau qui se trouve dans un tube à essais, on peut rechercher l'acide cyanhydrique dans cette eau par transformation en bleu de Prusse. Une partie de la solution rouge-jaunâtre, additionnée d'eau, donne un précipité jaune, insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole, presque insoluble dans le chloroforme, mais soluble avec coloration rouge dans l'alcool amylique ; ce précipité se dissout également dans les acides. Si l'on ajoute, à une partie de la solution rouge-jaunâtre, de l'ammoniac ou une lessive alcaline, il se produit une coloration brun-café caractéristique, qui passe dans l'alcool amylique, mais non dans la benzine, l'éther de pétrole et le chloroforme. Si la liqueur est très diluée, on doit chauffer légèrement pour développer la coloration. La solution donne un spectre d'absorption qui présente une partie des radiations rouges, tandis que la moitié gauche du spectre est en général plus sombre. La solution rouge dans l'alcool amylique présente un spectre d'absorption dans lequel la moitié droite tout entière est dans l'ombre. La solution

brun-café dans l'alcool amylique produit l'extinction de la partie droite du spectre jusqu'au bleu.

Une goutte d'aniline donne, avec environ 0 cc. 50 d' AzO^3H concentré et environ 0 gr. 20 d'hypochlorite de soude, une forte coloration bleue, qui brunit au bout de quelque temps et qui devient finalement brun-rougeâtre ; en même temps il se dégage une odeur de phénol.

Deux gouttes d'aniline, avec environ 0 cc. 50 d' AzO^3H concentré et environ 0 gr. 20 de nitrite de soude, donnent une forte coloration bleue, qui brunit et finalement prend la teinte du vin de Malaga. Par chauffage, la couleur devient rouge, et le liquide se trouble.

Une goutte d'aniline, avec environ 0 cc. 50 d' AzO^3H et environ 0 gr. 20 de bioxyde de plomb, donne une coloration verte, qui devient bleue, puis rouge par chauffage.

Si l'on additionne une goutte d'aniline d'environ 0 cc. 50 d' AzO^3H et 0 gr. 20 de bioxyde de manganèse, on obtient une coloration jaune-verdâtre, qui se change en vert intense, puis en brun-vert, en bleu et finalement en rouge.

Une goutte d'aniline, additionnée de 0 cc. 50 d' AzO^3H et d'un petit grain de bichromate de potasse, donne une coloration rouge intense, qui vire au brun foncé, puis au vert-jaunâtre et ensuite au bleu ; on observe alors un fort dégagement gazeux, et le liquide devient rouge.

Si à une goutte d'aniline on ajoute environ 0 cc. 50 d' AzO^3H et environ 0 gr. 20 de permanganate de potasse, il se produit une coloration rouge, qui vire graduellement au vert et au noir et qui devient ensuite verte et bleue.

Une goutte d'aniline, traitée par environ 1 cc. d'une solution d'acide acétique à 10 p. 100 et 0 gr. 20 de peroxyde de sodium, ne donne aucune réaction sensible, mais, par l'ébullition, il se produit une forte coloration jaune-citron.

Si l'on emploie, au lieu de peroxyde de sodium, du peroxyde de baryum, il se produit une coloration rouge-jaunâtre. Ces deux couleurs se dissolvent dans l'alcool amylique. Cette réaction colorée est encore nette avec 1 cc. d'une solution d'aniline à 1 pour 1600.

N. B.

Dosage de l'iode dans l'iodothymol. — M. CORNBOEUF (*Zeits. des allg. österr. Apotheker Vereines*, 1908, p. 386). — L'auteur propose le procédé suivant pour doser l'iode dans l'aristol ou iodothymol : on mélange 0 gr. 50 d'iodothymol avec 3 gr. de carbonate de soude desséché, et l'on chauffe jusqu'à fusion ; on reprend par l'eau, et l'on dose l'iode à l'état d'iodure d'argent.

Les parties non saponifiables du beurre de coco ; leur présence dans le beurre additionné de beurre de coco. — MM. MATTHES et ACKERMANN (*Berichte deuts. Gesellschaft*, 1908, p. 2000).

— On a constaté que beaucoup de graisses végétales renferment une partie non saponifiable, qui n'est pas de la phytostérine et qui est une cholestérine autre que la phytostérine ; on était jusqu'ici d'accord à reconnaître que la partie non saponifiable du beurre de coco était exclusivement constituée par la phytostérine ; MM. Matthes et Ackermann ont eu l'idée de vérifier le fait, et ils ont remarqué que le beurre de coco, lui aussi, contient, à côté de la phytostérine, une autre cholestérine possédant les mêmes réactions colorées, mais pouvant fixer 4 atomes de brome pour former un tétrabromure d'acétate peu soluble, tandis que la phytostérine donne un dibromure d'acétate. Le beurre de vache contenant de la cholestérine ordinaire, laquelle n'est pas susceptible de former un tétrabromure, on comprend que, si l'on parvient à caractériser la présence de la nouvelle cholestérine dans un beurre, on soit autorisé à conclure à sa falsification par une graisse végétale, le beurre de coco par exemple.

Voici comment les auteurs opèrent pour isoler la nouvelle cholestérine : ils saponifient 1 kilo de beurre de coco par la potasse alcoolique, et ils épuisent le résidu par l'éther ; après une nouvelle saponification, ils obtiennent 1 gr. 25 de phytostérine brute et 0 gr. 25 d'un corps qui reste liquide ; la phytostérine brute fond à 135-140° ; après acétylation, il font agir le brome sur le mélange ; il se sépare des lamelles fusibles vers 180-183°, dont la composition répond à la formule $C^{23}H^{36}Br^4O$; c'est donc le tétrabromure de l'acétate de la nouvelle cholestérine. Si l'on concentre le liquide filtré, on obtient des cristaux de dibromure fusibles à 132-135° ; c'est le dibromure d'acétate de phytostérine ordinaire.

Recherche du sucre dans l'urine à l'aide de l'acide o-nitrophénylpropionique. — M. WEITBRECHT (*Apotheker Zeit.*, 1908, p. 981). — L'auteur prépare le réactif employé en dissolvant à froid et au mortier 5 gr. d'acide o-nitrophénylpropionique dans 8 cc. de lessive de soude à 10 p.100, en ayant soin d'ajouter alternativement 1 ou 2 cc. de lessive de soude et autant d'eau ; après dissolution, on complète un litre.

Pour rechercher le sucre dans l'urine, on prend 5 cc. de réactif, qu'on additionne de 1/2 à 1 cc. d'urine ; on fait bouillir pendant une demi-minute (s'il y a peu de sucre, on prolonge l'ébullition pendant 2 ou 3 minutes).

Si l'urine contient du sucre, il se produit de l'indigo, qui précipite ; avec l'urine non sucrée, on n'observe rien de semblable.

L'auteur prétend que ce procédé de recherche du sucre est,

sinon supérieur, du moins égal à celui de Fehling ou de Nylander. Il offre l'avantage d'être utilisable en présence de l'albumine ou du sang.

Le réactif à la résorcine chlorhydrique ne caractérise pas certainement le lévulose. — M. PIERAERTS (*Annales de pharmacie de Louvain*, mars 1909, p. 115). — Quelques chimistes considèrent le réactif à la résorcine chlorhydrique comme caractérisant sûrement le lévulose ou ses dérivés, si l'on opère au bain-marie à une température ne dépassant pas 70 degrés.

L'auteur a vérifié l'exactitude de cette affirmation ; il s'est servi de plusieurs réactifs à base de résorcine, et il a opéré sur le dextrose pur et exempt de lévulose, sur le dextrose contenant 10, 5, 4, 3, 2 et 1 p. 100 de lévulose, et sur le dextrose contenant 10 p. 100 de raffinose.

Tous les essais ont été faits dans les mêmes conditions et de manière que la température du bain-marie fût uniforme dans tous ses points.

Quels qu'aient été la durée du chauffage et le réactif résorcinique employé, la teinte a été la même pour le mélange de 98 p. 100 de dextrose et 2 p. 100 de lévulose.

La teinte a été également identique pour le dextrose pur et pour le mélange de 95 p. 100 de dextrose avec 5 p. 100 de saccharose, ainsi que pour le mélange de 90 p. 100 dextrose avec 10 p. 100 de raffinose.

Les réactifs résorciniques ne constituent donc pas un moyen certain de caractériser l'absence ou la présence du lévulose ou de ses dérivés.

Essai de l'huile camphrée. — M. RICHARDSON (*Pharmaceutical Journal*, 1909, p. 3). — L'auteur a eu l'occasion d'examiner une huile camphrée dépourvue d'action sur la lumière polarisée ; cette huile avait donc été préparée avec le camphre artificiel.

Il peut être intéressant de rechercher, dans l'huile camphrée, l'essence de térébenthine et l'huile de camphre ; pour cela, on introduit une quantité quelconque d'huile camphrée dans un ballon relié à un appareil de condensation ; on chauffe à 200° ; on fait arriver dans l'huile un courant de CO², qui entraîne le camphre, l'essence de térébenthine et l'huile de camphre ; ces produits se condensent ; on les pèse ; on cherche alors la déviation polarimétrique et l'indice de réfraction du mélange ; on ajoute SO³H² concentré au mélange ; les huiles essentielles sont polymérisées ; les camphres ne sont pas altérés et se séparent des produits polymérisés ; on les pèse ; la différence de poids entre la

pesée des produits avant polymérisation et le poids des camphres donnent la quantité d'huiles essentielles; un examen polarimétrique final du mélange de camphre permet de déduire les proportions relatives de camphre naturel et de camphre artificiel; cet examen, rapproché de celui fait sur le mélange des huiles et du camphre permet d'établir la quantité d'essence de térébenthine existant dans le mélange.

Essence de citron — M. E.-J. PARRY (*Chemist and Druggist*, 1909, p. 121). — Depuis le désastre de Messine, on trouve dans le commerce beaucoup d'essence de citron falsifiée. Pétrole, huile de ricin, essence de térébenthine et terpènes sont les produits employés pour la falsification.

Cinq échantillons renfermant du pétrole ont donné à l'analyse :

Densité, de 0,866 à 0,867

Rotation, de + 30° à + 41°.

Indice de réfraction, de 1,4765 à 1,4780.

Citral, de 1,5 à 2 p.100.

Résidu non volatil, de 30 à 51 p.100

Ce résidu non volatil avait une densité de 0,878 et un indice de réfraction de 1,4825. Il est insaponifiable et optiquement inactif.

Quatre échantillons contenant de l'huile de ricin avaient comme constantes :

Densité, de 0,869 à 0,872.

Rotation, de + 49° à + 52°.

Indice de réfraction, de 1,4760 à 1,4775.

Citral, de 2,3 à 2,6 p.100.

Résidu non volatil, de 9 à 12 p.100.

L'huile de ricin a été identifiée par son poids spécifique (0,960), par son indice de réfraction (1,4800), par son indice de saponification (185), par son indice d'iode (80); le résidu n'est pas miscible à l'éther de pétrole.

Les six échantillons falsifiés avec l'essence de térébenthine avaient une rotation de + 40° à + 50°, les premières portions de la distillation ayant à peine + 15°. Il n'y avait pas de résidu anormal, mais les premières parties distillées avaient les caractères de la térébenthine.

Les essences additionnées de terpènes avaient une densité de 0,852 à 0,857 et une rotation de + 62° à + 64°; elles contenaient de 1,5 à 2 p.100 de citral. Il n'est pas douteux que les essences de citron doivent être en ce moment soigneusement examinées.

A. D.

Dosage de l'acide urique dans l'urine. — M. FER-
RUCCIO SICURANI (*Arch. de pharmac. sperim.*, 1909, p. 55). —

Ce dosage est basé sur la transformation de l'urate d'ammoniaque en urate de potasse par l'action de la potasse à chaud.

Dans 150 cc. d'urine, chauffée à 45°, on ajoute 5 gr. de chlorure d'ammonium ; après une heure et demie de repos, on filtre ; le précipité d'urate d'ammonium est lavé sur filtre avec l'alcool à 96°, jusqu'à départ des dernières traces de chlorure, et traité par 50 cc. de solution N/10 de potasse bouillante ; le filtre est lavé à l'eau jusqu'à cessation de réaction alcaline ; le liquide est soumis à l'ébullition jusqu'à départ complet de l'ammoniaque, et la potasse non saturée est titrée avec SO^4H^2 N/10. Le nombre de cc. de potasse absorbé, multiplié par 0,056, donne la quantité d'acide urique par litre d'urine.

A. D.

Gomme adragante falsifiée. — W. L. SCOVILLE (*Druggist Circular*, 1909, p. 116). — Le produit le plus fréquemment employé pour cette falsification est la gomme de l'Inde, qu'on reconnaît par le procédé suivant : on agite 2 gr. de gomme avec 100 cc. d'eau froide jusqu'à formation de mucilage (si la gomme est en poudre, on la mouille avec 3 cc. d'alcool) ; on ajoute 2 gr. de borax pulvérisé ; on agite jusqu'à dissolution, et on laisse reposer jusqu'au lendemain. Avec la gomme pure, le mucilage ne change ni de consistance ni d'apparence, sauf un léger brunissement, tandis qu'avec la gomme de l'Inde le mucilage perd sa transparence et devient filant. Une petite quantité, manipulée entre le pouce et l'index, donne des fils de 8 à 15 millimètres environ de longueur.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par POST et NEUMANN. 2^e édition française, traduite sur la 3^e édition allemande par L. Gautier. T. I, 3^e fascicule. 1 vol. de 300 pages. (Librairie scientifique Hermann, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 8 fr. 50. — Ce fascicule comprend l'étude des métaux suivants : fer, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, nickel, cobalt, étain, bismuth, antimoine, arsenic, mercure, aluminium, platine, chrome, tungstène, uranium, vanadium, molybdène.

Le chapitre consacré au fer a été traité par M. Ledebur et celui des métaux autres que le fer par M. Neumann.

Nous n'avons pas besoin de faire l'éloge de cet excellent ouvrage, dont tous nos lecteurs ont pu apprécier les trois fascicules précédemment publiés.

La chimie industrielle moderne, par F. BELTZER, ingénieur chimiste, ancien directeur d'usine. T. I, Métalloïdes. 1 vol. de 712 pages. (Société d'éditions techniques, 16, rue du Pont-Neuf, Paris). Prix : 20 francs. — Les progrès incessants accomplis dans le domaine de la chimie industrielle et l'évolution économique des pays civilisés ont changé la face technique et commerciale de l'industrie des produits chimiques. Aussi l'auteur a-t-il pensé qu'il était utile d'adopter comme classification celle des éléments, tout en ménageant la connexité de quelques industries inséparables au point de vue économique.

Le traité de M. Beltzer s'adresse aux industriels, chefs d'usines, directeurs, chimistes, contremaitres, élèves des Ecoles industrielles, etc., qui désirent se tenir au courant des derniers perfectionnements réalisés dans ce domaine. Il contient de nombreux devis d'installation de fabrications diverses, ainsi que des prix de revient qui fourniront des exemples types auxquels le lecteur pourra se reporter pour les cas particuliers qu'il aura à établir. Les documents personnels que l'auteur a recueillis dans sa carrière industrielle, ainsi que les documents bibliographiques puisés à des sources pratiques certaines, sont un sûr garant de la valeur de l'ouvrage. Un index bibliographique particulier, se rapportant à chaque chapitre, est donné à la fin des chapitres respectifs, et un index bibliographique général se trouve à la fin du volume.

Dans le cours de l'ouvrage, l'auteur a signalé également divers appareils modernes perfectionnés, sur lesquels il n'a pas manqué d'attirer l'attention en montrant leur emploi avantageux.

Manuel de laboratoire pour le chimiste-métallurgiste de l'industrie du fer, par MM. ORTHEY et Ad. JOUYE, 1 vol. de 62 pages. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saint-Pères, Paris). Prix : 3 fr. 50. Ce livre a pour objet de donner une description aussi brève que possible, tout en étant complète, des méthodes d'analyse appliquées dans les laboratoires métallurgiques, non seulement des analyses des minerais de fer et des scories, mais aussi des analyses des fondants, des combustibles, des produits réfractaires et des gaz.

Les auteurs ont choisi de préférence les méthodes permettant de déterminer la constitution de ces différentes matières dans le temps le plus court possible, tout en donnant des résultats d'une grande rigueur.

Il va sans dire que seules les méthodes qui ont reçu la sanction de la pratique depuis de nombreuses années sont indiquées dans cet ouvrage.

Les méthodes qui ne servent qu'à contrôler la marche de l'usine et qui, par conséquent, ne demandent pas un haut degré d'exactitude, ressortent naturellement des procédés spéciaux.

On ne s'occupe pas des analyses effectuées sur de grandes masses, qui dépendent d'installations particulières et de l'exactitude demandée, mais les méthodes étudiées dans le présent manuel sont toutes d'usage rationnel et sont le plus souvent du mode gravimétrique.

Les auteurs ont renoncé à faire une description détaillée des opérations que tout chimiste est supposé connaître.

Il en est de même pour ce qui concerne les analyses qualitatives

des échantillons, dont la composition est approximativement connue.

Les substances plutôt rares, comme : arsenic, antimoine, étain, plomb, chrome, vanadium, titane, baryte, etc., sont presque toujours aussi vite déterminées quantitativement que qualitativement, aussi les auteurs ne s'occupent-ils que de la détermination quantitative.

Ce manuel est le premier d'une série dans lesquels seront traitées les diverses industries chimiques.

Les succédanés de la soie, les soies artificielles, par CHAPLET et ROUSSET. 1 vol. de 163 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. 50. — La production des soies artificielles a pris une grande extension ; elle atteint déjà 1/10 de la production mondiale de la soie naturelle, et il est permis de prévoir que la consommation des soies artificielles ira en croissant au fur et à mesure que les perfectionnements de l'industrie permettront de faire des textiles plus solides que les textiles naturels.

Les auteurs ont consacré un premier chapitre à la soie naturelle, qu'il est utile de connaître pour la comparer ensuite à ses rivales.

Ils étudient ensuite les matières premières de la fabrication des soies artificielles, notamment les celluloses et leurs dérivés.

Le procédé de Chardonnet et ses perfectionnements font l'objet des chapitres suivants.

Vient ensuite l'étude d'un certain nombre de procédés brevetés ayant pour objet la fabrication de soies de collodions divers, dans lesquels le pyroxyle est dissous dans l'acétone ou dans des dissolvants divers, puis les procédés ayant pour base la dissolution de la cellulose dans le réactif cupro-ammoniacal.

L'auteur consacre les chapitres suivants aux soies de viscose, aux soies d'origine animale (gélatine, etc.) et à des procédés divers.

Un chapitre est ensuite consacré aux appareils divers utilisés dans ces industries.

Vient enfin l'étude des propriétés des fibres, leur emploi et l'importance des industries qui les produisent.

Cet aide-mémoire est donc un très intéressant résumé de la fabrication des succédanés de la soie.

Les succédanés de la soie. Le mercerisage et les machines à merceriser, par CHAPLET (J.), ancien directeur d'usine, et ROUSSET (H.), ingénieur-chimiste. 1 vol. de 156 pages, avec 24 figures. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Comme l'exposent les auteurs dans la préface de leur ouvrage, quoique l'industrie du mercerisage soit des plus importantes, elle est relativement peu connue. Le fait provient de ce que les usines en sont presque toujours annexes de filatures ou de teintureries, et que les fils mercerisés imitent si bien la soie qu'on les vend, non sous le nom de coton, mais comme *simili* ou même soie naturelle. Aussi n'existait-il, en français, aucun ouvrage sur le mercerisage.

Les auteurs ont été bien inspirés en publiant un exposé complet de tout ce qui concerne cette industrie. Après une étude des propriétés de la cellulose et de l'action mercerisante des solutions alcalines causti-

ques, ils exposent l'histoire de sa découverte et de son industrialisation grâce aux efforts successifs de Mercer et de ses continuateurs.

Les procédés de préparation des cotons, en vue du mercerisage, font l'objet d'un chapitre suivi de l'étude des nombreux systèmes de machines à merceriser ; c'est, en effet, aux perfectionnements des métiers spéciaux que sont dus la plupart des progrès récemment réalisés : production intensive, régularité du travail, économie de soude caustique.

Les chapitres suivants sont consacrés aux traitements ultérieurs des fils mercerisés : rinçage, séchage, blanchiment et teinture ; au mercerisage des cotons en pièces ; à la description de l'installation et de l'organisation d'une usine type de mercerisage. Le tout se termine par une bibliographie des principaux travaux originaux et brevets publiés sur la question.

Détermination des roches, par L. M. GRANDERYE, docteur de l'Université, ingénieur-chimiste, ancien préparateur de l'Université de Nancy. 1 vol. de 172 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Après avoir donné un aperçu rapide, mais nécessaire, des théories actuelles sur la formation des roches endogènes et exogènes, l'auteur passe en revue les minéraux principaux entrant dans la composition des roches, et il décrit les propriétés physiques et organoleptiques pouvant servir à leur détermination dans un agrégat pierreux.

Avant de passer à l'examen proprement dit des roches, il étudie les formes sous lesquelles elles se présentent, leur structure et leurs caractères extérieurs nettement accusés ; puis il passe à leurs propriétés physiques et chimiques, d'après lesquelles les roches sont classées.

La deuxième partie est consacrée à l'examen optique des roches : à l'œil nu, à la loupe, au microscope, en lumière polarisée ou non, avec la préparation des plaques minces, et toutes indications et remarques sur l'usage de ces moyens d'investigation.

Plus loin se trouvent décrits les procédés mécaniques de séparation, qui sont du plus grand secours dans la détermination des roches, et les procédés chimiques et microchimiques avec la marche à suivre dans les différents cas.

Enfin, un lexique détaillé de 250 espèces lithologiques, environ, suivi d'une bibliographie, termine l'ouvrage.

Alfa et papier d'alfa, par H. DE MONTESSUS DE BALLORE, ingénieur civil. 1 vol. de 74 pages, avec 32 fig., une carte hors texte et planches photomicrographiques. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, 19^e). Prix : 4 fr. 50. — L'alfa, qui pousse à profusion dans le nord de l'Afrique, est utilisé depuis longtemps pour la confection d'objets de vannerie, cordes, nattes, etc. (*sparterie*). Mais, depuis 50 ans, le commerce des feuilles de cette herbacée s'est considérablement développé depuis qu'on l'utilise pour la fabrication du papier. Cette plante méritait donc d'avoir sa monographie.

M. de Montessus examine d'abord les caractères botaniques de l'alfa, les régions de l'Algérie et de la Tunisie où il est cultivé, la culture, la récolte et le commerce de cette plante. Il étudie ensuite, dans tous ses détails, la fabrication industrielle de la pâte d'alfa et son utilisation dans l'industrie du papier. Les machines les plus récentes et les procédés les plus perfectionnés y sont décrits minutieusement. Le livre se termine par des considérations générales sur une usine d'alfa, le prix de revient du papier d'alfa, etc.

Tiré sur papier d'alfa, cet ouvrage se recommande par une grande abondance de faits nouveaux et par son côté pratique.

Le passé, le présent et l'avenir de l'éclairage, par Em. GUARINI, professeur à l'École des arts et métiers de Lima. 1 vol. de 44 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, vi^e). Prix : 2 francs. — M. E. Guarini, après un historique rapide de l'éclairage depuis les temps les plus anciens, compare les divers systèmes d'éclairage actuels : au pétrole, au gaz, à l'acétylène, au magnésium, à l'électricité (incandescence et arc), etc. Il décrit les appareils les plus récents et examine leur rendement et leurs diverses applications. L'auteur étudie aussi l'éclairage électrique employé à faire les bleus, le ventilateur lustre triade, la lampe à arc en vase clos, l'éclairage électrique des trains, etc. Envisageant ensuite l'avenir, M. Guarini parle de la lumière froide et décrit les nouvelles lampes à vapeur de mercure.

Ce travail donne un aperçu complet de la question de l'éclairage et vulgarise des notions nouvelles encore peu connues du public.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret délimitant la région ayant droit à l'usage exclusif de la dénomination de Cognac. — Par décret du 1^{er} mai 1909, les appellations *Cognac*, *eau-de-vie de Cognac*, *eau-de-vie des Charentes*, sont exclusivement réservées aux eaux-de-vie provenant uniquement des vins récoltés et distillés sur les territoires ci-après délimités :

DÉPARTEMENT DE LA CHARENTE-INFÉRIEURE.

Arrondissements de Rochefort, de Marennes, de Saintes, de Saint-Jean-d'Angély et de Jonzac : toutes les communes.

Arrondissement de La Rochelle : toutes les communes des cantons d'Ars, de la Jarrie, de la Rochelle-Est, de la Rochelle-Ouest et de Saint-Martin ; les communes d'Angliers, Benon, Courçon, Gramchaban, Ferrières, le Gué-d'Alleré, la Laigne, Nuailé, Saint-Cyr-du-Doret, Saint-Jean-de-Liversay, Saint-Martin-de-Villeneuve et Saint-Sauveur-de-Nuailé, du canton de Courçon ; les communes de Longèves, Saint-Ouen et Villedoux, du canton de Marrans.

DÉPARTEMENT DE LA CHARENTE.

Arrondissement d'Angoulême : toutes les communes des deux cantons d'Angoulême, des cantons de Blanzac, de Hiersac, de Rouillac, de Saint-Amand-de-Boixe, de Villebois-la-Valette; les communes d'Agris, Brie, Bunzac, Chazelles, Cöulgens, Jauldes, Pranzac, Rancogne, Rivières, la Rochette et Saint-Projet-Saint-Constant, du canton de La Rochefoucauld; les communes de Charras, Feuillade, Grassac, Mainzac, Marthon, Saint-Germain et Souffrignac, du canton de Montbron.

Arrondissements de Cognac et de Barbezieux : toutes les communes.

Arrondissement de Ruffec : toutes les communes du canton d'Aigre; les communes de Villegatz et de Verteuil, du canton de Ruffec; les communes d'Aunac, Bayers, Celettes, Chenon, Fontclaireau, Fontenille, Juillé, Lichères, Lonnes, Mansle, Mouton, Moutonneau, Puyréaux, Saint-Amand-de-Bonnieure, Saint-Angeau, Saint-Ciers-Sainte-Colombe, Saint-Front, Saint-Groux, Valence et Villongnon, du canton de Mansle; les communes de Brettes, Courcôme, Longré, Raix, Souvigné, Tuzieux et Villefagnan, du canton de Villefagnan.

DÉPARTEMENT DE LA DORDOGNE.

Arrondissement de Ribérac : les communes de Chenaud, Parcou, Puymanjou, La Roche-Chalais, Saint-Aulaye et Saint-Michel-de-Rivière, du canton de Ribérac.

DÉPARTEMENT DES DEUX-SÈVRES.

Arrondissement de Niort : les communes du Bourdet, de Prin-Deyrançon, Petit-Breuil-Deyrançon, Mauze-le-Mignon, Prieaires, La Roché-nard et Usseau, du canton de Mauze; les communes de Beauvoir-sur-Niort, Belleville, La Charrière, Le Cormenier, La Foye-Montjault, Granzay, Gript, Prissé, La Revétizon, Saint-Etienne-Ja-Cigogne, Saint-Martin-d'Augé et Thorigny, du canton de Beauvoir-sur-Niort.

Arrondissement de Melle : la commune du Vert, du canton de Brioux-sur-Boutonne.

Arrêté nommant des experts du service de la répression des fraudes — Par arrêté du 7 mai 1909, M. le ministre de l'Agriculture a désigné comme experts du service de la répression des fraudes :

LABORATOIRE D'ARRAS. — MM. Blondeau, président du Syndicat de la boucherie, à Arras; Dallongeville, président du Syndicat de la boulangerie, à Arras; Doutremépuich (E.), brasseur, à Arras; Dreux, épiciier en gros, à Arras; Garex, ancien boucher, conseiller municipal, à Arras; Godard, ancien négociant en vins, à Arras; Michonneau, fabricant d'huiles, à Arras.

LABORATOIRE DE BAYONNE. — MM. Behoteguy, denrées coloniales, à Bayonne; Dunaud, produits de la charcuterie, à Bayonne; Gentinne, farines et pains, à Bayonne; Russac (Th.), vins et liqueurs, villa Gochoki, à Biarritz.

LABORATOIRE DE BESANÇON. — MM. Frémot, charcutier, à Besançon; Guiteaux, ancien président du Syndicat des limonadiers, à Besançon; Siffert, hôtelier, à Besançon.

LABORATOIRE DE BLOIS. — MM. Alleaume, ancien négociant en vins, à Blois ; Bonnigal, négociant en vins, à Blois ; Boudin, distillateur, à Blois ; Bourgeois, négociant en vins, à Blois ; Bonnet, fabricant d'huile, à Ouzain ; Chenu-Deniau, propriétaire viticulteur, à Saint-Claude ; Damier, fabricant de vinaigre, à Blois ; Fournier, ancien épiciier, à Blois ; Gaucher, ancien pâtissier, à Blois ; Guimier, représentant, à Blois ; Hervier (Camille), ancien pâtissier, à Blois ; Kutter, ancien représentant, à Blois ; Launay, ancien charcutier, à Blois ; Mestivier, ancien épiciier, à Blois ; Pou, ancien charcutier, à Blois ; Violeau, distillateur, à Blois.

LABORATOIRE DE BREST. — MM. Burle, négociant en vins, à Brest ; Comenge, négociant en vins, à Brest ; Demillier, président du Syndicat des négociants en vins de Brest ; Grall, ancien pharmacien, secrétaire de la Commission sanitaire de Brest ; Masse, négociant, ancien membre de la Chambre de commerce ; Pochard, pharmacien, à Brest.

LABORATOIRE DE CAEN. — MM. Auger, minotier, à Caen ; Bosnières, négociant distillateur, à Caen ; Boudin, négociant distillateur, à Lisieux ; Bures, négociant, à Caen, membre de la Chambre de commerce de Caen ; Canu, négociant, à Vire, membre de la Chambre de commerce de Vire ; Desaunais, épiciier en gros, à Caen ; Dumont, épiciier en gros, à Caen ; Floquet fils, négociant, à Pont-Lévêque ; Joveune, boulanger, à Caen ; Jus, charcutier, à Caen ; Lecocq, négociant, à Caen ; Lepersonnier, négociant, à Tilly-sur-Seulles ; Marc, épiciier, à Caen ; Marie, négociant, à Caen ; Mollier, confiseur, à Caen ; Pain, négociant, à Caen.

LABORATOIRE DE CHARTRES. — MM. Bertauts, du Syndicat des vins en gros, à Chartres ; Boucher, ancien négociant et membre du Syndicat des débitants ; Ferron, du Syndicat des vins en gros ; Hornung, brasseur ; Renard père, ancien négociant en vins ; Voisin, ancien charcutier, du Syndicat de la charcuterie, à Chartres ; Levassor, négociant en cafés, à Chartres.

LABORATOIRE DE CHATEAUXROUX. — MM. Brossard, père et fils, brasseurs, à Châteauroux ; Brossard, père, charcutier, à Châteauroux ; Deliquet, négociant en gros, à Châteauroux ; Destouches, distillateur, à Châteauroux ; Godey, négociant en vins, à Châteauroux ; Lenseigne, négociant en vins, à Châteauroux ; Léon (Louis), à Châteauroux ; Philippeau, négociant en gros, à Châteauroux ; Remondin, pâtissier, à Châteauroux.

LABORATOIRE DE CLERMONT-FERRAND. — MM. Balzat, négociant en épicerie, à Clermont-Ferrand ; Godillon, charcutier, à Clermont-Ferrand ; Liesse, président du Syndicat de la charcuterie, à Clermont-Ferrand ; Marron, président du Syndicat des marchands de vins en gros de Clermont-Ferrand ; Martin, distillateur, à Clermont-Ferrand ; Meurs, maître d'hôtel, à Clermont-Ferrand ; Toucheboeuf, maître d'hôtel, à Clermont-Ferrand.

LABORATOIRE DE BEAUNE. — MM. Barbier, pâtissier, à Beaune ; Blandot, secrétaire du Comité d'agriculture et de viticulture, à Beaune ; Bouilly, fabricant de moutarde, à Meursault ; Bouley, fabricant d'huile, à Beaune ; Bouzereau, courtier en grains, à Beaune ; Bugnot, président du Syndicat des charcutiers de Beaune ; Charton, président honoraire du Syndicat du commerce en gros des vins et spiritueux de Beaune ;

Girard (Arthur), distillateur, maire de Savigny-les-Beaune ; Giraud, distillateur, maire de Meursault ; Jeanniard-Commerçon, négociant en vins, à Nuits-Saint-Georges ; Maldant, président honoraire de la Société vigneronne de l'arrondissement de Beaune, à Savigny-les-Beaune ; Michel, président honoraire du Syndicat des cafetiers de Beaune ; Saverot, épicier en gros, à Beaune.

LABORATOIRE DE DIJON. — MM. Bernard, vinaigrier, à Dijon ; Bougeault, épicier, à Dijon ; Comparot, propriétaire du café Bossuet, à Dijon ; Corduan, président du Syndicat des négociants en vins et spiritueux de la Côte d'Or, à Dijon ; Dey, président du Syndicat des charcutiers, à Dijon ; Dumont, fabricant de moutarde, à Dijon ; Fagot, épicier, à Dijon ; Goldite, épicier, à Dijon ; Grivelet, commissionnaire en vins, à Vosne-Romanée ; Jacquier, fabricant d'huiles, à Dijon ; Lamarche, commissionnaire en vins, à Vosne Romanée ; Regnier (Lucien), distillateur, à Dijon ; Savot, président du Syndicat viticole de la côte dijonnaise ; Sarrazin, négociant, secrétaire du Syndicat des négociants en vins et spiritueux de la Côte-d'Or, à Dijon ; Tainturier, brasseur, à Dijon ; Troubat (Louis), minotier, à Plombières-les-Dijon.

LABORATOIRE DE LYON. — MM. Allard, charcutier, à Lyon ; Arnaud, cafetier ; Berger, coquetier ; Bijon, charcutier ; Bonnet, coquetier ; Brunier, marchand de liqueurs ; Christin, épicier ; Cure, charcutier ; Curtat, marchand de vins en gros ; David, charcutier ; Deville, ancien négociant en denrées coloniales ; Faucher, laitier ; Gauthier, négociant en huiles ; Hérier, marchand de vins en gros, Jacquemond, marchand de vins en gros ; Lamure, charcutier ; Peyret (J.), marchand de liqueurs en gros ; Poisard, marchand de vins en gros ; Rostaing, épicier-droguiste ; Sarrazin, épicier ; Sivet, épicier ; Tournier, marchand de vins en gros ; Welsch, marchand de liqueurs en gros.

LABORATOIRE DE MARSEILLE. — MM. Dedieu, président du Syndicat des charcutiers ; Garcin (Justinien), juge au tribunal de commerce, négociant en vins ; Gauthier (René), de la maison Cusenier et Cie ; Platon (Ernest), négociant en huiles.

LABORATOIRE DE MONTPELLIER. — MM. Baumel fils, négociant, juge au tribunal de commerce de Montpellier ; Guérin fils, ancien négociant, à Montpellier ; Michel (Victor), négociant, à Montpellier ; Roux (Ferdinand), négociant, juge au tribunal de commerce de Montpellier.

LABORATOIRE DE NANCY. — MM. Aubry, marchand de vins en gros, à Nancy ; Authelin, président de la Société lorraine de viticulture, à Essey-les-Nancy ; Barthélemy, ancien charcutier, à Nancy ; Baudoin, négociant en fromages, à Nancy ; Betting (Théophile), administrateur des brasseries réunies, à Maxéville ; Bourgeois, représentant de commerce, à Nancy ; Bouvier, fabricant de chocolat, à Nancy ; Bricchon, viticulteur, à Pagny-sur-Moselle ; Chardot, marchand de vins en gros, à Nancy ; Charly, épicier, à Nancy ; Charpentier, président de l'Union syndicale de l'alimentation ; Cordier, marchand de vins en gros, à Toul ; Degermain, fabricant de charcuterie, à Nancy ; Degoin, marchand de vins en gros, à Nancy ; Elbel (Paul), fabricant de conserves et de confitures, à Nancy ; Georges, fabricant de bonbons, président du tribunal de commerce, à Nancy ; Goetz, courtier, à Nancy ; Goulon, marchand de vins en gros, à Nancy ; Guély, épicier, à Nancy ; Heymann (Marc), courtier, à Nancy ; Hubert (Georges), courtier en

vins, à Nancy ; Jacquot, négociant, à Nancy ; Krug, fabricant de conserves, membre de la Chambre de commerce ; Laage, ancien négociant en fromages, à Nancy ; Lalonge, confiseur, secrétaire du Syndicat de la pâtisserie ; Laudet, président du Syndicat de la charcuterie, à Nancy ; Lhuillier (A.), ancien président de la Chambre de commerce de Nancy ; Maringer, représentant de commerce, à Nancy ; Noirot, distillateur, à Nancy ; Reverdy, représentant en vins, à Nancy ; Rousselot, négociant, à Nancy ; Schmitte, épicier, à Nancy ; Sterne, marchand de vins en gros, à Nancy ; Stoltz, marchand de vins en gros, à Nancy ; Trampitsch, directeur des brasseries de Champigneulle ; Treher, ancien président du Syndicat de la charcuterie, à Nancy ; Vaudeville, épicier, à Toul ; Vilgrain (E.), minotier, à Nancy.

LABORATOIRE DE NANTES. — MM. Boutin, négociant, à Nantes ; Brosaud, négociant ; Garnier ; Jouin, pâtissier ; Manson (Hugues) ; Mauras, charcutier ; Maurice, négociant ; Moitie, négociant ; Naux fils ; Praud, charcutier ; Prévost, négociant ; H. Rabiller, négociant en grains ; Roux, pâtissier confiseur ; G. Texier, négociant en grains.

LABORATOIRE DE NIMES. — MM. Bruneton (Fernand), président du Syndicat agricole du Gard ; Denis, négociant en vins, à Nimes ; Maroger de Rouville, président de la Société centrale d'agriculture du Gard ; Monnier (Ferdinand), président du Syndicat des vins ; Nier (André), négociant en vins, juge au tribunal de commerce ; Roux-Persin, commissionnaire en vins, à Nimes.

LABORATOIRE DE PARIS. — MM. Audin (Pierre), président du Syndicat général du commerce en détail des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 203, faubourg Saint-Denis ; Baron (Paul), secrétaire de la Chambre syndicale parisienne du commerce des vins en bouteilles, 58, rue de Lonchamp ; Baron (Charles), négociant à la halle aux vins ; Barthélemy, conseiller du commerce extérieur, 238, boulevard Raspail ; Blonde (Henri), ancien président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 1, boulevard Saint-Germain ; Bouché (Eugène), président de la Chambre syndicale des marchands de beurre, œufs, fromages et crèmes de Paris et des départements, 11, rue Mariveaux, Paris ; Boué (François), délégué général du Syndicat du commerce en gros des vins de l'Île-de-France, 25, rue de Bordeaux, à Bercy ; Boulat, secrétaire général du Syndicat des vins et spiritueux en gros de la banlieue, entrepôts et départements limitrophes réunis ; Boussard (Victor), négociant en vins, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 30 *ter*, avenue Daumesnil ; Carré (Charles), négociant en spiritueux, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 282, boulevard Saint-Germain ; Colas (Albert), ancien président de l'Union du commerce des vins et spiritueux en gros, à Vincennes ; Cuvillier, ancien président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 1, rue du Val-de-Grâce ; Damoy (Julien), négociant, 31, boulevard de Sébastopol ; Delizy (Henri), distillateur, président de la Chambre syndicale des distillateurs de la banlieue de Paris, 92, rue de Paris, à Pantin ; Derode, négociant en thés et cafés, 8, boulevard de Sébastopol ; Deshayes, négociant en vins, à Montreuil-sous-Bois ;

Dufresne, confiseur, 28, rue du Bac ; Dumesnil, président d'honneur de la Chambre syndicale des brasseurs de Paris, 30, rue Dareau ; Karcher, président de la Chambre syndicale des brasseurs de Paris, 139, rue des Pyrénées ; Durouchoux, négociant en vins, président de la Chambre syndicale des vins en bouteilles de Paris, 94, rue du Bac ; Forsans, président du Syndicat national des vins, cidres, spiritueux et liqueurs de France, 52, rue Richer ; Garcet (Emile), négociant, 100, avenue de Villiers ; Garnier, négociant en vins, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 64, bd St-Germain ; Gaud, ancien président de la Chambre syndicale des représentants en vins et spiritueux de Paris, 162, bd Voltaire ; Gibert, négociant en vins, président du Syndicat du commerce des vins en gros de l'Île de France, à Saint Ouen ; Girardin, président de la Chambre syndicale des débitants de vins du département de la Seine, 32, rue Mathis ; Godin, négociant en vins, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 23, rue Béranger ; Goulet, vice-président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 15, rue La Bruyère ; Gourdault, secrétaire de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 106, boulevard Saint-Germain ; Gravet, président de la Chambre syndicale des représentants de vins et spiritueux en gros, 3, boulevard Saint-Germain ; Grégoire, trésorier de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 23, rue Beautreillis ; Grizard, président de l'Union syndicale des débitants de vins et liquoristes de Paris et de la banlieue, 42, rue des Vinaigriers ; Havy, conseiller du commerce extérieur de la France, 4, rue de Villersexel ; Hazard, négociant en huiles, 82, rue de Clichy ; Figuière, président de la Chambre syndicale de la corporation des marchands de vins et liquoristes de Paris, 24, rue du Faubourg-Montmartre ; Joninon, négociant en vins, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, à Villejuif ; Karrer, négociant en vins, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 24, boulevard Carnot, à Saint-Denis ; Kester, vice-président de la Chambre de commerce, 9, avenue de l'Opéra ; Labbé, négociant (de la maison Potin), 9, boulevard Suchet ; Lacoste, négociant en vins, 67, rue de Mâcon, à Bercy ; Lafon, représentant de commerce en spiritueux, 2, rue de la Maison-Brûlée, Parc Saint-Maur ; Lale, représentant de commerce, ancien vice-président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 38, boulevard Saint-Germain ; Lambert, expert-dégustateur près la cour d'appel, 3, rue de Bordeaux (Halle aux vins) ; Lamiral, président de la Chambre syndicale des distillateurs de Paris, à Clichy ; Legerot, vice-président du Syndicat du commerce des vins en gros de l'Île de France, à Saint-Mandé ; Lemarié, président du Syndicat général des cidres, 6, rue du général Henrion-Berthier, à Neuilly ; Leroy, ancien négociant en vins, à Ivry ; Loy, vice-président de la Chambre syndicale des débitants de vins de la Seine, 13, place Saint-Pierre ; Malacquin, président de la Chambre syndicale des courtiers-gourmets, 2, rue Agrippa d'Aubigné ; Marguery, président de la Chambre syndicale de

l'alimentation, 36, boulevard Bonne-Nouvelle ; Martin (René), négociant en vins, à Joinville-le-Pont ; Messener, vice-président de la Chambre des courtiers-gourmets, 4, rue de Lille ; Menier (Henri), fabricant de chocolat, 56, rue de Chateaudun ; Mouchotte, président du Syndicat des distillateurs de France, à Saint-Mandé ; Oulmann, courtier en cafés, 20, rue de Viarmes ; Pardon, négociant en vins, 83, boulevard Haussmann ; Potin (Julien), négociant, 9, boulevard Richard-Wallace, à Neuilly-sur-Seine ; Proust, président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 123, rue du Faubourg-Poissonnière ; Rateau, membre du Syndicat des courtiers gourmets, à Nogent sur-Marne ; Sabot, ancien président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 26 bis, avenue Daumesnil ; Saillard, vice-président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et de la Seine, 4, rue de Castiglione ; Thierriat, représentant de commerce, à Saint-Mandé ; Vinay, négociant, à Ivry ; Vitou, négociant en vins, membre du conseil de la Chambre syndicale du commerce en gros de Paris, 30, boulevard Saint-Germain ; Jumin, président du Syndicat des charcutiers de Paris et du département de la Seine ; Venot (L.), de l'Union des propriétaires de Nice, 10, avenue de l'Opéra ; Dayné, président du Syndicat des mandataires à la vente en gros de Paris ; Foucault, secrétaire du Syndicat des fabricants de salaisons en gros ; Girard (L.-C.), président de la Chambre syndicale des commissionnaires et négociants de beurres et œufs en gros ; Rouillon, président du Syndicat des crémiers de Paris et de la banlieue.

LABORATOIRE DE POITIERS. — MM. Chalmin, négociant en vins, conseiller du commerce extérieur, membre du conseil municipal ; Cravenaud, ancien commerçant, membre du conseil municipal ; Gaudeau, minotier, à Poitiers, membre de la Chambre de commerce ; L. Mergault, commerçant, membre correspondant de la Chambre de commerce ; Meunier, boulanger, à Poitiers, président du Syndicat des patrons boulangers ; Roblin, propriétaire de l'Hôtel de France ; Rousset, propriétaire de l'Hôtel des Trois-Piliers, à Poitiers.

LABORATOIRE DE REIMS. — MM. Boucher (Jules), charcutier, à Reims ; Mignot, négociant, à Reims ; Rousseau, vétérinaire municipal, directeur de l'abattoir de Reims.

LABORATOIRE DE RENNES. — MM. Auffray, charcutier, à Rennes ; Chauveau, charcutier, à Rennes ; Colleu, négociant en vins et spiritueux, à Rennes ; Delisle, négociant en vins, à Rennes ; Dubarle, négociant en vins et spiritueux, à Rennes ; Duhail, négociant en vins et spiritueux, président du Syndicat du commerce en gros des vins et spiritueux du département d'Ille-et-Vilaine ; Georges, représentant en vins, à Rennes ; Goutte, représentant en vins, à Rennes ; Heurtevent, représentant de commerce, à Rennes ; Jossand, épicier en gros, à Rennes ; Langelier, négociant en vins et spiritueux, à Rennes ; Letort, débitant de boissons, à Rennes ; Logeais, épicier en gros, à Rennes ; Loisançe, négociant en grains et farines, à Rennes ; Nourry, débitant de boissons et fabricant de cidre, président du Syndicat des débitants de boissons, à Rennes ; Perchais, père, négociant en vins et farines, à Rennes ; Picot, représentant en vins, à Rennes ; Pollet, négociant en grains et farines, à Rennes ; Pradines, représentant en vins, à Rennes ;

Rolland, négociant en vins, à Rennes ; Valton, épicier, vente des produits Félix Potin, à Rennes.

LABORATOIRE DU HAVRE. — MM. Alexandre, négociant en cafés, au Havre ; Chardonner, épicier, au Havre ; Diez, négociant en vins, au Havre ; Dubuffet, négociant en vins, au Havre ; Duplat, courtier, au Havre ; Dupuis (Pierre), négociant en poivres, au Havre ; Hamon (Charles), épicier au Havre ; Encontre, négociant en cafés, au Havre ; Lauvin, négociant en liqueurs, au Havre ; Maleux, propriétaire, au Havre ; Mandeix, négociant en rhums, au Havre ; Marlin, directeur de la Société française des saindoux, au Havre ; Ramelot, courtier, au Havre ; Stempowski, négociant en poivres, au Havre ; Vasse, brasseur de cidre, au Havre ; Verspecke, courtier, au Havre ; Santi, pâtissier-confiseur, au Havre ; Dupain, président de la Chambre syndicale de la charcuterie, au Havre.

LABORATOIRE DE ROUEN. — MM. Bouillot (G.), épicier, à Rouen ; Denomaison, négociant en liquides, à Rouen ; Gaubert, négociant en liquides, à Rouen ; Lequeux, ancien pharmacien, à Rouen ; Pinchon, marchand de beurre, fromages, œufs et salaisons, à Rouen ; Leblond, ancien charcutier, à Mont-Saint-Aignan ; Sasle, négociant en liquides, à Rouen ; Tenière, entrepositaire, à Rouen ; Turpin, entrepositaire, à Rouen.

LABORATOIRE DE SAINT-ETIENNE. — MM. Aulagnon, minotier, au Marais ; Bollach, brasseur, à Saint-Etienne ; Bouchet, boulanger, à Saint-Etienne ; Brenier, charcutier, à Saint-Etienne ; Charbogne, négociant en vins, à Saint-Etienne ; Chaumarat, coquetier, à Saint-Etienne ; Denuaière (Ch.), à Saint-Etienne ; Duranton, à Saint-Etienne ; Gerossier, coquetier, à Saint-Etienne ; Goyet, épicier, à Saint-Etienne ; Jaillardon, limonadier, à Saint-Etienne ; Langlois, charcutier, à Saint-Etienne ; Mazaud, restaurateur, à Saint-Etienne ; Minaire, négociant en vins, à Saint-Etienne ; Mosser, brasseur, au Mont ; Perrin, charcutier, à Saint-Etienne ; Raffin, limonadier, à Saint-Etienne ; Roure, confiseur, à Saint-Etienne ; Sotoni, restaurateur, à Saint-Etienne ; Tavernier, épicier en gros, à Saint-Etienne ; Teissier, boucher, à Saint-Etienne ; Villemagne, épicier, à Saint-Etienne ; Weis, confiseur, à Saint-Etienne.

LABORATOIRE DE TOURS. — MM. Badier, ancien cafetier, à Tours ; Besnard, épicier en gros, à Tours ; Bonneau, liquoriste, à Amboise ; Bourin, marchand de vins et spiritueux, à Tours ; Carlus, fabricant d'huiles, à Tours ; Chataignier, propriétaire-viticulteur, à Joué-les-Tours ; Chatelain, fabricant de biscuits, à Tours ; Chollet, propriétaire-viticulteur, à Francueil ; Coubard, propriétaire-viticulteur à Joué-les-Tours ; Delabonne, ancien épicier, à Tours ; Enon, distillateur, à Saint-Symphorien ; Guéry, ancien épicier, à Tours ; Heurtault, propriétaire-viticulteur, à Joué-les-Tours ; Huard, président de l'Union vinicole des propriétaires d'Indre-et-Loire, à Tours ; Peanne, ancien charcutier, à Tours ; Pinguet (Henri), propriétaire-viticulteur à la Chevalerie ; Proust, charcutier, à Tours ; Puissant, courtier, à Tours ; Richard, président du Syndicat des huileries du Centre-Ouest, à Tours ; Rondeau, ancien charcutier, à Tours ; Rustenholtz, président du Syndicat des limonadiers, à Tours ; Simon, distillateur à Tours.

LABORATOIRE DE TOULOUSE. — MM. Andrieu (Louis), négociant en vins, à Toulouse ; Bacot, distillateur-liquoriste, à Toulouse ; Beteille

(Pierre), négociant en huiles, à Toulouse; Beyt, distillateur, à Toulouse; Blanchard, négociant en salaisons, à Toulouse; Mothe, ancien négociant, à Toulouse;ournac, négociant en vins, à Toulouse; Regnier, négociant en vins, à Toulouse; Roumengou (Jean), propriétaire, à Toulouse; Talenton, ancien négociant en vins, à Toulouse; Toulouse, négociant en beurres, à Toulouse; Vincens, directeur de la station œnologique de Toulouse.

LABORATOIRE DE TOULON. — MM. Blanc (François), ancien boulanger, à Toulon; Guiol (Toussaint), à Toulon; Pothonnier, négociant en huiles, à Toulon; Salomas, ancien négociant en vins, à Toulon; Vidal (Maximilien), ancien boulanger, à Toulon.

LABORATOIRE DE RODEZ. — Biney (Eugène), maître d'hôtel, à Rodez; Blancou, boulanger, à Rodez; Carcuac (C.), charcutier, à Rodez; Ferriou (Lucien), ex-confiseur, à Rodez; Fourcadier, vétérinaire départemental, à Rodez; Lapisse (T), liquoriste, à Rodez; Marcezac (Henri), épicier en gros, secrétaire de la chambre de commerce, à Rodez; Marre, professeur d'agriculture à Rodez; Miral, maître d'hôtel, à Rodez; Noyer, marchand de vins, à Rodez; Robert, minotier, aux Attizals.

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).

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'Ecole de chimie, à Genève.

CHIMISTE libéré du service militaire, connaissant anglais et allemand, ayant travaillé dans laboratoires et dans fabrication de peintures sous-marines, cherche situation dans industrie. Excellentes références. — Adresser offres aux initiales G. R. au bureau des *Annales de Chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

A CÉDER laboratoire à Paris; belle installation, dans un quartier central. — S'adresser pour renseignements au bureau des *Annales*.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du plomb dans la soudure et dans l'étamage des boîtes pour conserves alimentaires,

Par M. V. DELLA CROSE,

Directeur de la section des matières alimentaires au laboratoire d'analyse
des douanes de Montevideo.

Le procédé indiqué par M. Ch. Girard dans son ouvrage intitulé : *Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications*, pour le dosage du plomb dans les soudures et dans l'étamage des boîtes de conserve, présente quelques inconvénients qui, quoique n'étant pas fondamentaux, ne laissent pas d'avoir leur importance, surtout quand on désire opérer rapidement et quand il est question de l'analyse de la soudure et de l'étamage intérieur des boîtes en fer-blanc. Ces inconvénients sont : 1° le temps nécessaire pour que l'acide métastannique se dépose complètement pour pouvoir en extraire les 100 cc. sur lesquels on continuera le traitement et le lavage complet du chromate de plomb, après précipitation par la solution de bichromate de potassium ; ces opérations exigent de plusieurs heures à un jour ; 2° l'obligation d'opérer sur 2gr.50 d'alliage, quantité qu'il est impossible d'obtenir lorsqu'il s'agit de soudure et d'étamage intérieur.

Je crois que le procédé que je décris ci-après évite ces inconvénients, tout en conservant l'exactitude de la méthode de M. Girard.

Dosage du plomb dans les soudures. — On opère sur 0gr.50 de soudure ; après l'avoir desséchée à l'étuve, on la place dans un pèse-filtre et l'on pèse ; supposons que le poids obtenu soit de 0gr.4286 de soudure ; on jette cette soudure dans un matras en cristal résistant de 50 cc. ; on ajoute 1cc.5 d' AzO^3H ($D = 1,30$), et l'on chauffe lentement sur une flamme petite d'un bec de Bunsen, en ayant soin d'interposer une toile métallique et d'imprimer au matras un mouvement gyrateur destiné à éviter les projections qui se produisent lorsque l'acide entre en ébullition.

Lorsque l'attaque est terminée, on évapore à siccité, en maintenant le matras un peu élevé et en lui faisant faire en même temps des mouvements de rotation ; cette opération exige,

JUILLET 1909.

tout au plus, de 20 à 30 minutes ; au résidu de l'attaque, on ajoute 2 à 3 gouttes d' AzO^3H et 10 cc. d'eau distillée ; on chauffe pour dissoudre AzO^3Pb , et l'on verse dans un matras jaugeé de 100 cc. Comme, en évaporant à siccité, l'acide métastannique adhère trop aux parois du matras, on verse 5 gr. environ de sable lavé ; on fait une nouvelle addition d'eau ; on chauffe ; on agite et l'on décante dans le matras de 100 cc. ; on continue à laver, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage ne noircisse plus par le sulfure d'ammonium ; cette épreuve ne doit se faire qu'après six ou sept décantations ; on fait refroidir le matras à 15° et l'on complète jusqu'au trait avec de l'eau ; on agite et l'on filtre à plusieurs reprises jusqu'à limpidité parfaite ; puis, avec une pipette, on prélève 50 cc., qu'on place dans un matras jaugeé de 100 cc. ; on précipite le plomb avec 5 cc. de solution de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, dont 1 cc. précipite 0gr.01 de Pb ; on agite ; enfin, on laisse le CrO^4Pb se déposer. Si le liquide est incolore, on ajoute encore 5 cc. de solution de bichromate de potasse, et l'on répète cette addition jusqu'à obtention d'un excès de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, puis on complète 100 cc. et l'on filtre ; sur 50 cc. de filtratum, on détermine l'excès de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ par la solution de sel ferreux et en employant le ferricyanure de potassium comme indicateur.

Dans le cas pris comme exemple, on ajoute 20 cc. de solution de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, dont 1 cc. = 0gr.01 de Pb ; 100 cc. de cette solution correspondaient à 10cc.4 de solution de sel ferreux. Pour l'excès de bichromate, on a employé 3cc.1 de sel ferreux. On a donc

$$3,1 \times 2 = 6,2 \text{ (1)}; \frac{40 \text{ B}}{10,4 \text{ F}} = \frac{x \text{ B}}{6,2 \text{ F}} ; x \text{ B} = 5\text{cc}.96, \text{ et}$$

20B — 5,96 B = 14,04 B employés à précipiter le plomb de 0gr.2143 de soudure, c'est-à-dire, la moitié de l'essai, et, pour tout l'essai, 14,04 B \times 2 = 28,08 B ; et, comme chaque cc. de B précipite 0gr 01 de plomb, on aura la proportion de plomb pour 100 par la formule : $\frac{0,4286}{0,2808} = \frac{100}{x} = 65.515$. En opérant de cette façon, on réalise le dosage du plomb en une heure et demie tout au plus.

Si la soudure est mélangée avec du fer, on attaque l'essai, à une douce chaleur, par 5 cc. d' HCl , en y ajoutant 3 ou 4 cc. de H^2O si l'acide a une densité = 1,19 ; mais, s'il est moins concentré ($D = 1,16$), on n'ajoute pas d'eau. Cette attaque de la soudure se fait d'une façon commode dans un matras d'Erlenmeyer muni d'un bouchon en caoutchouc traversé par un tube en verre de

(1) B : Solution de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$.

F : Solution de $(\text{SO}^4)^2\text{Fe} (\text{AzH}^3)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

40 centim. de longueur, qui sert de condensateur ; ce matras est chauffé avec un bec de Bunsen dont la flamme doit être réglée de manière à éviter que l'acide entre en ébullition. Lorsque l'attaque est terminée, on obtient généralement une solution à laquelle on ajoute 100 cc. d'eau et de l' AzH^3 , jusqu'à obtention d'un faible louche ; on acidule de nouveau avec HCl, et, dans la solution chaude, afin d'éviter la précipitation de $PbCl^2$, on fait passer H^2S jusqu'à précipitation complète ; on lave le précipité par décantation avec H^2O chargée de IPS , et on le recueille sur un petit filtre ; après avoir lavé et recueilli le mélange des sulfures sur le filtre, on découpe celui-ci en petits morceaux, qu'on place dans un verre à précipité ; on y ajoute 5 cc. de polysulfure d'ammonium ; on chauffe au bain-marie en remuant avec un agitateur ; un moment après, on ajoute 10 cc. d' H^2O ; on laisse reposer, et l'on décante sur un autre filtre ; on lave le contenu du verre avec de l'eau sulfhydrique, qu'on décante de la même manière ; lorsque la filtration est terminée, on découpe le filtre en morceaux et on l'introduit dans le flacon d'Erlenmeyer ; on ajoute 10 cc. d' AzO^2H au $1/3$, et l'on chauffe doucement jusqu'à ce que tout point noir disparaisse ; on ajoute encore 20 cc. d'eau ; on décante sur un filtre en recueillant le filtratum dans un matras de 100 cc. ; on lave le contenu du verre avec des petites additions d'eau chaude, jusqu'à ce que le filtratum ne présente plus de réaction acide ; on refroidit le matras à 15° , et l'on complète avec H^2O ; on met 50 cc. de cette solution dans un matras de 100 cc. ; on ajoute AzH^3 jusqu'à obtention d'un faible précipité, qu'on fait disparaître avec quelques gouttes de $C^2H^4O^2$; on précipite par $Cr^2O^2K^2$, et l'on achève comme dans le premier cas.

Dans le liquide provenant de la précipitation par H^2S , on dose le fer par pesée à l'état de Fe^2O^3 ; en déduisant ce fer du poids total, on a le poids de la soudure, sur lequel on calcule la richesse en plomb (lorsqu'il n'y a pas d'autres éléments : arsenic, antimoine, cuivre, etc.)

Dosage du plomb dans l'étamage. — La boîte ouverte est nettoyée, puis essuyée ; avec une lame tranchante en acier, on enlève de l'intérieur 1 gr. au moins d'étamage souillé de fer (ce qu'il est impossible d'éviter dans le râpage des boîtes en fer-blanc). En faisant cette opération, on doit se garder de toucher à la soudure qui fréquemment pénètre à l'intérieur des boîtes.

On pèse ; on soumet à l'action d'HCl, comme ci-dessus, dans le cas de la soudure avec du fer, et, si elle est riche en plomb, on peut continuer comme auparavant ; si elle est pauvre en plomb,

lorsque l'attaque par HCl est terminée, on neutralise l'excès d'acide avec AzH^3 ; on amène le volume à 25 cc. en ajoutant de l'eau ; on verse peu à peu 20 cc. de SO^4H^2 au cinquième, et on laisse reposer. En opérant dans ces conditions, la précipitation du plomb est complète. On décante le liquide limpide sur un filtre, et l'on cherche si le filtratum précipite par addition d'alcool ; le résultat est négatif si l'opération a été bien conduite.

Lorsqu'on a décanté tout le liquide qui baigne le précipité, on lave celui-ci avec l'alcool à 30-40°, jusqu'à élimination totale de SO^4H^2 ; on recueille le précipité sur un filtre, et l'on sèche à l'étuve ; on sépare le précipité du filtre ; on incinère seul ce dernier dans un creuset en porcelaine ; on ajoute le sulfate de plomb et 2 à 3 gouttes d' AzO^3H ; on évapore presque à siccité ; on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 au cinquième ; puis, après avoir éliminé l'excès d'acide, on calcine soigneusement sans dépasser le rouge sombre ; on pèse ; on neutralise le liquide de la précipitation du SO^4Pb avec AzH^3 ; on élimine l'alcool par évaporation ; on amène le volume à 50 cc. ; on acidule avec HCl, et l'on précipite par IPS ; on filtre ; on lave, et, dans le liquide, on dose par pesée le fer, qu'on retient pour le calcul du plomb comme dans le cas de soudure souillée par du fer.

Sur les erreurs qu'on commet en analysant par le procédé Clerget (méthode française et méthode allemande) les produits de sucrerie de betterave et de canne, ainsi que les mélasses,

Par M. H. PELLET.

Lorsqu'on veut connaître exactement la quantité de sucre cristallisable renfermée dans une solution contenant, à côté du sucre, des principes polarisants lévogyres ou dextrogyres ou des mélanges, on détermine la quantité de saccharose en utilisant le procédé Clerget à l'aide de l'inversion.

Le résultat n'est exact qu'à la condition que le pouvoir rotatoire de ces principes ne soit pas modifié par l'action de l'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur, ou bien encore qu'il n'y ait, à côté du sucre cristallisable, qu'une substance polarisante pouvant être modifiée par l'inversion, mais dont on connaît les changements.

Une formule spéciale est appliquée.

Mais prenons le cas le plus général, celui où les dites substances ne sont pas modifiées par l'inversion.

On connaît les principes de l'inversion Clerget.

L'auteur a indiqué une formule dans laquelle on a :

$$\begin{aligned} \text{Polarisation avant} &= P \\ \text{Polarisation après} &= P' \\ \text{Température} &= t \end{aligned}$$

et une constante qui permet de calculer le sucre cristallisable d'après les modifications qu'il subit par l'inversion et de tenir compte de la température ; on a :

$$\frac{P + P'(1)}{288 - 1/2 t} = \text{sucre p. 100,}$$

dit sucre Clerget lorsqu'on a pris le poids normal.

Si l'on a des degrés polarimétriques, on les transforme en sucre p. 100 d'après le poids normal du saccharimètre adopté.

Pour effectuer cette inversion, Clerget a indiqué, dès 1846, de prendre le liquide sucré et d'y ajouter 1/10 d'acide chlorhydrique pur et concentré, de placer le tout au bain-marie et de chauffer jusqu'à ce que la température du liquide atteigne 68°, en réglant la flamme de façon que la durée du chauffage soit d'environ 10 minutes.

En procédant ainsi, on a plusieurs causes d'erreur :

1° En général, on ne s'inquiète pas de la température du liquide avant l'inversion, et l'on ne tient compte que de celle du liquide après inversion.

Or, si l'on a procédé à la polarisation avant inversion à 17° et si l'on polarise à 22° le liquide inversé, on a une erreur provenant de ce que le volume est trop fort après inversion.

Il est indispensable, pour avoir des chiffres comparables, de noter la température du liquide avant l'inversion et d'y ramener le liquide inversé.

Une deuxième erreur à signaler résulte de ce que la température du liquide polarisé avant inversion s'élève par l'addition de l'acide chlorhydrique ; cette élévation de la température peut atteindre 3 et 4 degrés.

Par conséquent, après inversion, on doit refroidir le liquide, afin de ramener la température à celle du liquide polarisé avant inversion.

Une troisième cause d'erreur résulte de ce que généralement le ballon dans lequel est faite l'inversion reste ouvert ; or il y a toujours une légère perte de poids variant de 50 à 200 milligr.,

(1) On ajoute les polarisations lorsqu'elles sont de sens inverse ; on prend la différence si elles sont de même sens.

suivant que le niveau du liquide est plus ou moins près du bord supérieur du ballon ; afin d'éviter cette perte, il suffit de placer un bouchon de liège ou de caoutchouc avant l'inversion.

Une quatrième cause d'erreur est due à ce que la constante de 144, qui a été déterminée avec une solution de 16 gr. 47 de sucre pur dans 100 cc. d'eau, n'est pas applicable à l'inversion de toutes les solutions, quelle que soit leur concentration. Cette constante diminue lorsque la concentration diminue.

Or, tous les liquides à polariser après inversion sont loin de correspondre à une solution sucrée aussi concentrée ; c'est ce qui arrive pour les jus de diffuseurs ne contenant que 10 ou 12 p. 100 de sucre et les jus des différents diffuseurs. Par contre, on peut avoir à analyser des jus plus concentrés, mais, pour ces derniers, il est facile de les diluer.

En ce qui concerne la mélasse, il n'est pas possible, en général, de prendre plus que le poids normal dans 100 cc. ; or, la richesse saccharine étant de 40 à 50 p. 100, on n'a que 40 à 50 p. 100 du poids normal en solution, et la constante n'est pas applicable.

On ne peut donc employer la constante 144 pour tous les cas ; le moyen le plus simple est de déterminer cette constante pour les liquides qu'on veut analyser très exactement par l'inversion Clerget ; à cet effet, on procède à un essai comparatif sur une liqueur sucrée ayant sensiblement la même polarisation que le liquide à essayer. Cet essai comparatif (en double) sert de contrôle de la graduation à droite et à gauche du saccharimètre.

Une cinquième cause d'erreur résulte de ce que, pour les liquides impurs, l'emploi du sous-acétate de plomb, notamment pour les produits de la betterave, provoque des combinaisons qui rendent très alcalin le liquide à polariser avant inversion.

Cette alcalinité fait abaisser le titre avant inversion, et, par la seule acidification, il se produit une différence. Cela a été nettement démontré par nos essais de 1888 et 1889 et par les recherches plus récentes de M. le Dr Andelek, de Prague.

Pour éviter cet écart, M. le Dr Andelek a proposé l'emploi d'une méthode consistant à ajouter à l'acide chlorhydrique de Purée, qui empêche momentanément l'acide de réagir sur le sucre cristallisable ; on en met 5 à 10 gr. par opération.

Nous avons proposé l'emploi de l'acide sulfureux, qui précipite tout le plomb. Une filtration retient le sulfite de plomb.

On polarise le liquide, et l'acide sulfureux n'attaque pas le sucre cristallisable à la température ordinaire ; on peut opérer tout à son aise.

Pour l'inversion, tout l'acide chlorhydrique réagit, et l'acidité

minérale du mélange n'est pas modifiée comme elle l'est lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans un liquide contenant du sous-acétate de plomb en excès.

Par ce traitement, on a des polarisations avant et après inversion qui sont beaucoup plus comparables, et l'on a montré que, dans certains produits, il peut y avoir jusqu'à 2 et 3 p. 100 de différence dans le sucre cristallisable.

Une sixième cause d'erreur résulte de l'emploi du saccharimètre ordinaire en usage dans beaucoup de sucreries françaises et ayant un levier spécial destiné à augmenter l'intensité de l'éclairage dans le cas où le liquide à examiner serait trop coloré.

M. G. Lacombe l'a signalée il y a déjà près de 10 ans, et il a montré que la manœuvre de ce levier modifiait la position du zéro et qu'il y avait, de ce fait, une différence pouvant atteindre 0^o5 vers la droite, d'où une erreur possible de 1 p. 100, certaines mélasses ne pouvant être examinées qu'en diluant le poids normal dans 200cc. d'eau.

Nous signalerons une septième cause d'erreur spéciale à la sucrerie de canne.

Pour déféquer les produits de la sucrerie de canne, il faut beaucoup plus de réactif plombique (jusqu'à 3 et 4 fois); il reste donc une quantité considérable de plomb dans le liquide à inverser; or, si l'on ne fait pas usage de l'acide sulfureux, ce plomb en excès sature une grande partie de l'acide minéral, et l'inversion est incomplète, si l'on reste exactement dans les conditions du procédé Clerget pour la durée de l'opération.

On doit procéder à quelques essais, et l'on reconnaîtra que, pour les produits de la sucrerie de canne, traités au sous-acétate de plomb, et notamment pour les mélasses, on doit prolonger l'inversion pendant 5 et parfois 10 minutes, et ce sans inconvénient pour le résultat; sinon, on a 1 et parfois jusqu'à 2 p. 100 de sucre cristallisable en moins pour des mélasses en contenant de 30 à 36 p. 100.

Sur ces sept causes d'erreur, il y en a cinq qui, en général, diminuent le résultat calculé et deux seulement qui l'augmentent.

Or, depuis quelque temps, on fait avec raison plus souvent usage du procédé Clerget pour l'analyse des produits de sucrerie et pour reconnaître s'il y a des matières polarisantes autres que le sucre dans la fabrication du sucre de betterave, ou pour éviter l'action des sucres réducteurs en sucrerie de canne.

On doit donc s'efforcer d'éviter les causes d'erreur que nous venons de signaler.

Une partie de nos observations s'applique aussi bien à la méthode française (50-55 ou 100-110) qu'à la méthode allemande, dans laquelle on prend 50 cc. du liquide à invertir auxquels on ajoute 5 cc. d'acide chlorhydrique et 25 cc. d'eau, avant inversion ; le tout est refroidi, et le volume est porté à 100°. Les partisans de cette méthode recommandent de polariser avant et après à la même température, et de préférence à 20°.

La méthode allemande est donc, en général, plus exacte, puisqu'elle supprime plusieurs causes d'erreur, notamment l'influence de l'addition de l'acide chlorhydrique pur et concentré sur le volume avant inversion et la perte pendant l'inversion.

Mais l'erreur due à la variation de richesse des solutions sucrées subsiste quand même en employant la constante 142,6 ou 142,7, au lieu de 144, pour la concentration suivant la méthode française.

Cependant on peut éviter cette erreur par l'adoption de la table due à Herzfeld, qui a indiqué les constantes suivantes par rapport à la richesse saccharine de la solution :

2 p. 100 de sucre	141,9	
5	—	142,12
10	—	142,46
13	—	142,66 (constante allemande généralement adoptée).
16	—	142,86
17	—	142,96

On peut encore procéder à la détermination de ce coefficient par des essais comparatifs, comme il a été dit plus haut.

Toutes les causes d'erreur étant connues, on peut adopter indifféremment la méthode française ou la méthode allemande, puisqu'il est facile de les éviter et par des procédés très simples.

Mais nous recommandons tout particulièrement le procédé comparatif, car, suivant les matières à analyser, on ne peut pas adopter exactement le poids normal d'un saccharimètre dans 100 cc., ce qui est généralement trop pour les mélasses, surtout avec le poids allemand.

On est parfois forcé de polariser des liquides assez faibles. A ce propos, nous dirons que l'emploi de l'acide sulfureux décolore bien les liquides avant inversion et surtout empêche toute coloration pendant l'inversion ; il décolore même un peu la liqueur, ce qui est un avantage.

Puisque nous avons traité le sujet au point de vue de la betterave et au point de vue de la canne, nous ferons quelques remarques au sujet de la formule à appliquer pour calculer le sucre cristallisable.

Pour la sucrerie de canne, il n'y a pas de doute; on ne doit appliquer que la formule Clerget, car jusqu'ici on n'a pas trouvé, en dehors des réducteurs, notamment du dextrose et du lévulose, de principes du genre raffinose, et, en tenant compte de ce qui a été dit pour les causes d'erreur, on obtient des résultats représentant bien le sucre cristallisable dosé et vérifié par exemple par les méthodes cuivriques, appliquées avant et après inversion, et ce malgré les petites quantités de *glucose* et de mannose contenues dans les mélasses de canne.

Pour les produits de la betterave, et notamment pour la mélasse, il nous semble qu'on devrait appliquer la formule spéciale qui a été indiquée pour calculer le sucre cristallisable lorsqu'il y a du raffinose.

En effet, c'est le raffinose qu'on extrait en plus grande quantité de la mélasse lorsqu'on a enlevé le sucre cristallisable par des traitements successifs au moyen des alcalis (baryte, strontiane ou chaux) ou bien par osmose successives.

On pourrait donc toujours employer cette formule, et principalement celle dite de Herzfeld :

$$\text{Sucre cristallisable} = \frac{P \times 0,5124 - P'}{0,839} \text{ à } 20^{\circ}.$$

P = Polarisation directe ; P' = Polarisation après.

Le signe — dans la formule devient + lorsque la polarisation est à gauche.

Ayant la polarisation due au sucre cristallisable réel, on a $P - \text{sucre cristallisable} =$ la rotation due au raffinose et, le raffinose anhydre ayant une rotation droite de 1,85, on calcule ce

raffinose par la formule $\frac{P - S}{1,85} =$ raffinose anhydre.

En prenant cette formule, on trouve, en général, une quantité de sucre dit sucre Clerget un peu plus grande qu'en prenant directement la formule ordinaire de Clerget pour la méthode allemande ou la méthode française, mais le résultat nous paraît plus rapproché de la vérité, puisque c'est le raffinose qu'on trouve en plus grande proportion parmi les substances polarisantes existant à côté du sucre cristallisable dans les produits de la betterave.

Comme on peut utiliser l'inversion Clerget en se servant de la méthode française ou de la méthode allemande, et qu'on peut

prendre des poids normaux variables, allant de 16,29 à 26,048, et que les liquides à analyser varient de richesse saccharine, il s'ensuit qu'il est *absolument impossible d'adopter, dans n'importe quelle circonstance*, la constante 144 ou 142,6 ou 142,7, pour le calcul du sucre Clerget. On doit déterminer la constante pour chaque cas lorsqu'on veut avoir un résultat absolument exact: surtout lorsque les liquide (jus ou solutions de n'importe quel produit de sucreries) peuvent avoir une richesse s'écartant de beaucoup en plus et surtout en moins de la richesse type de 16,29 p. 100 pour la méthode française et de 13,024 pour la méthode allemande.

C'est ce que nous avons démontré dès 1888 dans une note présentée à l'Association belge des chimistes, lorsque la question de l'inversion Clerget a été mise à l'ordre du jour.

Au point de vue de la durée du chauffage pour l'inversion Clerget, il a été reconnu qu'elle n'avait pas l'importance qu'on a pu lui attribuer, et, à cet égard, des expériences ont été faites il y a bien des années par Casamajor. Puis, M. Durin a également montré que cette durée ne modifie pas sensiblement les résultats lorsqu'on fait varier le temps d'inversion dans des proportions assez notables, la température ne dépassant pas 67-68°.

De notre côté, nous avons aussi fait plusieurs séries d'essais qui nous ont permis de constater qu'on peut prolonger le chauffage pendant une demi-heure sans nuire aux résultats et en opérant soit sur des solutions de sucre pur, soit sur des solutions de mélasse.

Dans une note prochaine, nous examinerons les erreurs qu'on commet généralement, pour la détermination de la pureté apparente des liquides sucrés purs ou impurs, lorsqu'on opère à des températures variables, et enfin, dans une troisième note, nous parlerons des erreurs qui peuvent résulter de l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire même du sucre cristallisable dans les analyses courantes ou dans l'établissement de tables de concordance.

Analyse du beurre de cacao,

PAR M. G. HALPHEN.

La publication du travail de MM. Matthes et Ackermann (1), m'oblige à faire connaître le procédé que j'ai utilisé, il y a deux ans, pour reconnaître la présence de certaines graisses végétales

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 229.

— et en particulier du *beurre vert* — dans le beurre de cacao (1). Il est fondé sur la même observation que celle faite par MM. Matthes et Ackermann, c'est-à-dire sur la différence de solubilité des dérivés bromés, mais sans passer par les dérivés acétylés.

Lorsque, dans une solution de graisse diluée dans deux fois son volume de tétrachlorure de carbone, on ajoute, peu à peu, une solution très concentrée de brome dans le même dissolvant, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, puis, qu'après filtration sur un mélange à parties égales de sable et d'amidon (afin d'obtenir un liquide bien limpide), on ajoute au filtratum 4 à 5 fois son volume d'éther de pétrole, on observe, après un refroidissement de deux heures dans l'eau à 15°, que le beurre de cacao pur reste complètement limpide, tandis que le beurre vert donne un abondant précipité insoluble. Ce précipité se forme encore dans les solutions préparées en mettant en œuvre un mélange de 90 parties de beurre de cacao et de 10 parties de beurre vert, mais il est à peine visible dans les mélanges qui ne contiennent que 5 p. 100 de beurre vert.

Si, au lieu de diluer le mélange bromé de 4 à 5 fois son volume d'éther de pétrole, on ne l'allonge que de 2 à 3 volumes de ce liquide, l'essai est plus net et permet de retrouver dans le beurre de cacao 5 p. 100 de beurre vert. Les beurres de cacao expérimentés provenaient des variétés de cacao suivantes : petit caraque, Choroni, Haïti, Maragnan, Trinidad, beurre pur du commerce.

Pour rechercher le beurre vert dans les chocolats, on en extrait la matière grasse comme à l'ordinaire, et, après l'avoir privée de solvant, on en dissout une portion dans le tétrachlorure de carbone, à raison de 2 cc. par gr. de matière ; on fait bouillir la solution au réfrigérant ascendant avec un peu de noir Girard, et, après refroidissement, on filtre ; on prélève dans un tube à essai 1 cc. de liquide incolore et parfaitement limpide ; on y ajoute goutte à goutte une solution de brome (faite en ajoutant à du tétrachlorure de carbone assez de brome pour doubler son volume) jusqu'à ce que l'essai reste coloré en rouge, et on laisse agir pendant 1 à 2 minutes ; on ajoute 3 cc. d'éther de pétrole

(1) Cette méthode, élaborée à la suite d'une affaire dans laquelle on avait fait intervenir un chocolat dit *Chocolat Jourdan*, qui renfermait 30 p. 100 de *beurre vert* substitué au beurre de cacao et qui, cependant, avait été reconnu pur par les laboratoires les plus autorisés, n'avait pas été publiée parce que j'attendais, pour compléter ce travail, l'envoi de matières premières pures, qui, d'ailleurs, ne me sont pas encore parvenues.

($D = 0,700$); on bouche hermétiquement le tube, et on l'abandonne jusqu'au lendemain. Dans ces conditions, les essais faits avec le beurre pur n'abandonnent aucun précipité, tandis qu'on voit un faible dépôt solide lorsqu'il y a seulement 5 p.100 de beurre vert. L'importance du précipité augmente avec la proportion de beurre vert contenu dans le mélange.

Essai des tourteaux de lin,

Par M. Eug. COLLIN.

L'emploi des tourteaux de graines oléagineuses prend chaque année, pour l'alimentation du bétail, un développement de plus en plus considérable; le plus communément employé est le tourteau de lin, qui possède une saveur agréable pour les animaux. Le commerce de ce produit représente plusieurs millions de francs par an. Comme sa valeur commerciale est notablement supérieure à celle des autres tourteaux, il est l'objet des fraudes les plus fréquentes et les plus variées

Voici comment s'effectue la recherche de ces fraudes :

Préparation du produit. — On prélève, sur différents points de l'échantillon, des parcelles de tourteau, de façon à obtenir 20 gr. de matière, qu'on pulvérise grossièrement dans un mortier; on verse 5 ou 10 gr. de la poudre obtenue dans une assiette de faïence, et on les délaie dans 100 ou 200 gr. d'eau bien chaude; on agite à plusieurs reprises avec une spatule ou une cuillère pour faciliter la dissolution du mucilage, qui est localisé dans l'enveloppe externe du tégument séminal du lin; on jette le magma plus ou moins gluant et visqueux sur un tamis de soie n° 60, disposé au-dessus d'une terrine, et on le frotte avec le dos de la main contre la soie du tamis sous un mince filet d'eau, de façon à bien séparer les débris de l'amande et ceux du tégument, qui sont empâtés de mucilage. Sous l'influence de ces frottements prolongés, les débris pulvérulents de l'amande passent à travers les mailles du tamis; le mucilage visqueux passe plus difficilement et reste souvent adhérent sur la face inférieure du crible; aussi est-il nécessaire de la racler à plusieurs reprises, soit avec les doigts, soit avec une carte de corne. On continue l'opération jusqu'à ce que les eaux de lavage soient bien claires; alors on enlève avec une cuillère le magma qui reste sur le tamis; on le place dans une assiette avec un peu d'eau; d'autre part, on décante les eaux de lavage pour en isoler le dépôt qui s'est effectué au fond de la terrine.

Ce mode opératoire présente les avantages suivants : 1^o l'emploi du tamis n^o 60 permet d'isoler les téguments qui constituent le principal élément de détermination des tourteaux, de les séparer des débris de l'amande et du mucilage, qui n'ont pas de caractère précis et qui masquent même par leur présence la netteté des observations. Il permet également de retenir les poudres grossières qui peuvent avoir été incorporées au tourteau.

2^o L'épaisseur et la viscosité du mucilage, la facilité ou la difficulté avec laquelle il passe à travers les mailles du tamis permettent à l'opérateur de constater si la graine utilisée est normale ou si elle n'a pas été épuisée d'une partie de son principe mucilagineux.

2^o La sensation qu'on perçoit en frottant le magma de tourteau contre la soie du tamis permet de se rendre compte, dans certains cas, si le tourteau est pur ou s'il a été additionné d'autres produits. Avec un tourteau pur, le magma est doux, onctueux au toucher; avec un tourteau additionné de son de blé ou de balles de riz, la masse est granuleuse, un peu rude. Si le tourteau a été additionné de coques d'arachides, on éprouve en le frottant la sensation produite par des éléments durs et résistants.

Les éléments essentiels de la détermination du tourteau de lin sont spécialement fournis par les débris de tégument, dont la presque totalité reste sur le tamis.

Ces débris de tégument possèdent des caractères très nets, appréciables par tout observateur étranger aux opérations chimiques ou microscopiques, et qui peuvent donner à un agriculteur des indications précieuses sur l'authenticité et le degré d'impureté d'un tourteau de lin.

1^o Ces débris ont une teinte blonde assez homogène.

2^o Ils se laissent toujours facilement pénétrer par la pointe d'un couteau ou d'une aiguille et n'offrent aucune résistance lorsqu'on veut les saisir. Les diverses enveloppes qui les constituent se laissent facilement séparer ou dissocier.

3^o Ils sont presque toujours, même après plusieurs lavages à l'eau chaude ou froide, entourés d'une auréole transparente et visqueuse, produite par le mucilage qui les entoure. Cette auréole est très apparente lorsqu'on regarde par transparence les débris d'un tourteau de lin étalés sur une plaque de verre.

4^o Ils se laissent décolorer assez rapidement et complètement par la liqueur de Labarraque ou l'eau de Javel étendue.

Examen microscopique. — Cet examen doit porter : 1^o sur le dépôt qui s'est effectué dans les eaux de lavage du tourteau; 2^o sur les débris qui sont restés sur le tamis.

1^o *Dépôt des eaux de lavage.* — Ce dépôt est généralement grisâtre, visqueux ; il est formé de plaques plus ou moins volumineuses de matière albuminoïde, parmi lesquelles on ne trouve que de très rares débris organisés, généralement très ténus, incolores ou colorés, selon qu'ils proviennent de l'albumen, des enveloppes parenchymateuse ou transversale ou de la membrane colorée du tégument. Dans ce dépôt, qui se colore en brun par la solution iodo-iodurée à 5 p. 100, on ne doit pas théoriquement retrouver d'amidon ; mais, comme les graines de lin du commerce sont très souvent mélangées de quelques grains de blé, il peut arriver qu'on retrouve dans la partie tamisée quelques grains d'amidon de céréales, dont la présence peut être alors considérée comme accidentelle. Dans les tourteaux qui ont été additionnés de résidus de féculerie ou de meunerie, la présence de ces éléments étrangers est révélée par une multitude de grains d'amidon dont la forme et les dimensions permettent d'en déterminer la nature et l'origine.

Si les prises d'échantillon faites dans ce dépôt sont granuleuses, si elles laissent percevoir la sensation et la sonorité spéciales aux grains de sable, on peut être certain que le tourteau a été additionné de matières minérales insolubles dont la présence sera révélée par le microscope. Dans ce cas, il y aura indication de traiter le tourteau pulvérisé par le tétrachlorure de carbone ou de l'incinérer.

2^o *Matière restant sur le tamis.* — Si cette matière est assez uniforme dans sa teinte, si elle ne présente pas d'éléments durs et résistants, elle peut être observée directement au microscope, en prélevant au hasard, avec un pinceau, plusieurs prises d'échantillon contenant une dizaine de débris de tégument ou en choisissant dans la masse ceux qui peuvent avoir une apparence suspecte. Lorsque le tourteau est pur, on ne doit y retrouver que quelques débris de l'albumen et des cotylédons, et surtout des débris de tégument de graine de lin qui presque tous sont entourés d'une auréole mucilagineuse. Ces éléments sont reproduits figure 1. Les débris d'albumen et de cotylédons sont incolores et remplis de granules d'aleurone ; les débris de téguments sont presque tous colorés ; ils offrent des caractères différents, selon qu'ils représentent une, plusieurs ou toutes les enveloppes qui constituent ce tégument ; dans la plupart d'entre eux, on retrouve la couche sclérifiée si caractéristique, recouverte ou accompagnée par les membranes sus et sous-jacentes ; souvent aussi on remarque des débris de l'enveloppe colorée qui s'est séparée

des autres membranes et qui est caractérisée par ses cellules quadrilatérales colorées en brun.

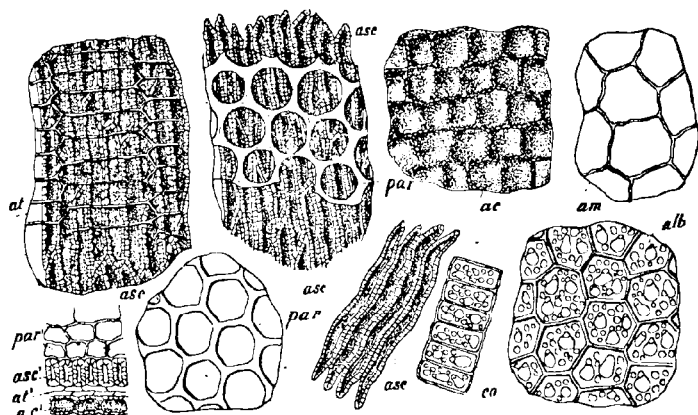


Fig. 1. — *Eléments anatomique du tourteau de lin.*

ac, ac', enveloppe colorée du tégument ; *alb* albumen ; *am*, enveloppe mucilagineuse ; *asc, asc'*, enveloppe scléreuse ; *at, at'*, cellules transversales ; *co*, cotylédons ; *par, par'*, enveloppe parenchymateuse.

Si, au contraire, la partie restée sur le tamis n'a pas d'homogénéité dans sa teinte, si les éléments blonds, auréolés et visqueux, qui sont toujours mous, sont mélangés d'une proportion notable de débris fortement colorés ou de fragments durs et résistants, il y a indication que le tourteau a été préparé avec des graines de lin souillées d'impuretés ou qu'il a été additionné de produits étrangers et surtout de coques d'arachides, qui sont journellement employées pour ce genre de fraude. Dans ce cas, il y a lieu d'utiliser deux des caractères qui distinguent spécialement les téguments du lin, c'est-à-dire *la faible résistance qu'ils offrent à l'action dissociatrice d'un instrument pointu et à l'action décolorante de la solution d'hypochlorite de soude.*

On isole alors une partie de la masse restée sur le tamis ; on la fait bouillir pendant quelques minutes dans l'eau alcalinisée faible, afin de débarrasser les débris de lin de toute trace de mucilage et de faciliter ainsi la séparation des éléments constituant le tourteau ; on la lave à plusieurs reprises ; on la traite dans une assiette par la solution officinale d'hypochlorite de soude, dite liqueur de Labarraque, et l'on suit la marche de la décoloration.

Si les débris fortement colorés sont constitués par des graines qui constituent les impuretés normales des graines de lin commerciales, on constate que ces débris ont à peine perdu de leur

nuance, alors que les téguments de lin ont pris une teinte jaunâtre. Si l'on a affaire à des graines à tégument crustacé, la décoloration est à peine commencée lorsque celle du lin est complète. Ce fait se produit notamment avec les coques d'arachides, dont les parties ligneuses sont incrustées d'une matière colorante qui s'est encore accentuée sous l'influence de l'ébullition dans l'eau alcalinisée et qui persiste encore après trois ou quatre jours de traitement par l'hypochlorite. Il devient alors extrêmement facile de distinguer les débris décolorés du lin des débris scléreux et bruns de l'arachide, s'ils sont réduits en poudre fine. Comme ces éléments scléreux, qui sont incrustés de cellulose et de pigment, sont très durs, ils se déposent au fond de l'assiette au-dessous des téguments de lin ; en imprimant un mouvement gira-

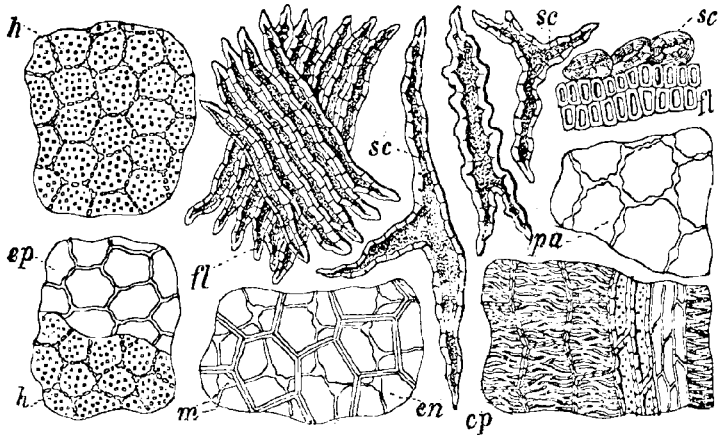


Fig. 2. — *Eléments anatomiques de la coque d'arachide.*

cp, cellules ponctuées ; *en*, endocarpe ; *ep*, épicarpe ; *fl*, fibres ligneuses ; *h*, hypoderme ; *pa*, parenchyme ; *sc*, cellules scléreuses.

toire à l'assiette, on les rassemble dans sa partie centrale ; si l'on incline cette assiette, la plus grande partie des débris de lin décolorés et plus légers s'écoulent avec le liquide, et l'on peut isoler avec un pinceau la plus grande partie des fragments durs et colorés. On peut, par une série de décantations ou en utilisant la différence de teinte, séparer les éléments durs et colorés des éléments blancs et mous et arriver ainsi à un dosage des matières introduites frauduleusement : question toujours assez difficile à résoudre lorsqu'il s'agit de mélanges de poudres.

Afin d'apprécier la nature de ces éléments bruns étrangers, il suffit d'en prendre une parcelle, de la broyer avec un agitateur sur une lame de verre ou de la dissocier avec une aiguille. Il est

facile de se rendre compte si l'on a affaire à des graines étrangères ou à de la coque d'arachide. Dans ce dernier cas, on constate que les éléments durs de cette coque sont toujours formés de plusieurs couches de fibres allongées dans le même sens, mais dont la direction s'entre-croise d'une couche à l'autre (fig. 2). Très souvent ces fibres entre-croisées sont accompagnées par les cellules scléreuses, dont l'agglomération donne à la coque d'arachide sa résistance toute spéciale. Les autres éléments anatomiques reproduits sur la figure 2 doivent se retrouver dans les parties blanchâtres restant sur le tamis avec les téguments du lin. Ils représentent les parties molles de la coque d'arachide, qui sont incolores ou peu colorées.

Pour fixer le poids de coques d'arachide introduit dans un tourteau, il suffit de peser les parcelles colorées qu'on a pu isoler d'une proportion fixe (10 gr.) de tourteau suspect, traité par la méthode que je viens d'indiquer, et de se baser sur ce résultat, qui m'a été fourni par une série d'observations répétées, que, dans la coque d'arachide entière ou pulvérisée, les portions fibreuses qui résistent à l'action de l'hypochlorite représentent un peu plus de la moitié de son poids.

Dosage des matières minérales. — Les tourteaux de lin sont fréquemment additionnés de sable, de terre, d'ocre. Afin d'apprécier la proportion de ces matières insolubles, on peut traiter 2 gr. de tourteau pulvérisé par le tétrachlorure de carbone, isoler le dépôt et le peser.

Souvent aussi on additionne ces produits de chlorure de sodium. Dans ce cas, il est nécessaire de recourir à l'incinération et de doser les chlorures contenus dans le liquide provenant des cendres lixiviées à l'eau distillée. Dans les bons tourteaux de lin que j'ai essayés, j'ai trouvé que le poids des cendres ne s'éloigne pas sensiblement de 6,5 à 7 p. 100.

Sur une falsification de la poudre de noix vomique,

Par M. A. JUILLET.

J'ai eu dernièrement l'occasion d'examiner un échantillon de poudre de noix vomique, et, à ma grande surprise, j'ai constaté que ce produit était mêlé de grignon d'olives. J'ai voulu alors me rendre compte si ce n'était qu'un cas isolé; mais, en étendant mes recherches, j'ai acquis la certitude que la *majorité* (les 8/10) *des poudres de noix vomique* prélevées chez les droguistes et les pharmaciens *étaient falsifiées.*

Aussi ai-je tenu à mettre en garde mes confrères contre une falsification aussi grave.

Une poudre de noix vomique est caractérisée au microscope par les éléments suivants (Fig. 1) :



Fig. 1. - Grossissement 230 diam. — Poudre de noix vomique. — C et Cb, cellules de l'albumen ; P, poils brisés ; Pb, base de poil ; Ps, sommet de poil ; S, sclérites.

1° Une grande quantité de fragments de poils P, dont la base Pb est très reconnaissable : celle-ci est, en effet, renflée en ampoule, légèrement allongée parfois à une extrémité, l'autre extrémité montrant la naissance des cannelures du poil ; souvent

on y distingue des *fentes longitudinales ou transversales, disposées en ligne spiralee* ; la cavité n'en est jamais visible directement.

Assez rarement, dans les poudres très fines, on rencontre le *sommet de ces poils Ps*, qui est émoussé, couvert d'épaississements filamenteux repliés sur eux-mêmes à une extrémité, légèrement tordus en corde sur le reste du poil et divergents au point de fracture.

2° *Des cellules de l'albumen* brisées Cb ou entières C. Leur forme est alors plus ou moins polygonale ; leurs parois sont nacrées et brillantes, tantôt minces, tantôt épaisses, suivant qu'elles appartiennent aux parties externes ou profondes de la graine ; la lamelle de jonction est nette parfois, et la cavité assez régulière est partiellement remplie d'un contenu jaunâtre, grumeleux, albuminoïde, mêlé à quelques gouttes d'huile.

3° *Des sclérites S*, de forme légèrement étoilée, qui, dans la graine, sont placés sous les poils et sont fortement *teintés en brun* ; leur cavité, très réduite, est peu distincte ; leurs parois sont épaisses et finement canaliculées ; les dimensions de ces cellules ne dépassent pas 30 μ .

Les poudres falsifiées par les grignons d'olive sont bien différentes (fig. 2).

On y rencontre *une grande abondance de fibres et de sclérites O*, tantôt isolés, tantôt groupés, de dimensions assez grandes (de 60 à 150 μ) ; leurs formes sont très variées, et *leurs parois, épaisses et brillantes, présentent de nombreux canalicules* ; leur *lumen est incolore et toujours très visible* ; de rares vaisseaux spirales et déroulés V s'y trouvent mêlés.

Aucun de ces éléments ne peut laisser place à un doute.

Certains sclérites légèrement colorés O et les bases des poils brisés Pb sont aisément distingués par la présence, sur ces dernières, de *fentes disposées en spirale, par la naissance de cannelures du poil, par l'absence de tout canalicule et de toute cavité distincte*.

Quant aux sclérites normaux de la noix vomique S, leur couleur, leur forme et leur structure ne permettent pas de les confondre.

Ces caractères distinctifs peuvent être complétés, au besoin, par les quelques réactions en usage ; la réaction de Pabst à la diméthylparaphénylène-diamine est particulièrement sensible. Cette réaction a été effectuée de la façon suivante et a donné de très bons résultats : un tube scellé de 0gr.50 de diméthylparaphénylène-diamine du commerce est brisé à une extrémité et mis en contact pendant un quart d'heure avec 100 cc. d'eau distillée

froide ; on dépose dans un tube à essai une pincée de la poudre à examiner ; on ajoute 10 cc. du réactif ; on agite, et l'on chauffe légèrement au bain-marie à 30° pendant 20 minutes. Dans ces conditions, la poudre de noix vomique pure forme, au fond du



Fig. 2. — Grossissement 250 diam. — Poudre de noix vomique falsifiée par des grignons d'olive. — O, fibres et sclérites ; V, vaisseaux spirales de grignons d'olive ; C, cellules de l'albumen ; P, poils brisés ; Pb, base de poil ; S, sclérites de la noix vomique.

tube, un dépôt gris-noirâtre ; les poudres frauduleuses contenant de petites quantités de grignon d'olive donnent un dépôt brun-rouge, surmonté d'une zone gris foncé plus ou moins nette-

ment tranchée ; ce dépôt est entièrement rouge lorsque la proportion de grignon d'olive est élevée.

A l'examen microscopique, les sclérites et les fibres des grignons d'olive se montrent alors vivement colorés en rouge carmin ; quant aux poils et aux cellules de la noix vomique, ils sont légèrement teintés en jaune.

En joignant à ces observations l'étude de la poudre en lumière polarisée, on observe que les éléments scléreux des grignons d'olive sont brillants et éclairés dans le champ obscur du microscope, tandis que les sclérites et les cellules de la noix vomique sont noirs ou très sombres. Dans ces conditions cependant, les fragments de poils sont fortement éclairés.

Les dosages effectués sur un de mes échantillons ont été très concluants :

Cendres.	0,660 p. 100
Alcaloïdes (dosage par le procédé du Codex).	0,830 p. 100

Soit un mélange supérieur à 50 p. 100

Cette falsification n'est pas récente : des échantillons de poudre en magasin depuis 7 ou 8 ans la présentaient très nettement.

Quant aux râpures commerciales, aucun des échantillons examinés ne contenait de grignon d'olive ; mais il est fréquent d'y rencontrer une forte proportion de râpures de *Phytelephas macrocarpa* (corozo ou ivoire végétal) : cette falsification fera d'ailleurs l'objet d'une prochaine étude en collaboration avec M. le professeur Planchon

(Travail fait au Laboratoire de matière médicale de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Les diastases du lait. — MM. BORDAS et TOUPLAIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 19 avril 1909). — On différencie le lait cru du lait cuit à l'aide de réactions colorées obtenues en ajoutant au lait de la teinture de gaiac ou certains composés phénoliques, colorations attribuées à l'existence, dans le lait de vache cru, d'un principe capable de provoquer des réactions oxydantes. On admet donc que ce lait contient des catalases, des peroxydases, etc., qui sont détruites par une température de 80°. Ces oxydases décomposent l'eau oxygénée, mettent l'oxygène à un état moléculaire susceptible d'exercer une

action immédiate sur les substances facilement oxydables, telles que le gaïacol et la paraphénylène-diamine.

MM. Bordas et Touplain ont étudiées ces réactions colorées, et ils ont constaté que, pour se produire, l'intervention des diastases du lait n'est pas nécessaire.

Si l'on prend un lait préalablement bouilli à 80°, lait dont les diastases sont détruites et qui ne donne pas de réaction colorée avec la paraphénylène-diamine en présence de l'eau oxygénée, et si l'on centrifuge ce lait, on obtient la crème à la partie supérieure et un dépôt au fond du tube. En faisant agir le même réactif sur la crème, on obtient la coloration caractéristique; le liquide décanté donne une réaction négative; la réaction est positive avec le résidu trituré avec l'eau.

Les résultats sont les mêmes si le lait a été porté à une température plus élevée (100 et 120°).

Si l'on extrait la caséine d'un lait cru, la paraphénylène-diamine donne, en présence de l'eau oxygénée, un abondant dégagement d'oxygène et une coloration bleue très intense; en répétant l'expérience avec de la caséine triturée avec de l'eau et provenant d'un lait porté à 80, 100 ou 120°, le résultat est le même.

Si l'on filtre sur une bougie de Berkefeld du lait cru sous une pression de 6 kilos, le liquide filtré ne donne pas la réaction; si l'on fait bouillir la caséine d'un lait cru avec ce liquide filtré sans la malaxer, on n'obtient ni décomposition de l'eau oxygénée ni coloration bleue.

Si l'on prend du lait bouilli, additionné préalablement du réactif, si l'on ajoute quelques fragments de pierre ponce et si l'on porte le tout à une douce température, la réaction se produit (1).

De ces expériences, MM. Bordas et Touplain concluent que c'est la caséine ou plutôt le caséinate de chaux qui décompose l'eau oxygénée; si cette action ne se produit pas dans le lait bouilli, c'est parce que la caséine soluble de Duclaux se précipite sur la caséine en suspension et forme une sorte d'enduit qui empêche la décomposition de l'eau oxygénée et, par suite, la réaction colorée avec la paraphénylène-diamine.

Modification du procédé de Buignet pour le dosage de l'acide cyanhydrique dans l'eau de laurier-cerise. — MM. GUÉRIN et GONET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1909). — On a abandonné le procédé de Buignet pour le dosage de l'acide cyanhydrique dans l'eau de laurier-cerise parce qu'il est très difficile d'obtenir la coloration bleue qui se produit à la fin de la réaction; cette teinte bleue est précédée d'une coloration rose, qui vire au mauve; si l'on s'aide

(1) C'est là un moyen qui permet de déceler la présence de l'eau oxygénée dans un lait chauffé, ce qu'on ne pouvait faire jusqu'ici.

en comparant la coloration obtenue à celle fournie par l'addition d'une goutte de liqueur titrée de sulfate de cuivre dans 100 cc. d'ammoniaque étendue, on ne réussit pas à obtenir l'égalité des teintes.

MM. Guérin et Gonet ont constaté qu'on évite les nuances pertubatrices ci-dessus mentionnées lorsqu'on ajoute à la liqueur cyanhydrique ammoniacale une petite quantité de sulfite de sodium.

Ayant trouvé le moyen d'obtenir une coloration finale bleu-céleste très nette, MM. Guérin et Gonet ont remarqué que la liqueur titrée dont Buignet a donné la formule et qu'on prépare en dissolvant 23 gr. 09 de sulfate de cuivre pur et cristallisé dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un litre de liqueur correspond à 7 gr. 49 d'acide cyanhydrique au lieu de 10 gr. Ils ont donc modifié la formule, et ils recommandent d'employer 30 gr. 81 de sulfate de cuivre pour le même volume de liqueur ; chaque dixième de cc. de cette liqueur correspond à 1 milligr. d'acide cyanhydrique.

Le mode opératoire indiqué par MM. Guérin et Gonet consiste à prendre 25 cc. d'eau de laurier-cerise dans un flacon d'Erlenmeyer de 200 cc. environ ; on ajoute 75 cc. d'eau, 10 cc. d'ammoniaque et 20 gouttes de lessive de soude ; on fait dissoudre dans ce mélange 0 gr. 50 de sulfite de sodium pur et sec ; on ajoute ensuite la solution de sulfate de cuivre jusqu'à apparition d'une légère teinte bleue persistante ; on multiplie par le nombre de divisions de la burette, et l'on a ainsi, en milligr., la quantité d'acide cyanhydrique contenu dans 100 cc. d'eau de laurier-cerise.

Ce procédé se prête très bien au titrage de toutes les solutions aqueuses d'acide cyanhydrique, mais il n'est pas nécessaire d'ajouter de la lessive de soude à ces solutions, cette addition ayant simplement pour but de prévenir la formation d'hydrobenzamide dans l'eau de laurier-cerise.

Dosage de la gomme dans les sirops. — M. AUGUET (*Annales des falsifications* de mars 1909). — On sait que le décret du 28 juillet 1908 fixe à 20 gr. par litre la quantité minima de gomme qui doit se trouver dans le sirop de gomme. Il est donc nécessaire de pouvoir effectuer ce dosage.

Parmi les procédés employés pour ce dosage, nous signalerons celui qu'a indiqué M. Meyer, de Nancy, et qui est basé sur la précipitation de la gomme par l'alcool.

On opère de la manière suivante :

5 cc. de sirop sont additionnés de 10 cc. d'alcool à 95° ; suivant la teneur en gomme, on obtient, après agitation :

a) Un précipité abondant, floconneux (plus de 20 gr. par litre) ;

b) Un trouble laiteux (15 à 20gr. par litre);

c) Un liquide limpide (moins de 15gr. par litre).

Dans ce dernier cas, on ajoute dans le tube à essai de 1 à 5 gouttes de solution de sulfate de cuivre à 10 p. 100 ; l'addition étant faite avec précaution, la gomme précipitée entoure d'un nuage blanc la strie bleue formée par le sulfate de cuivre.

La réaction est sensible, même au taux de 3 à 5 gr par litre.

Cette méthode a l'avantage d'être très rapide. Elle peut être utilisée pour faire un triage entre les sirops et permet de séparer, par exemple, ceux qui renferment au moins 20gr. de gomme par litre, mais elle manque de précision.

La méthode que propose M. Auguet est une modification du procédé Roussin, basé sur la précipitation de la gomme au moyen du perchlorure de fer. Ce procédé, décrit dans l'ouvrage de MM. Villiers et Collin, est d'une application assez longue, car il comporte quatre précipitations accompagnées de filtrations pénibles, qui rendent la pratique de l'essai très laborieuse.

L'auteur a simplifié cette méthode en réduisant à deux le nombre des précipitations et en utilisant le vide pour la filtration du précipité gélatineux de gomme et d'oxyde de fer.

Mode opératoire : 25cc. de sirop sont versés dans un verre à pied de 90cc. avec quelques cc. d'eau de rinçage, puis additionnés d'environ 0gr.50 de carbonate de chaux pulvérisé et d'un léger excès d'une solution de perchlorure de fer neutre; 5cc. environ de cette solution sont nécessaires; on agite vivement pour faciliter la formation du précipité, qui renferme toute la gomme à l'état de combinaison avec le sel de fer, et on laisse reposer pendant une heure. Il est *indispensable, pour que la précipitation soit complète, d'opérer en solution concentrée, neutre ou à peine acide, et de préparer la solution du sel ferrique au moment de s'en servir* (1).

On verse le liquide surnageant, qui doit être très légèrement coloré en jaune, et le précipité dans un entonnoir conique en verre, monté sur une fiole reliée à la trompe à vide; un disque en porcelaine perforé, recouvert entièrement par un petit rond de flanelle mouillé et bien adhérent, sert de surface filtrante; on fait fonctionner la trompe, avec modération au début, puis on augmente progressivement le vide pour le donner complètement lorsque tout le précipité est sur le filtre; on laisse alors tirer la trompe jusqu'à ce que l'égouttage du magma soit terminé.

Dans ces conditions, la filtration s'effectue en 15 à 20 minutes, et le liquide filtré est parfaitement limpide. Il peut être recueilli

(1) On prépare ce réactif de la façon suivante : 10cc. de perchlorure de fer à 45° Baumé sont additionnés de 10cc. d'eau distillée et de carbonate de chaux en poudre, qu'on ajoute par petites portions tant qu'il se produit une effervescence, après quoi on en ajoute encore une pincée, puis on laisse reposer; on décante la partie limpide, qui seule est utilisée.

et utilisé pour le dosage de la dextrine, si le sirop analysé est à base de sirop cristal.

On dissout ensuite le précipité dans le moins possible d'eau distillée bouillante, additionnée d'un cinquième d'HCl pur, contenue dans une fiole-pissette. Le volume total du liquide, y compris l'eau de rinçage de la flanelle filtrante et de l'entonnoir, ne doit pas dépasser 25 à 30cc.

La solution qui renferme la gomme débarrassée de la presque totalité du sucre, est versée dans un verre à pied de 500cc., puis additionnée de 12 à 15 fois son volume d'alcool à 95°; au bout de quelques instants, la gomme se précipite en légers flocons blancs, qui se rassemblent à la partie inférieure; afin d'obtenir un précipité d'un lavage facile, il est nécessaire d'employer un grand excès d'alcool et d'amorcer la précipitation en agitant énergiquement avec un agitateur.

On laisse alors reposer pendant deux heures, puis on jette le liquide et ensuite le précipité sur un filtre taré; on lave deux ou trois fois à l'alcool à 95°, afin d'éliminer les dernières portions de sel ferrique; on dessèche le filtre et son contenu pendant deux heures à 100-105°, puis on le pèse. Le poids trouvé, multiplié par 40, donne la quantité de gomme *anhydre* contenue dans un litre du sirop analysé.

Pour obtenir la quantité de gomme non déshydratée existant dans le produit, il faut tenir compte de la perte de poids que subit la gomme à l'étuve (15 p. 100). Il suffira donc de multiplier le poids trouvé précédemment par 1.176, facteur correspondant à cette perte de poids, pour avoir la teneur exacte du produit en gomme.

La réaction d'Halphen pour la caractérisation de l'huile de coton. — M. RONNET, chimiste au laboratoire de Reims (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1909). — M. Garnier a proposé d'apporter (1) au procédé proposé par M. Halphen pour la caractérisation colorée de l'huile de coton une modification qui ne paraît pas heureuse à M. Ronnet et qui peut induire l'expert en erreur lorsque la proportion d'huile de coton est faible (5 p. 100 par exemple). Pour le prouver, M. Ronnet a pris trois huiles d'œillette, additionnée de 5 p. 100 d'huile de coton démargarinée; il les a traitées par le procédé indiqué par M. Garnier, qui consiste à chauffer pendant une heure au bain-marie dans un tube surmonté d'un réfrigérant ascendant; au bout de ce temps, une seule de ces trois huiles a donné une très légère coloration orangé, et les deux autres étaient jaunes.

M. Ronnet, qui se conforme aux indications de M. Halphen

1. Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 209.

pour la recherche de l'huile de coton dans les huiles comestibles, a toujours obtenu des résultats satisfaisants ; il prend 2 cc. de l'huile à essayer, qu'il verse dans un tube avec 2 cc. d'alcool amylique et 2 cc. de sulfure de carbone contenant 1 p. 100 de soufre en dissolution ; il chauffe pendant une heure dans un bain d'eau salée à niveau constant maintenu en pleine ébullition ; au bout de ce temps, il ajoute de nouveau 1 cc. de sulfure de carbone soufré, et il chauffe encore pendant 30 à 40 minutes.

En opérant ainsi avec les trois huiles traitées d'après le procédé de M. Garnier, M. Ronnet a obtenu, au bout de 10 minutes de chauffe, une coloration rose très sensible, qui s'est accentuée au bout d'une heure.

Des huiles ne contenant que 2. p. 100 d'huile de coton donnent, de cette façon, une coloration rose-orangé très nette.

Lorsqu'un essai, effectué d'après la technique de M. Ronnet, a donné une coloration orangé ou rouge, on peut évaluer de la manière suivante la proportion d'huile de coton contenue dans l'huile essayée : on prépare, avec une huile pure aussi semblable que possible à celle mise en expérience, un type contenant à peu près la même proportion d'huile de coton que l'huile à analyser, ce que le premier essai indique facilement à un chimiste expérimenté ; on fait alors réagir le réactif d'Halphen sur ce type et sur l'huile ; la comparaison des colorations permet d'évaluer la proportion d'huile de coton.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage iodométrique de l'acide vanadique, de l'acide chromique et du fer dans un mélange de ces trois composés. — M. C. EDGAR (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1909, p. 280). — A 25 cc. d'une solution de vanadate de soude, de bichromate de potasse et de chlorure ferrique, on ajoute 1 à 2 gr. de bromure de potassium et 25 cc. d'HCl concentré, et l'on réduit le mélange à 25 cc. par distillation dans un courant d'hydrogène. Le brome dégagé est absorbé dans une solution alcaline d'iodure de potassium, qu'on refroidit ; on acidifie, et l'on titre au moyen de l'hyposulfite de soude N/10. Le chiffre obtenu correspond à la réduction de $V^{2}O^5$ en $V^{2}O^4$, et de CrO^3 en $Cr^{2}O^3$, le fer restant inattaqué ; le résidu de la distillation est mélangé avec 1 gr. d'iode de potassium, 10 cc. d'HCl concentré et 3 à 5 cc. d'acide phosphorique sirupeux ; on continue la distillation jusqu'à ce que le résidu soit réduit à 10 cc. environ. L'iode mis en

liberté correspond à la réduction de V^2O^4 en V^2O^3 et de Fe^2O^3 en FeO .

Dans 25 autres cc. de la solution primitive, on dose l'acide chromique seul, en acidulant avec SO^2H^2 , ajoutant 3cc. d'acide phosphorique sirupeux et un excès d'acide arsénieux N/10; au bout de 15 à 20 minutes, on rend le mélange alcalin par addition de bicarbonate de soude, et l'on ajoute un excès d'iode N/10; au bout de 30 minutes à 1 heure, l'excès d'iode est dosé par l'acide arsénieux, en ajoutant de l'amidon comme indicateur. D'après les trois valeurs obtenues, on peut calculer les quantités d'acide vanadique, d'acide chromique et de fer; l'erreur est inférieure à quelques dixièmes de milligr. pour 0 gr.06 à 0 gr.20 de substance. Les distillations peuvent se faire convenablement dans un vase cylindrique incliné, se composant d'une pipette de 100 cc., dont les deux tiges ont été recourbées; la plus basse est soudée à un petit entonnoir à robinet, qui peut être relié avec un appareil à hydrogène; la tige supérieure est d'abord soufflée en une petite boule pour retenir les projections, puis recourbée vers le bas, de manière à plonger dans le liquide absorbant.

N. B.

Sur le dosage du soufre dans le charbon et dans le coke. — M. HOLLIGER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, p. 436). — Cette étude fait partie d'une thèse présentée à Zurich en 1908. Nous la résumerons aussi succinctement que possible.

Dans les charbons fossiles, il existe du soufre à l'état minéral (sulfates, et principalement pyrite et marcassite) et à l'état organique, faisant partie de la constitution même du charbon. Dans le coke, il y a également du soufre sous ces deux états.

Au point de vue pratique, on s'intéresse surtout à la teneur en soufre combustible et en soufre total.

Les méthodes de dosage du soufre total par voie humide ont été reconnues inexactes; c'est la méthode par voie sèche de Eschka qui reste la plus employée. D'autres procédés sont basés sur l'attaque du charbon par fusion oxydante (Crossley, Antony et Lucchesi, Reitlinger, Neilson, v. Konek, Pellet), mais ils ont pour inconvénient de rendre solubles la silice et le fer, qui gênent plus tard la précipitation du sulfate de baryte.

On a eu recours aussi à la combustion dans la bombe calorimétrique au moyen du peroxyde de sodium et de l'oxyde de cobalt (Brunck).

L'auteur a étudié, (a) pour le dosage du soufre total, les procédés Eschka et Brunck, les méthodes au peroxyde de sodium et de la bombe calorimétrique; (b) pour le dosage du soufre combustible, les méthodes de Sauer, Dennstedt et Pfeiffer.

Le dosage du soufre aboutissant toujours à une détermination de SO^2H^2 , l'auteur a cherché à abrégé les opérations en utilisant

les procédés titrimétriques de dosage de SO^4H^2 . Les procédés volumétriques les plus convenables sont celui à la benzidine et celui au chromate de baryum

La méthode à la benzidine, telle qu'elle a été perfectionnée par Friedheim et Nydegger (1) est exacte; toutefois, dans le cas où l'on a employé du brome comme oxydant, la solution contient de l'acide bromhydrique, et l'on obtient des résultats faibles.

La méthode au chromate de baryum repose sur la précipitation à l'ébullition d'une solution de sulfate alcalin à peu près neutre par une solution acide de chromate de baryum. SO^4H^2 se précipite à l'état de SO^4Ba , et il reste une quantité équivalente de chromate alcalin en solution. Si l'on précipite par neutralisation l'excès de chromate de baryum, on peut, après filtration, titrer le chromate alcalin avec une liqueur d'hyposulfite de soude, après addition d'iodure de potassium et d'HCl. L'auteur a adopté, après essais, la modification de Bruhns (2), qui consiste à préparer le réactif chromique au moment de l'emploi; on prépare une émulsion de chromate de baryum en précipitant à l'ébullition 19 gr. 44 de K^2CrO^4 par 24 gr. 44 de BaCl^2 dissous dans 500 cc. d'eau; on laisse déposer, et, après deux ou trois lavages à l'eau chaude, on obtient du chromate de baryum exempt de chromate alcalin et de BaCl^2 ; ce précipité est dilué à 500 cc., de sorte que 1 cc. représente 0 gr. 05 de chromate de baryum. Pour les charbons contenant moins de 3 p. 100 de soufre, il faut 5 cc. de cette émulsion pour la précipitation; on dilue cette quantité dans 50 à 100 cc. d'eau; on ajoute 1 cc. d'HCl concentré, et l'on verse dans la solution bouillante des sulfates à précipiter; on fait bouillir pendant quelques minutes; on précipite par AzH^3 l'excès de chromate de baryum; on chasse l'ammoniaque par ébullition; on filtre à chaud, et on lave avec un peu d'eau chaude.

La précipitation du BaCrO^4 par l'ammoniaque est plus commode qu'avec CuCO^3 ; toutefois les filtrations sont plus difficiles; on tourne cette difficulté en ajoutant, avant la précipitation, 1 à 2 gouttes de Fe^3Cl^6 N/10; le précipité se dépose alors très bien, et l'on filtre rapidement (filtres Schleicher et Schüll, n° 591).

Le filtratum, recueilli dans une fiole d'Erlenmeyer de 800 cc. à bouchon rodé, est refroidi, additionné de 20 cc. de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100, amené à environ 500 cc. et, après un repos d'une demi-heure, titré avec l'hyposulfite N/10. Si l'on dépasse, on peut revenir avec la liqueur d'iode N/10. 1 cc. de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ N/10 = 1 milligr 07 de soufre.

A. DOSAGE DU SOUFRE TOTAL. — 1° La méthode *Eschka* est la plus employée. Certains ont craint que, dans le cas de charbons riches en soufre, tout celui-ci ne fût point absorbé par le mélange

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1907, t. XX, p. 9.

(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 573.

et qu'une partie ne fût ainsi perdue. Hundeshagen a recommandé de remplacer Na^+CO_3 par K^+CO_3 , qui présente, sur le carbonate de soude, l'avantage de retenir encore de l'eau à haute température et d'absorber ainsi plus énergiquement H^+S . L'auteur a constaté que cette modification est inutile lorsqu'on a la précaution de conduire le chauffage régulièrement.

Les sels de potassium et de sodium en solution ne gênent pas la précipitation de SO^+Ba . Le procédé Eschka peut être simplifié en employant CO_2 pour chasser le brome en excès à l'ébullition et titrant ensuite SO^+H^+ par le procédé au chromate de baryum; les résultats concordent absolument avec les pesées du SO^+Ba .

2° Le second procédé étudié, *celui de Sauer*, est plus spécialement destiné au dosage du soufre combustible, mais il sert également au dosage du soufre total en dosant le soufre restant dans les cendres. On brûle le charbon dans un courant d'oxygène; les produits de la combustion sont recueillis dans des solutions oxydantes pour transformer en SO^+H^+ tout le soufre volatilisé. La méthode est simple pour le coke et les anthracites, mais, dans le cas de charbons riches en produits volatils, il faut avoir recours à des appareils compliqués pour en assurer la combustion parfaite.

L'auteur a perfectionné la méthode en faisant la combustion dans un tube en verre d'émeraude très peu fusible, long de 55 centim. et portant à 5 centim. d'une extrémité un rétrécissement de 3 à 5 centim. de longueur sur un diamètre de 5 à 7 millim.; cette partie rétrécie reçoit des spirales en fil de platine de 0 millim. 4, qui, chauffées spécialement, forment substance de contact et assurent la combustion complète des produits volatilisés. L'absorption de SO^2 se fait dans deux tubes de Péligot garnis d'eau oxygénée à 1 p. 100 ou d'eau bromée.

L'eau oxygénée ne gêne pas le dosage à l'état de SO^+Ba ; on peut, d'ailleurs, la décomposer par ébullition en milieu alcalin.

Le tube doit être bien lavé, afin de recueillir les traces d'anhydride qui s'y déposent.

On dose le soufre dans les cendres en le fondant avec du carbonate de soude, dissolvant dans l'eau, oxydant par le brome, séparant SiO^2 et Fe^+O^3 comme d'habitude et précipitant finalement par BaCl^2 ; ce processus est long, mais c'est le plus certain.

L'auteur a constaté que le soufre total, dosé par ce procédé (soufre brûlé + soufre des cendres), est généralement plus élevé que celui indiqué par les méthodes Eschka et Hundeshagen.

3° Le *procédé Brunck* est basé sur la combustion du charbon mélangé d'oxyde de cobalt et de carbonate de soude dans un courant d'oxygène. Après combustion, on dissout le résidu à l'aide d' HCl ; on sépare la silice; on filtre et l'on précipite SO^+H^+ dans la solution. On peut s'assurer que les gaz de la combustion n'entraînent pas SO^2 en les faisant barboter dans une solution oxy-

dante. Dans le cas de charbons riches en produits volatils, il convient d'employer le tube à catalyseur, comme pour le procédé Sauer. 1 gr. de charbon est brûlé avec 2 gr. de mélange Brunck. Le cobalt ne gêne pas la précipitation de SO^*Ba , mais, si l'on constate que celui-ci a sur le filtre une teinte brunâtre, ce qui est due à des sels basiques de Co, il suffit d'ajouter un peu d' HCl à l'eau de lavage pour avoir un sulfate bien blanc.

Les chiffres fournis par ce procédé sont d'accord avec ceux des procédés précédents; il est plus rapide, mais on ne peut malheureusement pas l'appliquer pour doser SO^*H^2 volumétriquement en présence de Co.

4° *Le procédé au peroxyde de sodium* a été très recommandé, mais la solution finale dans laquelle on doit précipiter SO^*Ba est si riche en sels que le dosage n'est plus exact. Les 13 gr. de peroxyde employés donnent 18 gr. de NaCl , qui, dilués à 400 ou 500 cc. limite extrême, fournissent encore une solution à 4,5 p. 100 de NaCl , qui ne convient pas pour une précipitation correcte de SO^*Ba .

Par contre, on peut, en combinant ce procédé avec le titrage au chromate, obtenir une méthode très rapide, qui permet d'obtenir des résultats ayant une exactitude suffisante. En raison du volume important de précipité que donne l'ammoniaque, il convient de prendre une partie aliquote, afin d'éviter la filtration et le lavage, qu'il est difficile d'effectuer parfaitement.

Il faut observer, à propos de cette méthode, qu'un mélange de peroxyde de sodium et de charbon gras constitue une substance explosive dangereuse, surtout en présence de l'eau.

5° *Dosage par la bombe*. — Ce procédé donne généralement des résultats exacts, mais, dans certains cas, pour des combustibles riches en soufre et de faible pouvoir calorifique, on peut avoir, à l'ouverture de la bombe, des pertes de SO^2 ; il est alors indispensable de charger, avec la prise d'essai, de la paraffine ou de la naphthaline, afin d'élever la température de combustion.

Lorsque les charbons contiennent beaucoup de cendres, un peu de soufre y est retenu, ce qui tient aussi à la faible température de combustion.

La solution obtenue par le lavage de la bombe convient bien pour les titrages au chromate ou à la benzidine.

Dans le cas de combustibles normaux, c'est la méthode à la bombe qui fournit le plus rapidement des résultats exacts, en employant le titrage pour déterminer SO^*H^2 .

B. DOSAGE DU SOUFRE COMBUSTIBLE. — 1° *Méthodes de Sauer et Dennstedt*. — Le dosage du soufre combustible, d'après Sauer, est rendu plus rapide si l'on emploie un procédé de titrage pour doser SO^*H^2 , mais, contrairement à ce qu'a proposé Fischer, on ne peut se contenter de titrer par acidimétrie la quantité d'alcali non saturé dans les fioles d'absorption; dans ce cas, il faut évi-

demment employer l'eau oxygénée comme oxydant, mais le dosage est faussé par les petites quantités d' AzO^3H et d' AzH^3 qui se forment pendant la combustion. Par contre, on peut employer le titrage par le chromate ou à la benzidine si l'on utilise l'eau oxygénée comme oxydant ; il suffit d'en détruire ensuite l'excès.

Si l'on oxyde par le brome, le titrage par la benzidine ne convient plus.

Dennstedt a voulu combiner le dosage du soufre combustible avec l'opération de l'analyse élémentaire.

Derrière la substance de contact, il absorbe le composé du soufre par l'oxyde puce de plomb placé dans une nacelle et chauffé à 320° environ ; on reprend l'oxyde de plomb pour y doser le soufre par digestion dans le carbonate de soude. Cette méthode présente un inconvénient consistant en ce qu'on ne peut employer que 0 gr.3 au plus de charbon pour l'analyse ; il faut donc réunir le peroxyde provenant de deux combustions pour que la prise d'essai soit suffisante ; pour les charbons contenant moins de 2 p.100 de soufre, il vaut mieux ne pas utiliser la méthode Dennstedt et faire séparément les deux dosages.

2^e Méthode de Pfeiffer. — Pfeiffer a appliqué l'idée de Hempel consistant à brûler le combustible dans un grand récipient en verre rempli d'oxygène ; la combustion est commencée par un allumage électrique ou par une petite mèche d'amadou ; on opère dans un flacon de huit litres ; on place le charbon sur une nacelle d'amiante ou de platine. Le flacon est garni d'une solution de carbonate de soude et de peroxyde de sodium.

Pour des charbons normaux, ce procédé donne des résultats concordant avec ceux du procédé Sauer. Pour des échantillons riches en soufre, il y a des écarts sensibles, dus à l'irrégularité de la combustion.

D'ailleurs, on ne peut pas exiger d'une façon générale une concordance aussi absolue pour les dosages du soufre combustible que pour les dosages du soufre total ; les conditions de la combustion ont une grande influence sur la fixation du soufre dans les cendres. Au point de vue pratique, on ne peut pas en déduire d'indications précises sur la portion de soufre qui sera entraînée dans la distillation en vase clos ; d'autre part, certains auteurs se contentent, pour établir le soufre volatilisable, de doser le soufre restant dans les cendres de la combustion industrielle et de le retrancher du soufre total.

Dans tous les cas, le dosage du soufre combustible est indispensable pour établir exactement les résultats de l'analyse élémentaire.

L'auteur conclut finalement à l'adoption de la méthode Brunck pour le dosage du soufre total dans les charbons et dans les cokes, et de celle de Sauer pour le dosage du soufre volatilisable.

E. S.

Dosage de l'acidité dans les terres. — M. H. SÜCHTING (*Chem. Zeit. Rep.*, 1909, p. 114). — La méthode de Tacke pour le dosage de l'acidité dans les terres présente cet inconvénient que, aussitôt que le contact a lieu entre le carbonate de chaux et la terre, les substances organiques sont décomposées avec mise en liberté de CO². Les essais de l'auteur pour améliorer cette méthode ont montré que les alcalis caustiques et leurs carbonates provoquent une décomposition rapide des substances organiques. Ils exercent probablement une action hydratante sur les corps neutres, tels que les anhydrides d'acides ou lactones, et formant avec eux des sels, tandis que CO² des carbonates est mis en liberté. Il est donc nécessaire d'employer la méthode au carbonate de chaux. Dans des expériences ultérieures, on a trouvé que, après traitement de la terre par le carbonate de chaux pendant 3 heures dans un courant d'hydrogène, comme dans la méthode de Tacke, un léger dégagement d'hydrogène continuait encore pendant longtemps. Ce fait a été attribué à la décomposition des matières organiques et non à l'action des microorganismes.

N. B.

Action de la chaleur sur les constantes physiques de l'huile de coton. — MM. E. FULMER et T.-G. MANCHES-TER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1909, p. 76). — Les auteurs ont constaté que la chaleur ne modifie pas les constantes physiques de l'huile de coton, sauf en ce qui concerne les acides gras libres, même lorsqu'on la prolonge jusqu'à ce que l'huile ne réduise plus le nitrate d'argent et ne donne plus la réaction d'Halphen.

Sur les méthodes d'examen du vinaigre. — MM. J. BRODE et W. LANGE (*Arbeit. Kaiserl. Gesundheitsamte*, 1909, p. 1). — L'acide acétique dans le vinaigre peut être dosé exactement en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur, après une dilution suffisante de la prise d'essai. Les résultats obtenus sans dilution, par touches sur le papier de tournesol, ont été trouvés inférieurs de 1 p. 100 environ, exprimés en solution alcaline N/2. Même dans le cas de vinaigre fortement coloré, l'addition d'une trace d'acide minéral peut être décelée par le papier au méthyl-orange.

Pour le dosage de la glycérine, la méthode Zeisel et Fauto à l'iodure (1), pratiquée de la même façon que pour le vin sur le résidu de l'évaporation, a donné des résultats très satisfaisants. Le dosage du résidu total dans le vinaigre montre qu'une certaine proportion d'acide acétique est retenue par le résidu et que, pour obtenir des résultats exacts, cet acide doit être

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 35 et 309.

titré. Ainsi, dans un vinaigre de vin commercial, le résidu était de 0,79 p. 100 et contenait 0,2 p. 100 d'acide acétique. Si la capsule était agitée continuellement pendant l'évaporation, le résidu du même vinaigre était de 0,64 p. 100 et contenait 0,08 p. 100 d'acide acétique.

Pour le dosage de l'acide oxalique, la meilleure méthode consiste à neutraliser le vinaigre et à précipiter l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux, qui, après purification par des réprecipitations en présence d'un excès de calcium, est finalement titré par le permanganate de potasse.

La recherche des métaux lourds (plomb, cuivre, étain, zinc) est difficile lorsque le vinaigre est fortement coloré. La méthode suivante est recommandée : on ajoute 1 cc. d'HCl concentré à 10 cc. de vinaigre porté à l'ébullition, et le liquide est additionné peu à peu de chlorate de potasse (0gr.10 à 0gr.15) jusqu'à coloration jaune pâle, après quoi on fait bouillir pendant une minute ; on traite par l'acétate de soude (afin de chasser HCl libre), et l'on fait passer un courant d'H²S. De cette manière, il est possible de déceler 16 milligr. de plomb, 21 millig. de cuivre ou de zinc et 30 millig. d'étain dans un litre de vinaigre de vin.

L'acide salicylique peut être dosé en ajoutant quelques gouttes de SO²H² à l'échantillon et agitant avec un égal volume d'éther. L'extrait éthéré est lavé deux fois avec de l'eau contenant SO²H², puis mélangé avec un peu d'eau et évaporé au bain-marie. L'acide salicylique est dosé colorimétriquement dans le résidu.

L'acide benzoïque se trouve rapidement par la méthode de Leach. Le résidu de l'extrait éthéré du vinaigre est chauffé au-dessus d'une petite flamme sur un verre de montre couvert par un autre verre, un diaphragme de papier à filtre étant interposé entre les deux verres ; l'acide benzoïque passe à travers le papier et se sublime sur le verre supérieur, tandis que les impuretés volatiles sont retenues sur le papier. Les cristaux peuvent être reconnus par leur forme et par leur réaction en présence du chlorure ferrique. 1 millig. d'acide benzoïque peut ainsi être décelé avec certitude dans 100 cc. de vinaigre de vin, mais pas avec certitude dans le vinaigre de malt.

N. B.

Recherche de l'écorce de Yohimbi dans les préparations médicamenteuses. — M. C. GRIEBEL (*Zeit. Unters. Nahr. und Genussm.*, 1909, p. 74). — La présence de l'écorce de Yohimbi (*Corynanthe Yohimbe* du Cameroun) peut être décelée dans les médicaments au moyen du microscope et des essais chimiques. Microscopiquement, l'écorce est caractérisée par la présence de larges fibres d'écorces, exemptes de pores et de cellules sclérenchymateuses. Il y a des cellules comprimées, poreuses, généralement exemptes de pigment. Les cellules parenchyma-

teuses ont des parois brunes; elles sont presque exemptes d'amidon, mais montrent des masses de particules rouge-brun. Les essais chimiques portent sur les réactions colorées données par la yohimbine, qui est l'un des alcaloïdes que contient l'écorce. Cet alcaloïde peut être obtenu par extraction à l'éther d'une solution alcaline du médicament. Les autres alcaloïdes sont aussi extraits, mais leur présence n'influence pas les réactions. Les essais sont faits sur le résidu obtenu en évaporant la solution éthérée. La yohimbine, traitée par SO^2H^2 concentré, ne donne pas de coloration, mais si l'on ajoute un petit cristal de bichromate de potasse, il se produit une raie bordée de bleu-violacé. Cette coloration vire au gris-bleu, puis au brun-verdâtre.

AzO^3H concentré donne une coloration jaune intense. Avec le réactif d'Edmann, on obtient une coloration gris-bleu sombre, qui se change en vert-jaunâtre; le réactif de Fröhde donne une coloration gris-bleu, qui vire presque aussitôt au bleu foncé, puis au vert.

Le réactif de Mandelin (1 partie de vanadate d'ammoniaque pour 200 parties de SO^4H^2) produit une coloration bleu foncé, tandis que le réactif lui-même devient orangé et finalement rouge.

N. B.

Dosage de l'eau dans les solutions de sapocrésol. — M. W. SPALTEHOLZ (*Chem. Zeit.*, 1900, p. 181) — Les solutions de sapocrésol ne contenant pas plus de 13 p. 100 d'eau et environ 61 p. 100 ou moins de crésol sont miscibles en toutes proportions avec l'acide acétique cristallisable, et l'on obtient une solution limpide.

Si le sapocrésol contient une proportion d'eau plus élevée, l'addition d'acide acétique, faite goutte à goutte, produit un trouble qui disparaît seulement par addition d'un excès d'acide. De même, le titrage du savon avec l'acide acétique à 50 p. 100 donne l'évaluation de la quantité d'eau présente, si l'on compare la quantité d'acide nécessaire pour donner un trouble avec l'échantillon à examiner, avec celle qu'il faut employer dans le cas de savons d'une teneur en eau connue.

N. B.

Cause du rougissement du phénol. — M. GIBBS (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 163). — On sait qu'au bout d'un certain temps le phénol se colore en rouge; cette coloration a été attribuée à une oxydation se produisant sous l'influence de l'humidité, de l'oxygène et de la lumière. D'après l'auteur, cette coloration est due à la formation de quinone et d'acide pyrocatéchique.

Recherche rapide du pétrole dans l'essence de térébenthine. — M. FREY (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1908, p. 473). — On prend, dans un tube gradué en dixièmes de cc.,

10 cc., de l'essence de térébenthine à essayer ; on ajoute 30 cc. d'aniline ; on agite vivement pendant 5 minutes ; si l'essence contenait du pétrole, celui-ci se rassemble dans la couche supérieure après éclaircissement de la couche inférieure. Une simple lecture permet d'en déterminer la quantité.

Réaction colorée du pétrole. — M. ARRAGON (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 43). — La réaction que propose l'auteur permet de distinguer le pétrole d'Amérique des pétroles européens (de provenance d'Autriche, de Galicie ou de Russie).

Ces divers pétroles réagissent différemment au contact d' AzO^3H ($D = 1,4$) parfaitement pur et débarrassé de l'acide nitreux qu'il peut contenir par ébullition avec un peu d'urée.

Si l'on introduit dans un flacon à l'émeri parties égales d'acide et de pétrole, et si l'on agite pendant 30 secondes environ, on constate que le pétrole américain se colore en violet ; la couche d'acide se colore en jaune.

Les pétroles d'Autriche, de Galicie et de Russie deviennent jaunes, et l'acide brunit.

Si l'on se trouve en présence d'un mélange contenant du pétrole américain, il se forme, tout d'abord, une légère coloration violette, puis, si l'on continue à agiter, la couleur passe subitement au jaune.

Cette réaction permet de déceler 10 p. 100 de pétrole autrichien dans le pétrole américain.

Fausse essence de lavande. — (*Bulletin semestriel de Schimmel*, 1908, I, p. 75). — On trouve dans le commerce des essences de lavande dites d'Espagne, qu'on présente comme équivalentes à l'essence de lavande française ; or, on ne sait rien de précis sur la provenance de ces essences ; ce qui est certain, c'est qu'elles n'ont rien de commun avec l'essence de lavande et que leurs caractères sont plutôt ceux de l'essence d'aspic.

Voici quelques-uns des caractères de ces fausses essences de lavande, dont l'odeur diffère de celle de l'essence de lavande vraie :

Densité à 15°, de 0,9066 à 0,9084.

Pouvoir rotatoire, de — 0°5 à — 1°25.

Indice de saponification, de 6,6 à 13,1.

Solubilité dans l'alcool à 70°, de 2 volumes à 2 volumes 5.

L'essence de lavande française présente les caractères suivants :

Densité à 15°, de 0,882 à 0,895.

Pouvoir rotatoire, de — 3° à — 9°.

Solubilité dans l'alcool à 70°, de 2 à 3 volumes.

L'essence française renferme de 30 à 45 p. 100 d'acétate de linolyte, correspondant à un indice d'éther de 86 à 130.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse des huiles minérales, des matières grasses, des goudrons et bitumes et des produits dérivés, par le Dr HOLDE, professeur à l'École des hautes études de Berlin, traduit de l'allemand, par le Dr L. GAUTIER. 1 vol. de 527 pages. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saint-Pères, Paris). Prix du vol. relié : 20 francs. — L'analyse des huiles minérales et des graisses a subi depuis quelques années de nombreux perfectionnements. Cette analyse, si délicate et si complexe, permet maintenant de déterminer la composition de ces corps et de reconnaître les nombreuses falsifications dont ils sont l'objet.

Les matières *lubrifiantes*, les huiles de graissage, qui sont maintenant fabriquées presque exclusivement avec des huiles minérales, ont été l'objet, pendant ces derniers temps, d'études importantes, et il est possible de pratiquer maintenant l'essai de ces huiles pour déterminer si elles sont propres à l'usage auquel on les destine. Aussi l'étude de ces huiles occupe-t-elle une place très importante dans ce volume. M. Gautier l'a complétée en y ajoutant la description des procédés et appareils utilisés plus spécialement dans les laboratoires français, et il a également ajouté les travaux parus depuis la publication de la deuxième édition allemande (1905).

Le chapitre I^{er} est consacré au pétrole et aux produits qui résultent de son traitement ; le chapitre II est consacré aux goudrons et bitumes solides ; le chapitre III aux graisses saponifiables et aux cires, et le chapitre IV aux produits fabriqués à l'aide des graisses saponifiables et des cires.

Nous signalons tout particulièrement cet intéressant volume aux analystes, qui y trouveront de nombreux documents concernant l'essai des huiles minérales.

Manuel du chimiste-métallurgiste pour l'industrie des métaux autres que le fer, par H. NISSENSON, ingénieur diplômé, et W. POHL, docteur ès sciences, traduit de l'allemand, par Ad. Jouve. 1 vol. de 108 pages. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saint-Pères, Paris). Prix : 5 fr. — Le but de cet ouvrage est d'initier le chimiste aux travaux pratiques d'analyse des laboratoires métallurgiques. Les méthodes décrites sont celles dont l'application pratique est la plus fréquente et qui ont toujours donné les meilleurs résultats. L'intention des auteurs était, d'abord, d'expliquer les différentes méthodes d'analyse simplement par des exemples, ce qui faisait passer en revue en même temps les différents produits métallurgiques. Ils ont renoncé à ce projet en raison de la grande diversité des questions à traiter, car il paraissait nécessaire d'exposer les propriétés générales et analytiques des corps et leurs actions réciproques. Une pareille étude sortait des limites d'un manuel de laboratoire. Il existait déjà un grand nombre d'excellents traités d'analyse, dont quelques-uns sont d'un usage courant pour les chimistes. Ils ont donc décrit rapidement les généralités. Ce volume, qui est le second de la série des manuels de laboratoire, présente les qualités de précision que nous avons signalé dans le précédent.

Les nouveautés chimiques pour 1909, par C. POULENC. 1 vol. de 336 pages. (J.-B. Baillière, éditeur, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 francs. — Nos lecteurs connaissent cet intéressant ouvrage, que M. Poulenc publie chaque année depuis 1896. Voici les appareils les plus intéressants qui sont décrits dans le volume qui vient de paraître.

Dans le premier chapitre, on trouve les appareils de physique s'appliquant plus particulièrement à la chimie, tels que ceux destinés à la détermination des températures, des densités de vapeur, des points de fusion, etc.

Signalons les spectrographes de Hilger, qui permettent d'obtenir avec netteté, sur la plaque photographique, toutes les lignes d'un spectre jusque dans les parties les plus reculées de l'ultra-violet ; le travail de M. Dongier sur le dispositif ultra-microscopique de Cotton et Mouton.

Dans le deuxième chapitre, sont groupés les appareils de manipulation chimique proprement dite ; citons les appareils de chauffage de Lequeux, les appareils à distillation fractionnée de Vigreux.

Dans le troisième chapitre, appareils d'électricité, on trouve la description des fours électriques de Clerc-Minet et les appareils de Laborde destinés à déterminer la radioactivité.

Le quatrième chapitre est consacré aux appareils s'appliquant à l'analyse chimique ; signalons l'analyseur enregistreur de Max Brenot, qui permet de suivre la marche d'un foyer par l'étude des gaz de la combustion ; l'appareil de Lemoult pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles gazeux ; les appareils d'Ogier et Kohn-Abrest pour la recherche des traces d'oxyde de carbone dans l'air, etc.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré aux appareils intéressant la bactériologie.

Ce volume est, comme les précédents, une source précieuse de documentation pratique pour le chimiste analyste.

Législation et jurisprudence nouvelles sur les fraudes et falsifications (2^e édition), par M. X. DE BORSAT, avocat à la Cour d'appel de Paris, avec préface de M. E. Roux, docteur ès sciences, chef du service de la répression des fraudes. 1 vol. de 560 pages. (Marchal et Billard, éditeurs, 27, place Dauphine, Paris). Prix : 7 fr. 50. — L'accueil fait à la première édition de cet ouvrage est le meilleur garant des qualités qu'on y trouve : science, méthode, clarté. Cette deuxième édition a été entièrement refondue, augmentée, mise à jour, éclairée par deux tables (analytique et alphabétique) des matières.

« La première édition, écrit M. Roux dans sa préface, venait à une heure tellement propice que bientôt elle fut épuisée. J'y ai, pour ma part, trouvé tant de renseignements précieux, elle a été, pendant plusieurs mois, si bien mon *vade-mecum* que j'ai accepté avec le plus grand plaisir d'écrire cette préface, heureux de saisir l'occasion qui m'était offerte de payer à ce livre ma dette de reconnaissance. L'édition que voici, impatientement attendue, marque les étapes qui ont été parcourues depuis deux ans.... J'exprime le vœu que ce livre trouve auprès des lecteurs le succès qu'il mérite. Du reste je ne doute pas de ce succès. »

Cette nouvelle édition renferme des documents très intéressants sur la jurisprudence toute récente des fraudes alimentaires et, à ce titre, elle sera consultée avec le plus grand fruit par les chimistes qui, de par leur profession, sont dans l'obligation de connaître, dans son ensemble, ses détails et son application, la législation et la jurisprudence si complexes et si pleines d'actualité des fraudes et falsifications.

Voici quel est le plan de l'ouvrage :

Première partie : législation générale, étude de toutes les lois, décrets, arrêtés, circulaires, etc.

Deuxième partie : dispositions spéciales aux divers produits et professions. L'ordre suivi est l'ordre alphabétique. Chaque produit est successivement traité : discussion au Congrès de Genève et définitions, prélèvements, méthode d'analyse, législation (textes et commentaires), manipulations licites et falsifications, jurisprudence résumée.

Troisième partie : jurisprudence, décisions d'ordre général et spéciales à chaque produit.

Nous joignons nos vœux à ceux de M. Roux pour le succès de cette seconde édition.

Les trépidations et les vins. - Les vins retour de l'Inde. - Le vieillissement mécanique des vins et des cognacs, par M. le Dr P. CARLES. (Feret et fils, éditeurs à Bordeaux, et Mulo, rue Hautefeuille, Paris).

Dans cet opuscule de 20 pages, l'auteur œnologue bien connu établit de façon rigoureusement scientifique pourquoi les trépidations sont toujours funestes aux vins en traitement ordinaire ; comment, au contraire, le roulis des navires allant dans l'Inde est essentiellement favorable aux vins. Enfin, dans une troisième partie, il établit combien il serait aisé partout d'arriver à un aussi bon résultat. Il montre que les cognacs se prêtent mieux encore que les vins au vieillissement mécanique.

Cette question intéresse, d'un côté, ceux qui ont la curiosité scientifique et, d'autre part, tous ceux qui s'occupent des boissons fermentées et des liqueurs spiritueuses de tout nom et de toute nature.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse. — Le numéro d'avril (n° 9 de la deuxième série) de cet intéressant *Bulletin* est divisé comme les précédents. La première partie (travaux scientifiques) renferme une étude de M. Vèzes, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, sur l'industrie résinière landaise, une monographie de deux nouveaux végétaux exotiques, dont les fleurs renferment des essences parfumées, le *Michelia champaca* et le *Plumiera acutifolia*.

La deuxième partie est une revue industrielle dans laquelle se trouvent de curieuses photographies indiquant les dégâts produits dans le Midi par les chutes de neige de février 1903, dégâts qui ont été très importants sur les oliviers.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret délimitant la région ayant droit de se servir de la dénomination Armagnac. — Par décret du 25 mai 1909, les appellations régionales *Armagnac*, *eau-de-vie d'Armagnac*, sont exclusivement réservées aux eaux-de-vie provenant des vins récoltés et distillés dans les territoires ci-après délimités :

1^o RÉGION DU BAS-ARMAGNAC. — *Département du Gers.* — *Arrondissement de Condom* : Toutes les communes des cantons de Cazaubon, de Nogaro et d'Eauze. — *Arrondissement de Mirande* : Les communes d'Avéron-Bergelle, de Fusterouau, de Margouet-Meymes, de Sarragachies, de Thermes-d'Armagnac, du canton d'Aignan ; les communes d'Arblade-le-Bas, de Barcelonne-du-Gers, de Caumont, de Gée-Rivière, de Lelin-Lapujolle, de Maulichères, de Saint-Germès de Tarsac et de Vergoignan, du canton de Riscle.

Département des Landes. — *Arrondissement de Mont-de-Marsan* : Les communes de Bethazer, de Créon, d'Escalans, de Gabarret, de Mauvezin, de Parleboscq, de Saint-Julien-d'Armagnac, du canton de Gabarret ; les communes de Castandet, de Cazères-sur-l'Adour, du Lusagnet et du Vignau, du canton de Grenade ; les communes d'Arouille, de La Bastide-d'Armagnac et de Saint-Justin, du canton de Roquefort ; la commune de Saint-Gein, du canton de Villeneuve-de-Marsan, et la partie du canton située à l'est de la route de Bordeaux à Pau.

2^o RÉGION DE LA TÉNARÈZE. — *Département du Gers* — *Arrondissement de Condom* : Toutes les communes des cantons de Montréal, de Valence et Condom. — *Arrondissement d'Auch* : Toutes les communes du canton de Vic-Fezensac. — *Arrondissement de Mirande* : Les communes d'Aignan, de Bouzon-Gellenave, de Castelnavet, de Lous-sous-Débat, de Lupiac, de Pouydraguin, de Sabazan et de Saint-Pierre d'Aubezies, du canton de Mirande.

Département du Lot-et-Garonne. — *Arrondissement de Nérac* : Toutes les communes du canton de Mézin ; les communes d'Andiran, de Fréchou et de Nérac, du canton de Nérac ; les communes de Fieux, de Francescas, de Lasserre, et de Moncrabeau, du canton de Francescas.

La dénomination *Ténarèze* est réservée aux armagnacs provenant des territoires énumérés dans ce paragraphe 2^o.

3^o RÉGION DU HAUT-ARMAGNAC. — *Département du Gers.* — *Arrondissement d'Auch* : Toutes les communes des cantons d'Auch nord et d'Auch sud et du canton de Jegrin. — *Arrondissement de Lectoure* : Toutes les communes des cantons de Lectoure et Fleurance. — *Arrondissement de Mirande* : Toutes les communes des cantons de Marciac, de Masseube, de Miélan, de Mirande, de Montesquieu, de Plaisance ; les communes d'Aurensan, de Bernède, de Corneillan, de Labarthète, de Lannux, de Projan, de Riscle, de Saint-Mont, de Ségos, de Verlus et de Viella, du canton de Riscle.

Département du Lot-et-Garonne. — *Arrondissement de Nérac* : Toutes les communes du canton de Lavardac ; les communes de Lamontjoie, de Nondieu et de Saint-Vincent de la Montjoie, du canton de Francescas ; les communes de Calignac, d'Espieus, de Mondcaut, de Montagnac-sur-Avignon et de Saumont, du canton de Nérac ;

la commune de Durance, du canton de Houeillès. — *Arrondissement d'Agen* : Toutes les communes du canton de Laplume.

L'appellation *Haut-Armagnac* est réservée aux armagnacs provenant des territoires énumérés dans le paragraphe n° 3.

Société des amis des sciences. — La Société de secours des amis des sciences, fondée en 1857 par un illustre chimiste, le baron Thénard, a tenu, le 8 de ce mois, sa séance annuelle. M. Gaston Darboux, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, a été réélu président; MM. Aucoc et Picard, membres de l'Institut, vice-présidents; M. Joubin, professeur au Muséum, secrétaire; M. R. Fourret, associé de la librairie Hachette et Cie, trésorier.

Pendant la dernière année, la Société a versé 80 pensions à de vieux savants et à des veuves de savants professeurs et inventeurs frappés par le malheur. Elle a, en outre, donné des subsides pour l'éducation et l'instruction de 70 enfants, distribué des secours urgents à 35 veuves et enfin entretenu 20 pensionnaires à la Maison de retraite de Galignani.

Cette belle et grande œuvre de réparation et de justice sociale fait appel à tous les hommes de cœur et d'intelligence, à toutes les personnes qui s'intéressent aux sciences, notamment aux industriels qui tirent des applications multiples des sciences des profits auxquels les savants qui les ont découvertes n'ont le plus souvent aucune part.

Pour souscrire et pour tous renseignements, prière de s'adresser au siège de la Société, 79, boulevard Saint-Germain, à Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres leur 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 Michélet, Paris (6).

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

INGÉNIEUR CHIMISTE (I. C. P.) Licencié ès sciences, chef du service de cyanuration aux mines d'or du Chatelet, désire situation dans industrie minière. — S'adresser à M. R. Gardinier, mines du Chatelet, à Chambon (Creuse).

Le Gerant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse des échantillons d'aluminium ; procédé de dosage direct de l'aluminium métallique,

Par M. E. KOHN-ABREST.

On se préoccupe à juste titre de trouver, pour le dosage de l'aluminium métallique, des méthodes pratiques et rapides ; j'ai déjà eu l'occasion d'en indiquer plusieurs, qui permettent de se rendre compte rapidement de la quantité d'oxyde d'aluminium existant soit dans les poudres, soit dans les rognures d'aluminium (1). Pour les poudres d'aluminium à grains très petits, le dosage de l'aluminium métallique et l'appréciation des impuretés sont facilités par ce fait que ces poudres sont, en général, d'une homogénéité beaucoup plus grande que les rognures obtenues avec un barreau d'aluminium.

Les écarts entre les quantités d'impuretés (fer, silicium) qu'on trouve dans les rognures obtenues à la mèche, dans un même lingot, sont considérables. J'ai eu maintes fois déjà l'occasion d'attirer l'attention sur ce fait, qui est d'ailleurs assez connu.

L'échantillon moyen est donc très difficile à obtenir ; le meilleur procédé, pour obtenir la teneur moyenne des impuretés, est de faire plusieurs analyses du fer et du silicium d'un échantillon moyen de rognures provenant d'un même barreau d'aluminium et de tenir compte de tous les résultats obtenus, même s'ils s'écartent l'un de l'autre, du simple au triple par exemple.

J'indiquerai ici une méthode qui me paraît devoir donner des résultats rapides et pratiques pour l'analyse de l'aluminium et de certains de ces alliages.

Dans un mémoire publié récemment (2), j'ai étudié l'action du gaz chlorhydrique sur l'aluminium en poudre ou en rognures, et il m'a été possible de tirer de cette étude une méthode d'analyse pour ainsi dire *directe* de l'aluminium métallique.

Je rappellerai, d'abord et très rapidement, qu'à des températures relativement basses (300°) (3), le gaz chlorhydrique desséché attaque rapidement l'aluminium préalablement chauffé à la même température dans un courant d'hydrogène. Lorsque les

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 96.

(2) *Bull. Société chimique* du 20 juillet 1909.

(3) *Loco citato*.

proportions de fer sont faibles (0,5 à 0,6 p. 100), il suffit de maintenir l'attaque par le gaz chlorhydrique pendant 25 minutes environ pour que la presque totalité du fer soit volatilisée. Quant au silicium, l'expérience semble démontrer que, dans ces conditions, ce métalloïde est volatilisé à l'état de silicichloroforme (1), corps très volatil, et complètement entraîné par le courant gazeux.

L'attaque des poudres d'aluminium se fait beaucoup plus régulièrement que l'attaque des rognures; je ne répèterai pas ici ce que j'ai eu l'occasion d'exposer à ce sujet dans le mémoire précité.

J'ajouterai seulement que l'expérience m'a démontré que l'attaque irrégulière des rognures avec formation, au sein de la masse soumise à l'expérience, de globules incandescents plus ou moins gros, plus ou moins réfractaires à l'action du gaz chlorhydrique, tient à l'inégale répartition du fer dans l'aluminium, et je rappellerai que les proportions du fer sont parfois assez fortes pour qu'on observe la formation nette d'un chlorure cristallisé non volatil, voisin du chlorure ferreux. Le lecteur trouvera dans le mémoire en question les observations faites avec des mélanges d'aluminium et de fer.

L'attaque du gaz chlorhydrique donne lieu à la formation de chlorure d'aluminium ne renfermant que les traces de fer qui existent dans l'échantillon à examiner. (Si l'attaque n'est pas prolongée au delà de quelques minutes, on obtient, par ce procédé, du chlorure d'aluminium presque complètement exempt de fer).

En chauffant, dans une nacelle, de 0 gr. 30 à 0 gr. 50 d'aluminium, qu'on place au milieu d'un tube de forme spéciale, on obtient, *d'une part*, un résidu fixe dans la nacelle, qui peut renfermer l'oxyde d'aluminium, du fer, des quantités variables de chlore et différentes impuretés dont l'examen est plus ou moins utile (2). On obtient, *d'autre part*, un sublimé de chlorure d'aluminium renfermant de très faibles quantités de perchlorure de fer et des traces de chlorhydrate d'ammoniaque dues à la décomposition par le gaz chlorhydrique de l'azoture d'aluminium (3), qui existe à peu près dans tous les échantillons de ce métal.

(1) Les conditions où l'on opère sont précisément celles où le silicichloroforme prend naissance.

(2) Voir *Bull. Société chimique* du 20 juillet 1909.

(3) SOFIANOPOULOS, *Bull. Société chimique*, 4^e série, t. V-VI, n° 11. *Propriétés de l'azoture d'aluminium*.

Cette formation de sel ammoniac suffit pour démontrer l'existence d'un azoture d'aluminium à l'état de traces dans l'aluminium industriel.

Les quantités d'azote ainsi mises en évidence sont des plus faibles; je reviendrai sur ce sujet dans un nouveau travail actuellement en cours sur les gaz extraits de l'aluminium.

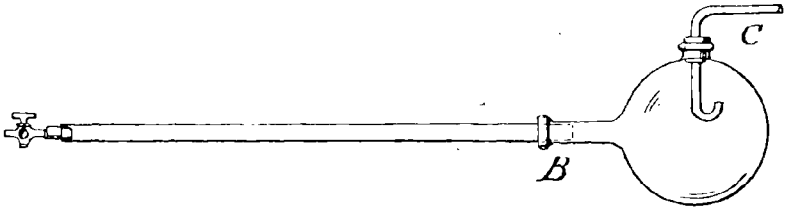
Un simple dosage de chlore, à défaut de dosage de l'aluminium à l'état d'alumine, effectué sur le chlorure d'aluminium recueilli par sublimation, permet d'obtenir directement l'aluminium métallique. Ce dosage peut se faire, à la rigueur, volumétriquement, en solution diluée, par le nitrate d'argent en présence du chromate de potasse : 1 cc. d'une solution à 17 gr. de nitrate d'argent par litre correspond très sensiblement à 0,0009 d'aluminium (exactement à 0,0008998 d'aluminium; $Al = 27,0 = 16$).

La difficulté du procédé consiste dans la condensation des vapeurs du chlorure d'aluminium et sa dissolution finale dans l'eau.

J'indiquerai par quel moyen on satisfait, sans pertes notables, à ces deux conditions, en décrivant l'appareil employé et la technique de la méthode.

Le dispositif comprend :

1° Un appareil à hydrogène avec système purifiant et desséchant (laveur à potasse, flacon à acide sulfurique, tube à limaille de cuivre chauffé au rouge sombre, colonne de ponce sulfurique et d'anhydride phosphorique).



2° Un appareil producteur de gaz chlorhydrique muni d'un système desséchant spécial. Le gaz chlorhydrique est produit par déplacement en faisant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une solution pure d'acide chlorhydrique plus ou moins chauffée.

Par le jeu d'un robinet à deux voies, on peut envoyer à volonté, à travers le tube à expérience l'un ou l'autre des deux gaz.

3° Le tube à expérience a une longueur de 75 centim. et un

diamètre de 1 centim. 6; l'une des extrémités communique avec le robinet à deux voies; l'autre est mastiquée dans un matras bitubulé de 500cc. environ. Les axes des deux tubulures sont à angle droit. La tubulure supérieure C porte un bouchon en caoutchouc traversé par un tube de dégagement plongeant jusqu'au tiers de la capacité du ballon; l'extrémité inférieure de ce tube est recourbée. Le tube à dégagement communique avec un flacon laveur de 500cc. bouché à l'émeri, dont les deux tubulures portent chacune un robinet. Enfin, ce flacon communique lui-même avec un flacon laveur ordinaire renfermant de l'acide sulfurique. Ce dernier flacon communique avec l'évier du laboratoire.

4° Le tube à expérience est chauffé à partir de 7 à 8 centim. de son orifice antérieur par une très courte grille à gaz (longueur 15 centim.) recouverte d'une toile métallique. Un thermomètre est couché entre la toile et le tube de verre.

Après dessiccation de l'appareil, on place l'échantillon d'aluminium dans une nacelle de porcelaine à bords peu élevés et assez large, et l'on introduit la nacelle au moyen d'un fil de platine jusqu'à la région du tube chauffée par la grille.

Après un chauffage vers 300° dans un courant d'hydrogène maintenu pendant 10 minutes, on fait agir le gaz chlorhydrique (le courant doit être assez rapide); au bout de quelques minutes, l'attaque se produit. Il est nécessaire de refroidir le matras par un courant d'eau froide, afin de diminuer autant que possible les condensations de chlorure dans le flacon communiquant avec ce matras. Seules, les premières portions du chlorure qui se forme ont une tendance à se condenser au delà du matras; la presque totalité, au contraire, se condense dans le tube, et il convient d'ajouter qu'un courant très rapide de gaz chlorhydrique ne parvient pas à déplacer le chlorure condensé.

Lorsque les globules incandescents qui se forment au cours de l'attaque du métal en rognures ont complètement disparu, on arrête le dégagement de gaz chlorhydrique, et on laisse refroidir la nacelle dans un courant d'hydrogène; dans ces conditions, les dernières traces de gaz chlorhydrique libre sont chassées; on retire la nacelle; après pesée de son contenu, on y dose le chlore et le fer. Dans certains cas, ces dosages sont inutiles; le résidu obtenu est alors formé d'écaillés et de houppettes porcelainées et très blanches (expérience faite avec de l'aluminium en rognures).

Il ne reste plus qu'à dissoudre dans l'eau le chlorure d'aluminium condensé dans tout l'appareil; on y parvient sans pertes à l'aide de l'artifice suivant: après avoir fermé les robinets du

flacon laveur faisant suite au matras, on remplace le bouchon du tube à expérience par un bouchon traversé par l'extrémité d'un tube à brome coudé à angle droit. L'ampoule du tube est d'une capacité de 100 à 200 cc. et contient de l'eau distillée.

Il suffit ensuite, pour réaliser dans l'appareil un vide partiel, de mettre le deuxième robinet du flacon faisant suite au matras en communication avec une trompe à eau pendant un instant, de fermer le robinet de communication avec la trompe et d'ouvrir ensuite l'autre robinet en communication avec le matras.

A la faveur du vide, l'eau du tube à ampoule pénètre rapidement dans l'appareil, et le chlorure d'aluminium condensé se trouve dissous sans perte. A l'aide de quelques tours de mains, faciles à imaginer, on recueille la presque totalité du chlorure d'aluminium après rinçage convenable de l'appareil (tube, matras et flacon) à l'aide de l'eau. On complète à volume connu la solution, et l'on consacre différentes parties aliquotes au dosage du chlore et du fer.

Dans la plupart des cas, le dosage du fer n'est pas nécessaire, car les proportions en sont trop minimes pour que le résultat de l'analyse en soit sérieusement influencé.

Rappelons cependant que, dans le cas où l'on fait la correction, 1 de chlore correspond à 0,5290 de fer et à 0,2535 d'aluminium.

Cette méthode permet de doser très rapidement l'aluminium métallique et son oxyde. Par un dosage parallèlement conduit du silicium total et du fer, on est en mesure d'effectuer très rapidement les analyses de l'aluminium industriel et de tous les alliages dans lesquels l'aluminium est uni à des métaux donnant, avec le gaz chlorhydrique, des chlorures peu volatils. En ne dépassant pas 350°, on pourrait opérer, par exemple, sur des alliages d'aluminium et de : *indium, cadmium, zinc, magnésium, glucinium, cérium, thorium, baryum, calcium, cuivre, lithium, sodium, potassium, fer* (avec correction), *chrome*, etc.

Recherche toxicologique des chlorates,

Par le Dr JUAN FAGÈS VIRGILI.

Professeur agrégé d'analyse chimique à la Faculté des sciences de l'Université de Madrid.

Les recherches auxquelles je me suis livré ont eu le double but de déterminer : 1° si le réactif que j'ai proposé précédemment (1) pour la recherche et la détermination colorimétrique

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 85. Le réactif se prépare

des chlorates est applicable à la recherche toxicologique de ces composés ; 2° le temps pendant lequel les chlorates persistent sans altération dans une masse en putréfaction progressive, tout au moins en proportion suffisante pour qu'ils puissent être identifiés.

Je n'ai pas étudié la manière ni la rapidité avec laquelle l'organisme vivant élimine les chlorates. J'accepte, pour cela, les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs, qui conduisent à deux conclusions que le toxicologiste ne doit pas oublier. Le premier est que cette élimination commence promptement et est assez rapide, particulièrement par l'urine ; par conséquent, il est très utile au toxicologiste de se procurer ce liquide. Dans une autre note (1), j'ai exposé la recherche et la détermination quantitative des chlorates dans l'urine. La seconde conclusion, qui est contradictoire avec la première, est qu'un symptôme très fréquent de l'intoxication grave par les chlorates est la rétention d'urine, qui peut être complète (2) ; il en résulte qu'il ne peut y avoir élimination des chlorates et que le chimiste ne peut pas analyser l'urine.

J'ai préparé les deux mélanges suivants :

A	{	Viande hachée	250 gr.
		Eau	500 gr.
		Chlorate de potasse	0gr.500
B	{	Viande hachée	250 gr.
		Eau	500 gr.

Chacun de ces mélanges a été placé dans un flacon rempli aux deux tiers de sa hauteur et fermé par un bouchon traversé par un tube deux fois recourbé, la branche descendante de ce tube pénétrant dans le liquide contenu dans un verre. Les deux flacons, réunis l'un à l'autre, ont été placés dans cette position à l'air libre le 11 avril 1908 et sont demeurés ainsi tout le temps que durèrent les recherches avec des températures très variables (de — 1°8 à 33°8).

en dissolvant 50 gr. de chlorhydrate d'aniline dans 1.000 cc. d'HCl (D = 1,12) ; à un volume de la solution contenant les chlorates, on ajoute au moins quatre volumes du réactif : il apparaît alors une coloration bleue. Les autres composés oxydants se conduisent de même ; les nitrates et les nitrites ne donnent pas la réaction, mais ils ne la modifient pas, à moins cependant qu'ils ne soient en grande quantité. Un mélange de chlorures et de nitrates ou de nitrites n'empêche pas la réaction, contrairement à ce qui se passe avec la solution si employée de sulfate d'aniline dans l'acide sulfurique.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 170.

(2) *Traité de toxicologie* de Lewin, traduction française de G. Pouchet, p. 264.

Le mélange B, qui ne contenait pas de chlorate de potasse, m'a servi pour voir si, en l'absence de chlorate, on peut observer des réactions analogues à celles que donne ce sel ou quelque autre coloration pouvant apporter une perturbation ; aussi une addition de chlorate de potasse faite à une partie de ce mélange pendant les recherches me permettait de savoir si la diminution ou la non apparition de la coloration bleue avec le réactif dans le mélange A était dû à la diminution ou à la disparition du chlorate primitif ou à la présence de produits de la putréfaction, qui, par leur action réductrice, modifiaient ou rendaient difficiles les réactions en question.

Je me suis servi aussi du mélange B dans les essais colorimétriques pour préparer les solutions types de chlorate, de façon à être dans des conditions aussi semblables que possible aux échantillons du mélange A que je soumettais aux essais.

Lorsque les mélanges A et B l'ont permis, j'ai appliqué *directement* le réactif à ceux-ci. Quand la présence de corps réducteurs nuisibles empêchait la coloration, j'employais les macérations, ou les digestions ou la dialyse selon les cas ; j'opérais ensuite la défécation, et je faisais réagir le réactif sur la solution, sans ou avec concentration préalable de celle-ci. Lorsqu'il était impossible de caractériser, dans ces conditions, le chlorate, ce qui résultait de ce qu'il restait encore dans le liquide des réducteurs que la défécation n'avait pas complètement séparés, j'ai employé, comme réactif, l'urine fortement chlorhydrique, comme je l'ai indiqué dans une note antérieure (1).

Cette série d'essais m'a démontré l'inconvénient de la chaleur, et surtout de la concentration à chaud des solutions *acides*, bien que l'acidité fût due à l'acide acétique. Dans ces conditions, les réducteurs décomposent le chlorate en grande partie, quelquefois même totalement. La concentration à chaud des solutions neutres ou alcalines donne lieu aussi quelquefois à une destruction partielle des chlorates. En définitive, moins élevée est la température à laquelle on opère, plus les résultats sont exacts.

Les réducteurs nuisibles augmentent probablement à mesure que la putréfaction avance, mais, lorsque celle-ci est très avancée, il n'est pas prouvé que leur proportion va toujours en croissant ; on peut néanmoins affirmer qu'il y en a toujours ; au début de la putréfaction, la dialyse, la macération, la défécation, la concentration, sont impuissantes pour les éliminer ; ils sont donc toujours gênants. Les réducteurs sont cependant, en général, en

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 129.

moins grande proportion que ceux contenus dans l'urine, et ils s'en distinguent parce qu'ils ne sont pas chromogènes avec les oxydants. Après soixante jours d'essais, et en opérant à chaud, j'ai obtenu des solutions qui, comme l'urine, additionnées de quatre fois leur volume d'HCl ($D = 1,12$), pouvaient donner une coloration intense en présence des chlorates. Cette coloration était d'un rouge vif, quelquefois jaunâtre; elle était insoluble dans l'éther et le chloroforme, et soluble dans l'alcool amylique.

Voici les résultats ayant trait aux essais qualitatifs :

1° Le mélange B, sans chlorate, n'a donné aucune coloration ;

2° La solution chlorhydrique d'aniline, ajoutée *directement* au mélange A, a accusé la présence des chlorates pendant les vingt-quatre premiers jours ; plus tard, l'intensité de la coloration a graduellement diminué ;

3° Essayant le mélange B *directement*, après addition préalable de chlorate de potasse au moment de l'essai, j'ai pu constater que, les dix premiers jours, on peut reconnaître $\frac{1}{3.500}$ de chlorate; au bout du dix-neuvième jour, $\frac{1}{2.330}$, et, au bout du vingt-quatrième jour, $\frac{1}{1.900}$;

4° Avec des liquides provenant de A, préparés par dialyse, macération, défécation, etc., sans concentration ou après concentration, la solution chlorhydrique d'aniline a permis de retrouver le chlorate jusqu'au cinquante-troisième jour ;

5° En opérant de la même manière qu'en 4° avec le mélange B, préalablement additionné de chlorate, j'ai pu constater que le réactif permet de retrouver $\frac{1}{45.000}$ de chlorate au bout du trente-neuvième jour, et $\frac{1}{5.000}$ au bout du cinquante-troisième jour ;

6° Après le cinquante-troisième jour, la solution d'aniline ne peut plus déceler le chlorate en A, mais l'urine chlorhydrique peut le mettre en évidence jusqu'au soixante-cinquième jour (1 cc. de solution à essayer, 1 cc. d'urine et 8 cc. d'HCl de densité = 1,12) ; la coloration rouge-pourpre est lente à apparaître, si le chlorate n'est pas en quantité relativement abondante ;

7° Opérant de la même manière qu'en 6°, mais avec le mélange B, additionné de chlorate avant l'essai, l'urine chlorhydrique permet de retrouver $\frac{1}{50.000}$ de chlorate au bout du soixante-cinquième jour ;

8° Le soixante-cinquième jour, le mélange A ne contient plus de chlorate ou n'en contient plus qu'une proportion inférieure à 0gr.020 pour 1.000.

Nota. — Il est clair que, d'après les résultats obtenus en 8°, on ne peut conclure que, dans tous les cas, il est possible de retrouver le chlorate avant le soixante-cinquième jour et qu'il est impossible de le retrouver après ce laps de temps. La proportion primitive de ce sel et la marche de la putréfaction peuvent être très variables et modifier ces résultats. On ne peut pas davantage affirmer que, dans les conditions précédentes, il soit impossible de reconnaître moins de 0gr.020 de chlorate de potasse pour 1 000 parties du mélange au bout du soixante-cinquième jour ; car la nécessité de faire de nombreux essais avec le même mélange primitif nous a obligé d'opérer chaque fois avec des portions peu abondantes (50 gr. au plus), mais, dans la pratique, il serait assurément possible, dans beaucoup de cas, d'opérer sur des quantités plus considérables, et alors on pourrait retrouver des quantités beaucoup plus faibles de chlorate que celles qui ont pu être retrouvées dans les essais précédents.

Les résultats ayant trait à la *détermination quantitative* ont été les suivants :

1° La proportion de chlorate ne varie pas sensiblement dans les dix premiers jours ;

2° Le dix-neuvième jour, la quantité de chlorate, qui était le premier jour de 0gr.500, a été réduite à 0gr.4329 ;

3° Le trente et unième jour, le chlorate était descendu à de 0gr.333 ;

4° La teneur correspondant au quarante-cinquième jour était de 0gr.150 ;

5° Le cinquante-troisième jour, il y avait encore moins de chlorate que le quarante-cinquième jour, mais il n'a pas été possible d'en déterminer la teneur ;

6° Le soixante-cinquième jour, il n'y avait plus de chlorate, ou il n'en restait plus qu'une quantité inférieure à 0gr.015.

Nota. — Toutes ces déterminations ont été faites colorimétriquement, en employant la solution chlorhydrique d'aniline selon les règles données dans les précédents articles et en opérant toujours avec les liquides déféqués ou concentrés lorsque la proportion de chlorate devenait très faible. Au cinquante-troisième jour, il ne fut plus possible de faire d'observations colorimétriques, parce que le réactif ne donnait plus de coloration, mais, par comparaison avec des essais faits avec le mélange B, additionné au préalable de chlorate, il a été possible de faire les

observations signalées au 5° et au 6°. Je considère les résultats obtenus comme exacts pour ce genre d'essais.

Afin d'éviter autant que possible les causes d'erreurs, les liqueurs types ont été préparées avec des liquides provenant du mélange B, de façon que la proportion des composés réducteurs nuisibles fût la même que dans les liquides essayés provenant du mélange A, mais, dans la pratique courante les types ne contenant aucun principe réducteur, les chiffres obtenus sont forcément plus faibles.

Les mêmes erreurs se produisent ici comme avec les urines, mais les résultats sont suffisamment acceptables si la proportion de chlorate est assez grande ; ils peuvent être très erronés si cette proportion est très faible.

J'ai appliqué à quelques essais le procédé par différence que j'ai proposé pour l'urine, mais, comme il y avait lieu de le supposer, j'ai obtenu des résultats très variables lorsque le chlorate était en très petite quantité ; pour un même essai, j'ai obtenu une fois 0gr. 150 pour 1.000 de mélange, ce qui était approximativement exact ; une autre fois, j'ai obtenu 0gr. 110.

La complication des opérations nécessaires pour la préparation des solutions influe aussi défavorablement sur les résultats, mais en réalité les erreurs commises sont toujours par défaut.

Recherche des matières albuminoïdes dans l'urine,

Par MM. BLANC et RAMEAU.

Dans la recherche de l'albumine urinaire vraie, l'opérateur s'expose à tout instant à une série de causes d'erreurs inhérentes aux divers procédés employés.

Aussi nous a-t-il paru intéressant de réunir sous forme d'un tableau dichotomique, basé sur leurs propriétés, les diverses albumines et matières albuminoïdes pouvant exister dans l'urine.

La pseudo-albumine, par exemple, mal définie peut-être par les auteurs, offre assez fréquemment une cause d'erreur qu'il était utile d'éliminer.

Le tableau suivant nous a toujours donné d'excellents résultats, même dans les cas les plus complexes.

Tableau pour la recherche des matières albuminoïdes.

<p><i>Une liqueur</i> ; la neutraliser avec la soude ; ajouter 5 à 6 gouttes d'acide phosphorique à 50 p. 100 puis 15 gr. de sulfate de soude ; agiter ; filtrer et chauffer. On a :</p>	<p><i>Précipité</i> : le mettre en suspension dans 10 cc. d'eau ; ajouter 1 cc. d'acide acétique et filtrer. On a :</p>	<p><i>Liquueur</i> : ajouter 1 cc. d'acide azotique et chauffer ; la liqueur se trouble.</p>
<p>A 50 cc. d'urine filtrée (neutralisée au préalable par l'acide acétique, si elle est alcaline) ajouter 5 gouttes d'acide acétique cristallisable et filtrer après 5 minutes. On obtient :</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p><i>Liquueur</i> : ajouter 1 cc. d'acide azotique et chauffer ; la liqueur se trouble.</p>
<p>1^{re} partie : 5 cc. + 5 cc. d'une solution saturée de NaCl + 2 cc. d'acide azotique ; chauffer et laisser refroidir ; précipité.</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine neutralisée + 8 gr. de sulfate de magnésie pulvérisé ; filtrer ; ajouter 1 cc. d'acide acétique et chauffer ; précipité.</p>
<p>2^e partie : 10 cc. + 8 gr. de sulfate d'ammoniaque ; filtrer à chaud ; laisser refroidir et ajouter au filtrat 5 cc. de tannin acétique ; précipité.</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine faiblement alcalinisée par l'ammoniaque ; filtrer et ajouter 10 cc. d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque ; précipité.</p>
<p>3^e partie : concentrer 10 cc. à 2 cc. ; ajouter 5 à 6 cc. d'alcool à 95° ; précipité.</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine neutralisée + 8 gr. de sulfate d'ammoniaque ; filtrer à chaud ; laisser refroidir et ajouter au filtrat 5 cc. de tannin acétique ; précipité.</p>
<p>ajouter 10 cc. d'une solution saturée de NaCl + 2 cc. d'acide azotique ; chauffer et laisser refroidir ; précipité.</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine neutralisée + 8 gr. de sulfate d'ammoniaque ; filtrer à chaud ; laisser refroidir et ajouter au filtrat 5 cc. de tannin acétique ; précipité.</p>
<p>ajouter 10 cc. d'une solution saturée de NaCl à 20 p. 100.</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine neutralisée + 8 gr. de sulfate d'ammoniaque ; filtrer à chaud ; laisser refroidir et ajouter au filtrat 5 cc. de tannin acétique ; précipité.</p>
<p>le mettre en suspension dans 10 cc. d'eau ; ajouter 1 cc. d'acide acétique et filtrer. On a :</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine neutralisée + 8 gr. de sulfate de magnésie pulvérisé ; filtrer ; ajouter 1 cc. d'acide acétique et chauffer ; précipité.</p>
<p>le mettre en suspension dans 10 cc. d'eau ; ajouter 1 cc. d'acide acétique et filtrer. On a :</p>	<p><i>Précipité</i> :</p>	<p>10 cc. d'urine neutralisée + 8 gr. de sulfate de magnésie pulvérisé ; filtrer ; ajouter 1 cc. d'acide acétique et chauffer ; précipité.</p>

Falsification de la poudre de noix vomique par le corozo,

Par MM. PLANCHON,
professeur de matière médicale,

et JULLET,
chef des travaux d'histoire naturelle à l'Ecole de pharmacie de Montpellier.

L'un de nous a signalé précédemment (1) la falsification de la poudre de noix vomique par une forte proportion de grignons d'olive. Nous avons eu l'occasion de constater une autre falsification, consistant dans l'emploi de la poudre de corozo.

Le corozo est fourni par l'albumen de la graine du *Phytelephas macrocarpa* R. P. (*Elephantusia macrocarpa* W.).

Pour déceler sa présence, il est nécessaire d'en connaître les caractères.

Au point de vue anatomique, il paraît inutile d'étudier le testa, qui ne se rencontre jamais dans les débris servant aux falsifications. Le tegmen, dont une partie adhère à l'albumen, est constitué par de grosses fibres jaunes ou brunâtres, allongées, à extrémités très mousses ou même presque carrées, à lumen assez large et canaliculé ; leur cavité renferme parfois une matière brune ; ces fibres s'entre-croisent en divers sens. Dans la poudre fine, on les trouve isolées ou fragmentées et toujours en petite quantité, les noix étant mondées sévèrement avant d'être utilisées. Pour la même raison, la poudre ne renferme jamais les vaisseaux, toujours enlevés avec l'enveloppe.

L'albumen, partie principale, est essentiellement formé de grosses cellules plus ou moins cylindriques, riches en matières protéiques et en globules huileux ; les parois en sont blanches, extrêmement épaisses et perforées de nombreux canalicules caractéristiques. Ces canalicules, longs et assez régulièrement espacés, sont larges et sensiblement cylindriques ; leur extrémité, légèrement renflée et aplatie, est toujours placée en face d'un canalicule correspondant de la cellule voisine, dont la sépare seule une fine paroi cellulosique.

L'orientation de ces cellules de l'albumen est caractéristique : leur grand axe est dirigé perpendiculairement à la surface de la graine et par conséquent suivant le rayon ; en sorte qu'une coupe, pratiquée dans cette direction, montre de longues cellules cylindriques, à extrémités arrondies et régulièrement

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 261.

canaliculées (fig. 1) ; au contraire, une coupe parallèle aux faces de la graine et perpendiculaire au rayon présente de grosses

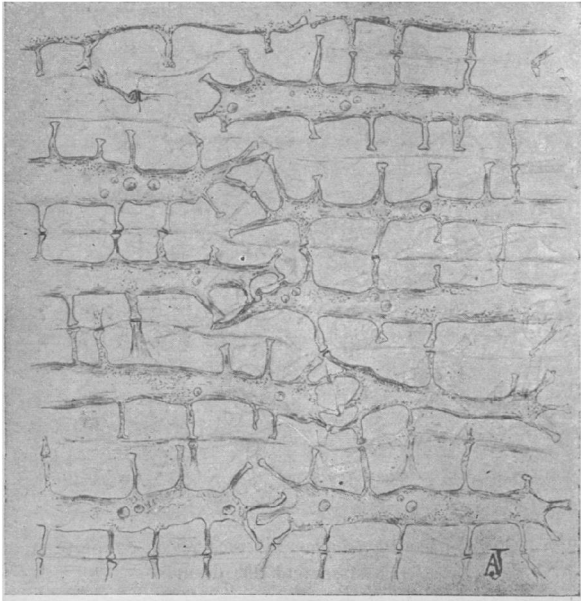


Fig. 1. — Albumen de *Phytalephas macrocarpa* en coupe radiale.
Grossissement 250 diam.

cellules à cavité arrondie, avec trois à six canalicules divergents (fig. 2). En somme, les cellules rayonnent autour du centre de la graine ou autour de la fente irrégulière centrale signalée ci-dessus.

Il va sans dire qu'une coupe dans une direction intermédiaire aux précédentes montre des cavités cellulaires qui ne sont ni arrondies, ni cylindriques, mais qui sont plus ou moins ovales, les canalicules restant identiques (fig. 3) ; or, l'instrument très affilé qui sert dans l'industrie à fabriquer les objets en corozo enlève dans l'albumen des lames d'une finesse extrême et naturellement dans toutes les directions ; on ne peut donc être surpris que la poudre obtenue avec ces débris présente des fragments de cellules des trois types ci-dessus décrits, avec toutes les formes intermédiaires. C'est ce que nous avons pu vérifier sur des râpures de *Phytalephas*. On voit que la forme de la cavité cellulaire n'a aucune importance ; ce qui ne varie pas, ce sont l'épaisseur des parois et les canalicules caractéristiques.

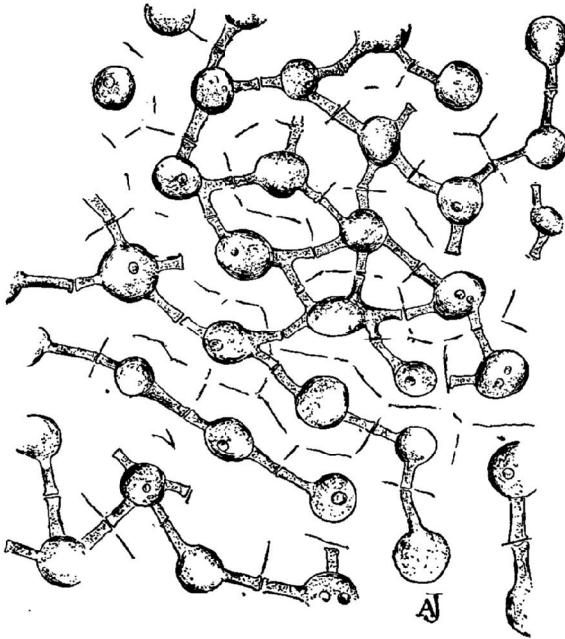


Fig. 2. — Albumen de *Phylelephas macrocarpa* en coupe tangentielle.
Grossissement 250 diam.



Fig. 3. — Albumen de *Phylelephas macrocarpa* en coupe oblique.
Grossissement 250 diam.

Falsification de la noix vomique par le corozo. — L'œil ne permet pas de reconnaître cette falsification, même en s'aidant d'une loupe ; il est nécessaire de recourir à l'emploi du microscope.

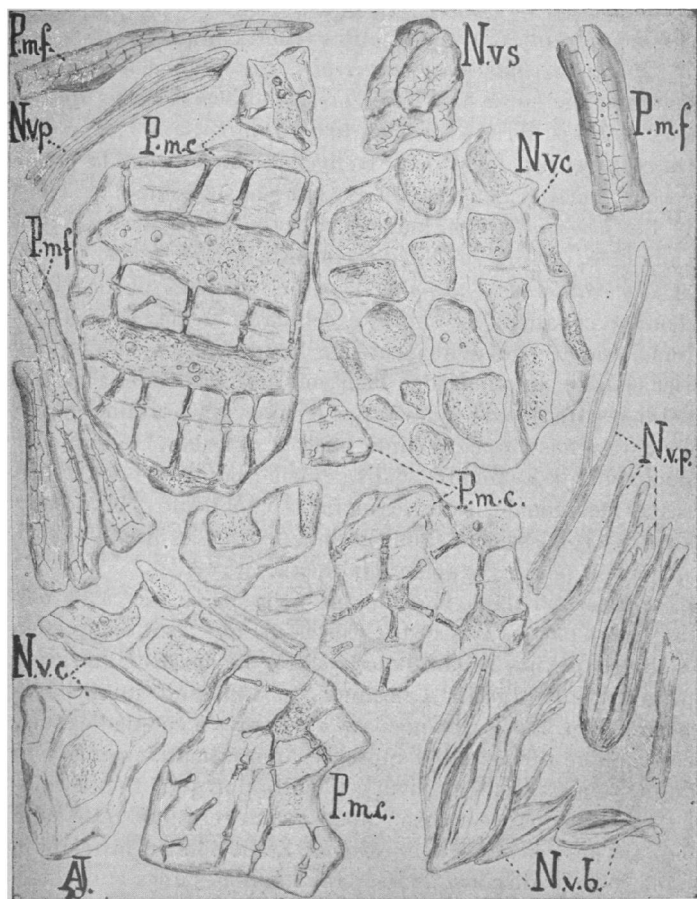


Fig. 4. — Poudre de noix vomique falsifiée par le corozo : 1^o noix vomique ; Nvp, poils brisés ; Nvb, bases des poils ; Nvs, sclérites ; Nvc, cellules de l'albumen. 2^o Corozo : Pmf, fibres du tegmen ; Pmc, cellules de l'albumen.

Grossissement 250 diam.

La poudre de noix vomique ne doit, comme on le sait, renfermer que les éléments suivants (fig. 4) (1).

1^o *Cellules de l'albumen*, à parois toujours très épaisses, celluloses, mais n'ayant jamais de canalicules ;

(1) Se reporter, pour plus de détails, au travail paru dans les *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 261.

2° Des *poils*, jamais entiers, toujours en fragments brisés, en sortes de filaments linéaires, de bâtonnets, parfois un peu sinueux ; toujours très abondants, ces poils serrés recouvrent complètement la graine. La base de ces poils, ordinairement entière, est fort épaisse, renflée, avec de petites fentes obliques ;

3° Quelques *cellules un peu sclérocuses*, sur lesquelles reposaient les poils, mais tout à fait différentes, soit des sclérites des grignons, soit des fibres sclérifiées du corozo.

On recherchera donc, pour trouver le corozo dans la poudre suspecte, deux éléments caractéristiques et suffisants :

1° Les *fibres du tegmen*, longues et brunes, à cavité très visible et canaliculée, qui ont été décrites ci-dessus ;

2° Les *cellules de l'albumen*, à parois épaisses et brillantes, fortement canaliculées, à cavité cellulaire ovale, arrondie ou cylindrique, décrites également plus haut. On aura soin de faire varier la mise au point pour bien voir les canalicules ; mais en général les fragments enlevés par le tour sont si minces qu'ils semblent parfois être des coupes micrographiques. L'albumen de la noix vomique ne montre, dans ces conditions, que des cellules à cavité polygonale, sans le moindre canalicule. Un premier examen à grossissement faible permet de trier les fragments sur lesquels doit porter l'examen minutieux.

La proportion dans laquelle on mêle le corozo à la noix vomique est parfois très forte ; c'est ainsi que les dosages effectués sur un de nos échantillons, d'après la méthode du Codex, nous ont donné 1gr.10 d'alcaloïde p. 100, soit un mélange d'environ 50 p. 100, correspondant à peu près à ce que l'examen microscopique permettait d'apprécier approximativement.

Enfin, ce n'est pas seulement en poudre fine que la noix vomique est falsifiée par le corozo : nous avons retrouvé cette substance dans des *râpures de noix vomique*. Etant donnée la friabilité des fins copeaux du corozo, c'est dans les parties fines et soyeuses de ces râpures qu'on doit rechercher la falsification ; là, au milieu d'un amas de poils brisés, on retrouve, plus ou moins abondants, les éléments cellulaires du tegmen et de l'albumen du *Phytelephas*. Il est bon cependant de pratiquer aussi quelques coupes dans les fragments les plus volumineux des râpures pour bien s'assurer de leur nature.

Nous avons cru devoir attirer l'attention sur cette fraude, qui est aujourd'hui très répandue et que ni l'œil, ni la simple loupe, pas plus que les caractères organoleptiques, ne permettent de reconnaître.

Sur une cause d'erreur pour la détermination du coefficient de pureté apparent des solutions sucrées pures ou impures,

PAR M. H. PELLET.

Pour déterminer le coefficient de pureté apparent d'une solution sucrée pure ou impure, on opère de la manière suivante : on prend la densité de ce liquide ou bien on prend le Brix poids ou le Brix volume, à l'aide d'un saccharimètre spécial, qui doit indiquer directement le sucre pur de la solution p. 100 gr. ou 100 cc., puis, on polarise la solution ; on a le sucre p. 100 gr. ou 100 cc., et, par la relation entre la polarisation réelle et le Brix p. 100 gr. ou 100 cc. ou par le sucre calculé d'après la densité et une table de concordance, on a la pureté apparente.

Mais toutes les solutions examinées n'ont pas la même température, et alors on fait subir à la densité ou au Brix une correction qui ramène la densité ou le Brix à la température de base, adoptée pour l'instrument en usage, soit 15° ou 17°5 ou 20°. Comme on ne fait aucune correction concernant la richesse en sucre de la solution, il y a là deux causes d'erreur :

La première provient de ce que le sucre n'a pas le même pouvoir rotatoire à 15° qu'à une autre température.

La deuxième résulte de ce que, en polarisant directement la solution sucrée à une température élevée, on a un résultat qui n'est pas à comparer avec le Brix (poids ou volume) de la même solution, puisque celui-ci a été ramené à la température de base de la table.

Ces deux différences peuvent exercer une influence très nette et très sensible sur la pureté apparente d'une solution pure ou impure.

Prenons, par exemple, une solution sucrée examinée d'abord à la température de 10°, puis à 30° ; admettons que, dans le premier cas, à 10°, on ait trouvé 20°04 avec le Brix volume et une polarisation réelle de 18° p. 100 cc. ; si le Brix volume a été gradué à 15°, on aura, pour le Brix ramené de 10 à 15 : Brix volume 19,72, sensiblement ; d'où pureté apparente

$$\frac{18,00}{19,72} = 91,28$$

Prenons le résultat à 30°,

Tout d'abord, le volume de la solution aura augmenté ; le volume aura passé de 100 cc. à 10° à celui de 100 cc.4 à 30° ; la polarisation de 18° descendra donc de ce fait à 17.928 ; mais, en

outre, à 30° la solution polarisera moins qu'à 10°; on a admis que la température modifie le pouvoir rotatoire du sucre de 0°03 par degré de température pour une solution à 26,0 p. 100 examinée sous une longueur de 200 millimètres.

Entre 10° et 30°, il y a 20°×0,03; cela donne 0°60, mais, comme il n'y a que 18 de polarisation, cela ne fait qu'un écart de 0°4 environ: or, avec le polarimètre allemand, 0°4 = 0,104 de polarisation en moins; on aurait donc réellement 17,928 — 0,104 = 17,824 de sucre p. 100 cc. de la solution sucrée.

Mais le Brix volume de la solution examinée à 10° ou à 30° sera toujours ramené à la température adoptée pour la base de la table, soit, dans ce cas, 15°, et alors on aura la pureté apparente

$$\frac{17,824}{19,72} = 90,38, \text{ au lieu de } 91,28$$

ce qui est important, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer la pureté des produits de seconde carbonatation ou des jus sulfités.

Quand on veut avoir des résultats exacts, on doit donc tenir compte non seulement de la température sur le Brix poids ou volume, ou sur la densité, mais encore de la différence entre 100cc. du liquide à la température à laquelle on opère et le volume qu'aurait le liquide ramené à la température de base de la table, et enfin de l'influence qu'exerce la température sur la polarisation même du sucre.

Cela conduit à conclure qu'il faut ramener la température des liquides le plus près possible de la température de base de la table.

Cette action d'une température élevée sur les résultats de la pureté apparente des jus a été nettement observée à plusieurs reprises au début de certaines campagnes faites au commencement de septembre et durant lesquelles la température de l'eau de refroidissement et les conditions générales de l'installation des bacs ne permettaient pas d'abaisser à moins de 25°-27° la température des liquides, ce qu'on observe, surtout durant le jour. On remarque très bien que les puretés faites avec des liquides à haute température sont sensiblement plus basses que lorsque la température s'est abaissée.

Connaissant l'importance que ce fait peut avoir dans certains cas, nous avons pris l'habitude de faire marquer sur des feuilles journalières, dans certains laboratoires, la température à laquelle les jus ont été examinés et polarisés, afin que, le cas échéant, on puisse en tenir compte.

Dosage des nitrates dans les eaux chlorurées,

PAR M. R. MARCILLE,

Chimiste principal au Laboratoire de la direction de l'agriculture
de Tunis.

En 1901, dans les *Annales agronomiques*, j'ai attiré l'attention des chimistes sur les causes d'erreurs qu'apportent les chlorures dans le dosage des nitrates par le procédé Grandval et Lajoux, et j'ai indiqué une méthode permettant d'obtenir un dosage correct.

Dans le numéro de juin 1909 du présent Recueil (p. 213), MM. Perrier et Farcy sont revenus sur cette question.

Mon travail ne paraissant pas avoir été connu de ces auteurs, fait fort explicable, les *Annales agronomiques*, aujourd'hui disparues, se trouvant peu répandues en dehors des laboratoires agricoles, j'ai pensé qu'il serait utile de publier à nouveau la méthode que j'avais préconisée alors et qui m'a toujours donné satisfaction.

Le principe de cette méthode consiste à insolubiliser les chlorures avant de faire agir le réactif sulfophénique, et le sel d'argent qui nous a paru le plus approprié à cet usage est le sulfate d'argent ammoniacal, qu'on prépare facilement de la manière suivante :

10 gr. de nitrate d'argent, dissous dans une capsule de porcelaine avec très peu d'eau, sont additionnés d'acide sulfurique; on chauffe au bain de sable jusqu'à disparition de la plus grande partie de cet acide, en ayant soin d'ajouter, avant la fin de l'opération, quelques cristaux de sulfate d'ammonium pur, afin de détruire la petite quantité de sulfate de nitrosyle qui aurait pu se former.

Après refroidissement, on ajoute avec précaution au contenu de la capsule environ 40 cc. d'eau distillée, puis de l'ammoniaque pure en quantité suffisante pour dissoudre tout le résidu salin; le volume est ensuite complété à 80 cc.

1 cc. de cette solution précipite sensiblement 25 milligr. de chlore.

Cette concentration n'est évidemment pas obligatoire.

Les dosages se pratiquent alors de la manière suivante : dans une capsule à fond rond, on introduit 10 à 25 cc. de l'eau à analyser, dont on connaît la richesse en chlore; on calcule le volume de la solution de sulfate d'argent qu'il est nécessaire d'ajouter pour précipiter tout le chlore de la prise d'essai; on verse dans la capsule le nombre de cc. ou de fractions de cc. de réactif ainsi calculé et une ou deux gouttes en excès; on agite; on porte

la capsule à l'étuve ou au bain de sable jusqu'à dessiccation complète; on laisse alors refroidir la capsule, après quoi on fait tomber sur le résidu, au lieu de 1 cc., dose ordinaire, 1 cc.5 à 2 cc. du réactif sulfophéniqué; puis, et c'est là un détail important, on détache le mieux possible, avec un agitateur, les particules salines adhérentes à la capsule, et on les broie de manière à obtenir une bouillie assez homogène. De cette façon, tout le nitrate imprégnant le précipité de chlorure d'argent est bien attaqué, et sa transformation en nitrophénol est complète.

L'opération est continuée de la manière ordinaire; la bouillie est étendue d'eau; le liquide est versé dans une fiole graduée; la capsule est lavée une fois encore à l'eau, puis à l'ammoniaque.

L'excès d'ammoniaque dissout la majeure partie du précipité de chlorure d'argent; les quelques parcelles qui peuvent rester inattaquées, après agitation, tombent rapidement au fond de la fiole, et la filtration n'est généralement pas nécessaire.

Nous avons constaté, par une série d'essais, qu'on obtient toujours ainsi des dosages exacts, même dans des solutions renfermant 5 gr. de sel par litre.

Cette méthode nous a permis en particulier le dosage de l'acide nitrique dans les effluents d'épuration d'eaux d'égout renfermant jusqu'à 1 gr.5 de chlore par litre et dans les eaux des puits artésiens du Sud tunisien, dont la teneur en acide nitrique varie de 10 à 20 milligr. par litre et celle en chlore de 0 gr.8 à 2 gr.4.

Des essais effectués en ce moment nous permettent de penser que ce procédé pourra également s'appliquer au dosage des matières organiques, car ce dosage par le permanganate de potasse, ainsi que l'a montré M. Duyk (1), est aussi notablement influencé par la présence du chlore.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réactions sensibles des acides lactique et glycolique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mai 1909). — On utilise fréquemment, pour la recherche de l'acide lactique, la propriété qu'il possède de former, en présence de certains oxydants appropriés, de l'aldéhyde, qu'on

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 121.

caractérise par ses propriétés réductrices et par son action sur la fuchsine bisulfitee.

M. Denigès a constaté qu'on peut arriver à caractériser des traces d'acide lactique en mettant à profit la propriété que possède cet acide de donner, au contact de SO^4H^2 concentré, de l'éthanal, qui a la propriété de se condenser avec les phénols et les alcaloïdes du groupe de la morphine, en donnant des produits colorés.

On prend dans un tube 0 cc.20 de solution lactique (à 2 p.100 au maximum) et 2 cc. de SO^4H^2 pur ($D = 1,84$); on porte le tube dans l'eau bouillante pendant 2 minutes; on le laisse ensuite refroidir, et l'on ajoute une ou deux gouttes d'une solution alcoolique de gaïacol au vingtième; il se forme une coloration rouge, qui est simplement rosée avec 1 centième de milligr. d'acide lactique dans la prise d'essai; en remplaçant le gaïacol par la codéine en solution au vingtième, on obtient une coloration rouge pour les solutions relativement concentrées d'acide lactique, jaune pour les solutions très faibles.

Le gaïacol est préférable pour la recherche de l'acide lactique dans les liquides de l'organisme.

A une température plus élevée que celle de l'eau bouillante, l'acide glycolique donne du formol, qu'on décèle à l'aide de la codéine, du gaïacol ou du paracrésol, employé en solution alcoolique au vingtième.

On prend dans un tube quelques parcelles (de 2 à 10 milligr.) de la substance à essayer avec 0 cc.20 d'eau et 2 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,84$); on chauffe avec précaution à feu nu, jusqu'à dégagement de fines bullés gazeuses; on laisse refroidir, et l'on ajoute une seule goutte de solution de codéine; il se développe une coloration jaune, qui passe rapidement au violet si la substance était de l'acide glycolique.

Avec le gaïacol et le paracrésol, on opère différemment; on prend la même quantité de substance, qu'on additionne d'eau et de SO^4H^2 , comme il a été indiqué ci-dessus; mais, avant de chauffer, on ajoute 1 ou 2 gouttes de solution de gaïacol ou de paracrésol et 1 cc. d'acide acétique cristallisable; on porte le tube dans une flamme de gaz chauffante, en agitant; il se produit, avec le gaïacol, une coloration violette, qui se dissout en brun dans l'alcool et en violet dans l'acide acétique et dans SO^4H^2 ; avec le paracrésol, la coloration est verte ou vert-brun, se diluant en vert dans l'alcool et dans les acides acétique et sulfurique.

Dosage de l'urée par l'hypobromite de soude. — M. FLORENCE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*). — Le dosage de l'urée par l'hypobromite de soude ne donne pas des résultats absolument exacts; c'est reconnu par tous les chimistes.

M. Florence admet que la totalité de l'urée n'est pas décomposée, et, à la suite de nombreuses analyses pratiquées sur de l'urée, il a constaté qu'on doit majorer de 4,5 p.100 les chiffres fournis par l'uréomètre.

Il y a encore à tenir compte des causes d'erreur diverses dues aux autres corps azotés urinaires (acide urique, créatinine et sels ammoniacaux).

On peut se débarrasser de l'acide urique et de la créatinine par le sous-acétate de plomb liquide.

Pour éliminer les sels ammoniacaux, il fallait trouver un procédé simple et rapide; or, M. Florence a constaté que le sous-acétate de plomb en excès, provenant de la défécation des urines, déplace en totalité les sels ammoniacaux au bout de 70 minutes, si l'on chauffe au bain-marie bouillant; en ne dépassant pas cette durée de 70 minutes, on ne décompose pas d'urée; celle-ci ne commence à se décomposer que vers la quatre-vingtième minute.

Il n'est pas possible de se débarrasser des sels ammoniacaux par la magnésie, parce que celle-ci détruit partiellement l'urée.

Le mode opératoire est le suivant : on traite 10 cc. d'urine par 5 cc. de sous-acétate de plomb liquide; après un repos de 10 minutes, on filtre et on lave le filtre; le filtratum et les eaux de lavage sont portés dans une capsule au bain-marie bouillant pendant 70 minutes; au bout de ce temps, on laisse refroidir, et l'on complète le volume de 100 cc.; on introduit 19 cc. de ce mélange dans l'uréomètre; on ajoute de 10 à 12 cc. de solution d'hypobromite de soude préparée d'après la formule de M. Moreigne, et l'on agite. Le nombre de cc. d'azote lu sur l'échelle, multiplié (toutes corrections de température et de pression effectuées) par le poids de 1 cc. d'azote, donne la quantité d'azote dégagée par 1 cc. d'urine; en ajoutant au chiffre trouvé la correction 4,5 p. 100 indiquée plus haut, on a la quantité réelle d'azote contenue dans la prise d'essai.

Les chiffres obtenus par ce procédé sont légèrement plus forts que ceux fournis par la méthode de Mörner et d'autres méthodes considérées comme précises; mais on ne doit pas oublier que M. Sallerin, s'appuyant sur de longues et minutieuses recherches, a montré que les méthodes soi-disant précises, qui reposent sur le déplacement des sels ammoniacaux par la magnésie, donnent des chiffres trop faibles, par suite de la décomposition d'une partie de l'urée; cette décomposition peut aller jusqu'à 36 cc. par litre, et M. Florence considère ce chiffre comme un minimum.

Vanilline réactif de l'antipyrine et de la cryogénine. — M. PRIMOT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mai 1909). — M. Primot prépare le réactif à la vanilline en en dissolvant 1 gr. dans 100 gr. d'alcool à 95° et en ajoutant 6 gr.

d'HCl au demi. Si l'on prend dans une capsule à fond plat un très petit cristal d'antipyrine, sur lequel on verse 2cc. environ du réactif précédent, et si l'on évapore au bain-marie, il se forme un anneau orangé foncé, puis un dépôt de même couleur.

Le pyramidon ne donne pas la même réaction, ce qui permet de déceler la présence de l'antipyrine dont il pourrait être frauduleusement additionné.

La cryogénine donne avec le même réactif, dans les mêmes conditions, une teinte jaune-verdâtre.

Caractérisation des phénols par l'acide sulfurique formolé. — M. POUGNET (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mars 1909). — On sait que SO^2H^2 formolé (SO^2H^2 à $66^{\circ}10$ cc., eau 10 cc., formol à 40 p. 100 20 gouttes) donne des précipités ou des colorations caractéristiques avec les phénols ou avec les dérivés phénoliques. M. Pougnet a étudié cette réaction sur plusieurs substances phénoliques ; il a fait ses essais en prenant dans un tube 0gr.20 de substance et en ajoutant 1 cc. de réactif. Si la substance était en solution, on se servait d'un réactif ne contenant pas d'eau.

Voici les résultats obtenus avec les corps suivants :

Phénol. — Précipité rose se formant par la chaleur.

Pyrocatechine. — Précipité blanc, puis lilas et brun en chauffant.

Résorcine. — Précipité blanc devenant rouge-ponceau.

Hydroquinone. — Précipité gris sale, brun à chaud.

Pyrogallol. — Précipité lie de vin.

Phloroglucine. — Précipité jaune pâle, jaune d'or en chauffant.

Orcine. — Coloration acajou.

Gaiacol. — Comme la pyrocatechine.

Eugénol. — Précipité rouge-brique, noir en chauffant.

Vanilline. — Coloration jaune-verdâtre, devenant grenat, puis rouge-brun.

Paracrésol. — Précipité blanc-grisâtre.

Tricrésol. — Précipité violet.

Créosote de hêtre. — Précipité rouge, passant au violet, puis au brun.

Naphtol α . — Précipité blanc-rosé.

Naphtol β . — Précipité rose surnageant un liquide d'une fluorescence verte analogue à celle de la fluorescéine.

Iodonaphtol β . — Précipité brun surnageant un liquide d'une fluorescence verte.

Acide salicylique. — Précipité blanc.

Salicylate de soude. — Précipité blanc.

Salicylate de naphtol β . — Coloration jaune, brune en chauffant.

Acide acétylsalicylique (aspirine). — Précipité rose ; si l'on opère

avec le réactif non dilué, on a une couleur rouge semblable à celle de la morphine.

Parachlorophénol. — Précipité blanc-rosé.

Diamido-résorcine. — Coloration jaune à chaud.

Acide gallique. — Coloration rouge-pourpre.

Acide dibromogallique. — Coloration rouge-pourpre.

Tannin. — Précipité rose, orangé à chaud.

Diacétyltannin (tannigène). — Précipité rouge-brun.

Oxyiodogallate de bismuth (airol). — Précipité rouge-brun à chaud.

Thymol. — Précipité jaune, rouge-brun à chaud.

Asaprol. — Précipité brun.

Acide chrysophanique. — Coloration rouge-brun avec le réaction non dilué.

Morphine. — Coloration rouge-pourpre.

Codéine. — Idem.

Héroïne. — Idem.

Tyrosine. — Coloration vert-émeraude.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des blends d'Oklohama. — M. L. T. MERRILL (*Eng. and min. Journal*, 1909, p. 1148). — Les méthodes ordinaires d'analyse des minerais de zinc ne sont pas applicables dans le cas des minerais provenant du district de Miami, à cause du bitume et des huiles minérales naturelles qu'ils contiennent toujours.

Les écarts d'analyses entre les chimistes des vendeurs et ceux des acheteurs ont été très élevés. On a ainsi obtenu, pour deux chargements, les chiffres suivants en zinc et en fer :

	Vendeurs	Acheteurs
Zinc 1 ^{er} chargement	44,7 p. 100	42,6 p. 100
Zinc 2 ^e chargement	44,8 p. 100	45,1 p. 100
Fer 1 ^{er} chargement	3,6 p. 100	7,7 p. 100
Fer 2 ^e chargement	2,7 p. 100	4,5 p. 100

Pour éviter ces inconvénients, on emploie actuellement la méthode suivante : le minerai, pulvérisé très finement, est pesé dans un creuset de porcelaine de 20 cc., dans lequel on le chauffe très lentement jusqu'au rouge sombre ; le creuset et son contenu sont alors refroidis ; le minerai est transvasé dans un vase d'attaque, puis décomposé par 8 cc. d'un mélange à parties égales d' AzO^3H et d' HCl ; lorsque l'attaque est complète, on ajoute

3 à 4 gr. de chlorure d'ammonium chimiquement pur, puis on fait bouillir; on ajoute 50 cc. d'eau chaude et 7 cc. d' AzH^3 ; on fait bouillir, et l'on filtre; l'hydrate ferrique est lavé avec une solution chaude de chlorure d'ammonium; on dissout le précipité; on reprecipite, et l'on filtre, puis on titre au ferrocyanure de potassium.

P. T.

Recherche de l'acide phosphorique dans les roches.

— M. A.-P. LIDOFF (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 172). — La méthode habituelle de recherche du phosphore par le noircissement du papier au nitrate d'argent est compliquée, parce que l'arsenic, l'antimoine et le silicium, après traitement par le magnésium, dégagent aussi des gaz qui noircissent le nitrate d'argent. Pour cette raison, l'auteur propose de substituer l'acétate de cuivre au sel d'argent. La substance à examiner est finement pulvérisée, puis fortement calcinée, de manière à éliminer l'eau, la matière organique et l'acide carbonique; on la mélange avec de la poudre de magnésium, dans la proportion de 80 à 100 milligr. de substance pour 250 à 300 milligr. de magnésium ou d'un mélange à parties égales de magnésium et d'aluminium; le mélange est placé dans un tube à essais en fer bouché avec de l'asbeste peu tassée; le tube est alors chauffé au rouge jusqu'à ce que le magnésium commence à brûler; lorsque la masse fondue est refroidie, on la fait passer dans un tube à essais au moyen d'un morceau de fil de fer; on ajoute alors une solution de potasse à 20 p. 100, et l'on ferme le tube au moyen d'un bouchon en caoutchouc qui porte un tube à chlorure de calcium contenant un tampon d'ouate sur lequel on place une bande de papier réactif. Ce papier est mouillé avec une solution à 5 p. 100 d'acétate de cuivre légèrement acidulée avec l'acide acétique; le sommet du tube est fermé par un bouchon de caoutchouc à travers lequel passe un tube en verre; on chauffe le tube à essais, et il se produit un dégagement abondant d'hydrogène. En deux ou trois minutes, s'il y a de l'hydrogène phosphoré, le papier réactif prend une coloration noire uniforme, due à la formation de phosphure de cuivre. Le liquide ne doit pas être porté à l'ébullition, car il faut éviter la condensation de l'eau dans le tube. Après exposition à l'air et à l'état humide du papier réactif, la couleur noire disparaît complètement ou partiellement. L'hydrogène arsenié noircit aussi le papier réactif, mais la coloration a un aspect métallique tout à fait différent de celui dû au phosphore et ne disparaît pas par exposition à l'air. S'il se forme de l'ammoniaque, par l'action de l'alcali sur la masse fondue, en quantité plus que suffisante pour saturer l'acide acétique présent, le papier réactif se colore en bleu intense et devient ensuite brun par suite de la formation d'oxyde cuproso-cuprique, mais, dans ce cas, la couleur verte originale ne revient pas sous l'action de l'air humide.

N. B.

Influence du borax dans les essais d'or. — M. J. E. CLENNELL (*Eng. and mining Journal*, 1909, p. 696). — L'auteur, après une série d'expériences sur un minerai type *free-milling* (directement amalgamable), a été amené aux conclusions suivantes, en ce qui concerne l'emploi du borax dans les flux.

1° L'emploi d'un grand excès de borax a tendance à produire une scorie dure, pierreuse, très difficile à séparer du plomb. Lorsqu'on la touche, spécialement avec un instrument coupant, elle se résout en morceaux avec explosion ou bien elle cristallise brusquement en aiguilles rayonnées. Presqu'invariablement, une pellicule de plomb adhère à la scorie.

2° Lorsqu'on n'emploie pas de borax, le culot se sépare nettement de la scorie ;

3° La présence du borax rend la charge plus fusible et donne ordinairement une scorie vert-clair.

En employant une petite quantité de borax, n'excédant pas 5 à 10 gr. par *assay-ton*, on obtient une scorie uniforme, de laquelle se détache très bien le culot de plomb, sans pellicule métallique adhérente.

Deux séries d'essais, qui ont été faites simultanément avec du borax et sans borax, les autres conditions étant égales, ont démontré que le borax n'occasionne, par sa présence, aucune perte en or.

Le principal avantage du borax, employé en petite quantité, est principalement de donner une plus grande fusibilité à la scorie.

P. T.

Dosage de l'iode dans le sirop d'iodure de fer. — (*Apotheker Zeitung*). — Le dosage de l'iode dans le sirop d'iodure de fer à l'aide du nitrate d'argent ne donne pas des garanties complètes d'exactitude, attendu que le sucre et l'eau qui servent à préparer le sirop (si l'on ne se sert pas d'eau distillée) peuvent contenir des chlorures.

La méthode de dosage par le perchlorure de fer exige, après la mise en liberté de l'iode, une distillation ou l'épuisement à l'aide d'un dissolvant de l'iode.

On peut recourir au procédé suivant : on prend 5 gr. du sirop à essayer, qu'on introduit dans un flacon d'une capacité de 150 à 200 cc. et auxquels on ajoute 4 cc. de perchlorure de fer liquide ; on mélange ; après un contact d'une heure ou une heure et demie, la réaction est terminée ; on ajoute 100 cc. d'eau distillée et 10 cc. d'acide phosphorique officinal, qui dissout l'excès de perchlorure de fer en formant un sel incolore ; on ajoute immédiatement 0 gr. 50 ou 1 gr. d'iodure de potassium pour dissoudre l'iode mis en liberté, et l'on titre ce dernier à l'aide d'une solution d'hyposulfite de soude. Ce titrage doit être effectué rapidement, afin d'éviter que, en présence de l'acide phosphorique,

il ne se produise une réaction en sens contraire, l'iode réoxydant le sel ferreux.

Composition de la litharge. — MM. REMINGTON et HARTLEY (*Pharmaceutical Journal*, 1909, I, p. 670). — L'analyse de 12 échantillons de litharge a montré qu'en aucun cas ce produit n'est complètement soluble dans l'acide acétique et dans AzO^3H étendu. Le résidu insoluble varie, pour l'acide acétique, de 0,18 à 4,45 p.100; tous les échantillons renfermaient du fer et des carbonates; deux contenaient du cuivre.

D'autre part, MM. Harrison et Watt ont publié les résultats de l'analyse de 12 litharges anglaises, dont la composition variait dans les limites suivantes :

Insoluble	de	0,0171	à	0,211
Oxyde de plomb	de	95,4676	à	99,9866
Bi^2O^3	de	0	à	0,0310
CuO	de	0	à	0,0220
Sb^2O^4	de	0,0010	à	0,0389
Fe^2O^3	de	0,0104	à	0,0390
Al^2O^3	de	0,0038	à	0,0338
ZnO	de	0	à	0,005
NiO	de	0	à	0,004
CaO	de	0,0128	à	0,116
MgO	de	0,0010	à	0,0220
P^2O^5	de	0	à	0,0840
PbO^2	de	0	à	0,4600
Pb	de	0	à	4,3440

A. D.

Méthodes d'analyse des caoutchoucs durcis. —

M. G. HÜBENER (*Chem. Zeit.*, 1909, pages 144 et 155). — Les deux méthodes simples proposées jusqu'à présent pour l'analyse du caoutchouc vulcanisé, celles de Axelrod et de Budde, n'ont pas donné de résultats satisfaisants entre les mains de l'auteur dans le cas du caoutchouc durci. La méthode qu'il propose consiste à déterminer : 1^o la quantité de brome absorbé par les valences non saturées du caoutchouc non vulcanisé encore présent dans l'échantillon ; 2^o le soufre combiné avec le caoutchouc vulcanisé de l'échantillon. La somme des équivalents des deux est une mesure des doubles liaisons primitives et, par conséquent, du caoutchouc présent avant la vulcanisation. La difficulté était de trouver un solvant faisant pénétrer le brome jusqu'au centre des particules de caoutchouc ; l'auteur a observé que l'eau de brome pénètre rapidement même les caoutchoucs vulcanisés les plus durs, ce qui permet de vaincre cette difficulté. Le procédé est le suivant : on met 0gr.1 de caoutchouc vulcanisé finement râpé

dans une fiole d'Erlenmeyer avec environ 75 cc. d'eau et 10 cc. de brome ; on maintient la fiole à une douce chaleur sur un bain de sable ; lorsque la plus grande partie du brome a disparu, on augmente la chaleur jusqu'à ce qu'il n'en reste plus ; si l'on a employé une quantité suffisante de brome, les particules brunes de caoutchouc vulcanisé se sont transformées en un précipité floconneux blanc ; on filtre celui-ci, et on le lave à l'eau chaude ; le filtratum contient le soufre non combiné au caoutchouc sous forme de SO^4H^2 , qu'on dose à la manière habituelle ; on met le précipité dans un flacon avec 25 cc. de nitrate d'argent N/10 et 10 à 15 cc. d' AzO^3H pur concentré, et l'on fait bouillir le liquide jusqu'à ce que les vapeurs d' AzO^3H commencent à apparaître ; lorsque le volume total est réduit à environ 15 cc., on dilue avec de l'eau ; on ajoute 5 cc. de solution saturée d'alun de fer, et l'excès de nitrate d'argent est titré avec le sulfocyanure de potassium N/10. Le calcul est basé sur l'hypothèse que 320 gr. de brome sont absorbés par 136 gr. de caoutchouc $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$; on obtient ainsi la proportion de caoutchouc non combiné au soufre. Le soufre combiné au caoutchouc s'obtient par différence entre le soufre total et le soufre non combiné (déterminé ci-dessus). On dose le soufre total en chauffant au bain-marie 1 gr. de l'échantillon avec AzO^3H concentré, jusqu'à évaporation de l'acide ; on mélange le résidu avec 5 gr. de carbonate de soude et 3 gr. de nitrate de potasse, et l'on chauffe doucement jusqu'à fusion ; le produit fondu est dissous dans l'eau ; la solution filtrée est évaporée à siccité avec HCl , et l'on dose SO^4H^2 à la manière habituelle. Le caoutchouc vulcanisé et le caoutchouc correspondant au soufre de vulcanisation sont calculés au moyen de l'équation suivante :

$$\text{S}^2 = \text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{S}^2 - \text{C}^{10}\text{H}^{16}.$$

Le caoutchouc ainsi trouvé, ajouté à celui dosé par la méthode au brome, donne le caoutchouc total original.

Suivant une autre modification de la méthode, le précipité bromé peut être recueilli sur un filtre taré et lavé, d'abord à l'eau, puis à l'alcool, et enfin séché à 60° ; le précipité est alors incinéré ; le poids des cendres et le poids du caoutchouc sulfuré, calculé d'après le soufre de vulcanisation, sont déduits du poids du précipité séché ; la différence représente le poids du caoutchouc tétrabromé au moyen duquel on peut calculer le poids du caoutchouc. Dans le cas où le caoutchouc renferme certaines substances minérales destinées à charger le caoutchouc et contenant du soufre ou se combinant avec le soufre, les cendres doivent être analysées, et les résultats doivent entrer en ligne de compte dans la détermination du soufre non combiné.

N. B.

Dosage de l'acidité et de l'acide humique des terres. — M. R. ALBERT (*Zeits. für angew. Chemie*, 1909, p. 533). — Nous avons analysé précédemment (1) un travail de Süchting sur le même sujet. L'auteur propose une nouvelle méthode basée sur la saturation des acides du sol par un excès d'alcali (baryte, chaux ou magnésie) et la détermination de la quantité neutralisée d'après le dégagement d'ammoniaque que donne la partie restante en agissant sur un sel ammoniacal.

20 à 25 gr. de terre sèche sont délayés dans une fiole de 1 litre avec 200 cc. d'eau ; on ajoute 50 à 100 cc. de liqueur de baryte de titre connu, puis 10 gr. de sel ammoniac ; on fait bouillir pendant 20 à 25 minutes, en recueillant l'ammoniaque dans une liqueur acide titrée ; on évalue comme d'habitude la quantité d'ammoniaque déplacée, et l'on en déduit la quantité de baryte restée libre après saturation des acides de la terre analysée.

L'auteur recommande, pour le titrage de l'acide après distillation, l'alizarinsulfonate de sodium, qui a l'avantage de garder toute sa sensibilité dans les solutions chaudes ; de plus, l'approche du point de saturation est indiquée par un virage du jaune au brun, et le point final exact par le passage au rouge-violet ; le titrage est donc très facile.

Les résultats concordent bien avec ceux de la méthode Tacke-Süchting.

L'auteur a, de plus, recherché un procédé de démonstration de la présence d'acides humiques libres dans les terres. Il a constaté que certains sels de lithium réagissent facilement et rapidement avec les acides du sol ; le phosphate convient bien à cette recherche. Ce sel donne, en présence d'acides humiques libres, des humates de lithium solubles et de l'acide phosphorique. Toutefois, on n'est pas parvenu à tirer de cette réaction un procédé quantitatif de recherche des acides humiques libres.

Il convient très bien, par contre, pour une recherche qualitative, et même pour une évaluation approximative ; il suffit de mettre la terre en suspension dans l'eau, d'ajouter quelques grains de phosphate de lithium et, après agitation, de laisser en digestion jusqu'au moment où la coloration n'augmente plus ; en procédant par comparaison, on obtient des résultats intéressants.

E. S.

Recherche des méthylpentoses en présence des pentoses. — M. L. ROSENTHALER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 165). — La réaction spectrale de Widtsæe et Tollens est basée sur l'existence d'une raie caractéristique entre le vert et le bleu lorsqu'on chauffe le liquide avec HCl ; elle peut être utilisée pour la recherche, soit du méthylfurfurol dans les produits de

(1) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 289.

distillation, soit des méthylpentoses dans la substance originelle. Dans le cas du rhamnose pur, 0 milligr. 44 peuvent être retrouvés directement sans distillation, mais, si l'on est en présence de plus de dix fois la quantité ci-dessus de pentose, le liquide devient trop foncé pour l'observation directe.

L'auteur décrit un autre procédé pour la recherche des méthylpentoses, basé sur l'emploi d'acétone purifié d'une manière spéciale. Si l'on chauffe la substance dans un tube avec environ 10 cc. d'HCl concentré et 1 à 2 cc. d'acétone pendant 10 minutes au bain-marie, il se développe une coloration rouge, présentant une bande bien nette dans le jaune et s'étendant des deux côtés de la raie D. Les pentoses donnent, dans des conditions semblables, un liquide brun, sans spectre caractéristique. La couleur rouge peut être extraite en agitant la solution avec un phénol liquide incolore, tel que la créosote ou le gâïacol, et l'extrait est dilué avec de l'acide acétique cristallisable pour l'examen spectroscopique. Cette réaction permet de caractériser 0 milligr. 15 de rhamnose en présence de 10 fois cette quantité de pentose. Le furfurol donne aussi une coloration rouge, mais cette coloration est détruite si l'on chauffe pendant 10 minutes. Pour la recherche du furfurol en présence du méthylfurfurol, l'essai à l'aniline est de beaucoup le plus sensible.

L'auteur décrit un autre mode d'essai, reposant sur l'emploi de la résorcine ou du pyrogallol et qui peut aussi être employé en présence du méthylfurfurol. Si l'on traite le furfurol distillé avec un égal volume d'HCl concentré et quelques cristaux de résorcine ou de pyrogallol, le liquide devient de plus en plus foncé; la moitié droite du spectre est obscurcie, et, au bout de quelque temps, une bande d'absorption apparaît dans le rouge et s'étend vers le milieu. Si la quantité de furfurol est faible, ces réactions peuvent ne pas se produire, mais on observe une bande d'absorption bien nette entre les raies C et D. Lorsque tout le spectre est obscurci, il se forme un précipité; si l'on sépare celui-ci par filtration, on trouve qu'il donne une solution bleu-violet dans l'acide acétique cristallisable, montrant la bande d'absorption entre C et D.

N. B.

Dosage des acides gras dans les savons. — MM. G. FENDLER et L. FRANK (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1909, p. 252). — Le dosage des acides gras, ou plus exactement de la graisse totale, comprend en réalité l'ensemble des corps gras contenus dans le savon, c'est-à-dire les acides gras, les graisses neutres, les corps non saponifiables, les acides résiniques, etc.

Ce dosage s'effectue suivant diverses méthodes :

A. — PROCÉDÉS GRAVIMÉTRIQUES.

a) MÉTHODE DANS LESQUELLES LES ACIDES GRAS SONT PESÉS
TELS :

1^o *Méthode dite du gâteau de cire.* — C'est plutôt un procédé de contrôle technique qu'une méthode d'analyse ; on décompose la solution de savon par un acide ; on chauffe afin de fondre les acides gras, et, au besoin, on ajoute de la paraffine ou de la cire vierge afin de faciliter la prise en gâteau ; on laisse refroidir ; on détache la masse cristallisée, qu'on sèche et qu'on pèse ; on sèche de différentes façons, soit dans le vide sur SO^2H^2 , soit à haute température, soit par essuyage avec un papier filtre.

2^o *Méthode de Hehner.* — On sépare les acides gras comme ci-dessus, et on les soumet à un lavage prolongé à l'eau chaude. Ce procédé n'est applicable qu'autant qu'on n'a pas affaire à une matière grasse contenant des acides gras solubles ou volatils, comme c'est le cas pour les graisses de cocotier et de palmiste.

3^o *Méthode par extraction.* — Les acides gras mis en liberté par un acide sont dissous par agitation avec l'éther ou l'essence légère de pétrole ; on évapore la solution étherée ; on sèche et l'on pèse.

b) MÉTHODES DANS LESQUELLES LES ACIDES GRAS SONT PESÉS
A L'ÉTAT DE SELS :

1^o *A l'état de sels potassiques ou sodiques.* — La solution étherée des acides gras est additionnée d'alcool, puis neutralisée par une solution alcoolique titrée de soude ou de potasse ; on dessèche ensuite cette solution de savon en présence de sable ou de pierre ponce. On connaît la quantité d'alcali employée, par différence avec les acides gras (d'après Hefelmann et Steiner).

2^o *A l'état de sels calciques.* — Braun a recommandé, dans le cas de graisses de palmiste ou de cocotier, de transformer le sel potassique ou sodique en sel calcique en ajoutant du chlorure de calcium à la solution d'acides gras neutralisée. Après filtration, on lave à l'eau froide ; on sèche à 100° ; on pèse et l'on calcine jusqu'à transformation complète des cendres en CaO .

B. — PROCÉDÉS VOLUMÉTRIQUES.

Les acides gras mis en liberté sont mesurés à une température déterminée dans des appareils spéciaux à peu près comme dans le cas du dosage volumétrique du beurre dans le lait par le procédé Mercier. Les inventeurs des appareils ont établi, pour des corps gras connus, des coefficients permettant de transformer la lecture des volumes en poids. Dans les cas où l'on se trouve en présence d'un corps gras indéterminé, il faut prendre la densité des acides gras au moyen d'un petit aréomètre ou d'un picnomètre.

Les auteurs ont soumis ces différents procédés à une étude très complète, en vue de rechercher le plus exact. Il faut dire tout d'abord que le procédé doit varier suivant les corps gras à analyser. Ils ont étudié les graisses de cocotier et de palmiste, les huiles de lin et d'olive et le suif de mouton.

La détermination des acides gras dans les *savons de cocotier ou de palmiste* ne peut s'effectuer exactement que par la pesée à l'état de sels potassiques ou sodiques. Pour les contrôles industriels, on peut se servir de l'appareil Lühring, qui est basé sur la lecture du volume des acides gras dans un tube gradué. Toutes les autres méthodes donnent des résultats inexacts.

Pour les *savons d'huile de lin*, les acides gras peuvent être dosés par le procédé Hehner ; on obtient aussi de bons résultats avec le procédé par extraction, mais il faut sécher les acides gras dans un courant d'acide carbonique, en raison de la facilité avec laquelle ils absorbent de l'oxygène, surtout à haute température. La méthode au gâteau de cire est utilisable pour le contrôle industriel. Les sels alcalins des acides gras sont aussi oxydables que les acides gras eux-mêmes.

Le dosage sous forme de sels de chaux ou à l'appareil Lühring est inexact.

Dans les savons d'huile d'olive ou de suif, on peut doser exactement les acides gras par le procédé de Hehner et par extraction. Les acides gras ne s'oxydent pas lorsqu'on les dessèche à l'air ; le procédé du gâteau de cire est applicable.

Le dosage à l'état de sels calciques donne, dans le cas d'huile d'olive, des valeurs approchées, mais les résultats sont inexacts. Dans le cas du suif de mouton, le procédé volumétrique (appareil Lühring) n'est pas applicable aux graisses qui ont un point de solidification élevé comme le suif ; il donne des chiffres approchés, utilisables industriellement dans le cas de savon d'huile d'olive.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Les bases physico-chimiques de la chimie analytique, par le Dr W. HERZ, professeur à l'Université de Breslau, traduit de l'allemand par E. PHILIPPI, licencié ès sciences ; 1 vol. de 167 p. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix du volume cartonné : 3 fr.

Il est, dit l'auteur dans sa préface, d'une grande importance que les chimistes, dans leurs recherches et dans leur enseignement, s'efforcent de donner à la chimie analytique la base la plus large possible. Un rôle des plus considérables revient à la chimie physique dans la solution de ce problème. C'est ce que W. Ostwald a été le premier à

montrer sous une forme didactique dans ses *Bases scientifiques de la chimie analytique* (1894). Toute une génération de chercheurs l'a déjà suivi dans la voie qu'il a ainsi tracée et a travaillé à relier entre elles la chimie physique et la chimie analytique. Dans le présent ouvrage, l'auteur s'est moins préoccupé d'apporter des faits nouveaux que de faire un choix parmi ceux qui sont déjà connus et de les présenter sous la forme la plus convenable. Il a tenté d'exposer, au point de vue de l'analyse chimique, les parties de la chimie physique qu'au cours de sa carrière déjà longue de professeur à l'Université de Breslau, la pratique et l'enseignement lui ont fait reconnaître comme les plus utiles pour l'intelligence des méthodes analytiques. Il a moins cherché à être complet qu'à être clair, car il a pensé que, pour se conformer au programme de cette collection de monographies, il devait s'attacher surtout au côté didactique et ne choisir, dans la chimie physique, que les points les plus importants, pour les exposer brièvement et simplement, en écartant le plus possible ce qui est hypothétique. Après avoir lu cet ouvrage, l'étudiant, comme l'analyste de la vieille école, pourra étudier avec fruit les traités plus développés de chimie physique.

Les découvertes modernes en physique, 2^e édition, par O. MANVILLE, docteur ès sciences, 1 vol. de 463 pages. (Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). — Cette deuxième édition, que l'auteur a transformée presque complètement, est composée de deux parties. La première, *Électricité et matière*, ne renferme que le principe des expériences et leurs résultats. On y trouve les idées qui ont conduit les physiciens à l'hypothèse d'un atome matériel, formé d'ions et d'électrons.

La deuxième, *Les ions et les électrons dans la théorie des phénomènes physiques*, est l'application aux phénomènes physiques des idées exposées dans la 1^{re} partie ; l'expérience y coudoie la théorie. L'auteur a pensé qu'en mettant à côté de l'hypothèse les expériences qui l'ont suggérée, l'exposition de ces questions se trouverait singulièrement facilitée.

Dans le dernier chapitre, *Matière et éther*, l'auteur se propose de préparer le lecteur à suivre cet important mouvement scientifique que vient de créer la magnéto-optique. Enfin, il traite, d'après Thomson, cette délicate question, *l'Entraînement de l'éther*. On pourra ainsi suivre et comprendre les discussions qui se sont élevées, entre savants, depuis la découverte du radium, sur la validité des principes fondamentaux de la mécanique rationnelle.

La lecture de cet intéressant volume facilitera au lecteur la connaissance de tous les faits qui préparent l'évolution de la science.

Fabrication des engrais chimiques, par J. FRITSCH, ingénieur-chimiste. 1 vol. de 540 pages (H. Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustin, Paris, VI^e). Prix : 20 fr. — Cet ouvrage est divisé en trois parties et traite de la fabrication des engrais phosphatés, azotés et potassiques.

Dans la première partie, après une étude sur le phosphore et ses composés, l'auteur passe en revue les gisements de phosphates de tous

les pays et termine ce chapitre par un tableau d'ensemble donnant l'emplacement géographique et la composition chimique de tous les phosphates connus. La fabrication des superphosphates minéraux est décrite avec ampleur et largement documentée ; toutes les opérations qui s'y rattachent sont exposées d'une manière claire et concise. Les scories Thomas sont l'objet d'une monographie excessivement intéressante, qui constitue actuellement le document le plus complet sur ce sujet.

La seconde partie est consacrée à la fabrication des engrais azotés ; la troisième traite des engrais potassiques ; elle comprend, en outre, la statistique de la production des engrais dans tous les pays et la législation des engrais en France. L'ouvrage se termine par une importante étude sur les transbordements et la manutention économique des matières premières et des produits fabriqués. Dans la crise actuelle de la main-d'œuvre, ce chapitre revêt une importance toute spéciale pour les fabricants.

En résumé, comme le dit M. A. Livache dans une lettre à l'auteur, cet ouvrage renferme une somme considérable de travail et contient des choses bien intéressantes.

Essai d'une théorie de la vulcanisation, par le docteur C. OTTO WEBER, traduit de l'allemand par A. FAYOL. — 1 brochure de 57 pages. (H. Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustins). Prix : 4 fr. 50. — La vulcanisation du caoutchouc est un phénomène peu connu ; aussi cette opération est-elle purement empirique. L'auteur s'est efforcé d'y apporter quelque clarté. Pour lui, c'est à la connaissance imparfaite de l'état colloïdal du caoutchouc qu'il faut attribuer l'obscurité qui règne sur le problème de la vulcanisation.

Aussi résume-t-il tout d'abord nos connaissances sur les colloïdes et l'état colloïdal.

Appliquant ensuite ces connaissances au cas particulier du caoutchouc, il arrive à cette conclusion que la vulcanisation du caoutchouc est un phénomène de *pectisation* provoqué par une influence chimique.

Il étudie ensuite les conditions dans lesquelles on obtient la vulcanisation, et il arrive à cette conclusion que le carbure d'hydrogène du caoutchouc, le polyprène, se combine au soufre sans dégagement d'hydrogène sulfuré ; la vulcanisation est donc un phénomène d'addition.

Les limites supérieure et inférieure sont vraisemblablement définies par les corps $C^{100}H^{160}S^{20}$ et $C^{100}H^{140}S$. Au point de vue physique, cette série est caractérisée par la diminution de la souplesse, par l'accroissement de la dureté, en allant du terme le plus bas au terme le plus haut. Le degré de vulcanisation dépend de la température, de la durée de l'opération et de la quantité de soufre employé.

La théorie de la vulcanisation ne peut être basée sur des considérations exclusivement chimiques ou exclusivement physiques ; c'est un phénomène physico-chimique complexe.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Deuxième Congrès international pour la répression des fraudes concernant les denrées alimentaires, les produits chimiques et les matières premières de la droguerie (Paris, 17-24 octobre 1909). — Le *Deuxième Congrès international pour la répression des fraudes*, organisé sous les auspices de la Société universelle de la Croix-Blanche de Genève, se tiendra à Paris du 17 au 24 octobre prochain, dans les salles de la Faculté de médecine.

Le but du Congrès est de poursuivre l'œuvre du Congrès de Genève de 1908, au point de vue industriel et commercial ; d'établir la nomenclature des manipulations que les produits de l'alimentation ou utilisés en thérapeutique peuvent subir sans que leur nature en soit modifiée et sans qu'ils cessent de constituer une marchandise loyale ; de déterminer enfin les matières étrangères qui peuvent être introduites au cours de ces manipulations, tout en respectant les exigences légitimes de l'hygiène.

Deux sections ont été prévues à cet effet, en ce qui concerne les matières alimentaires.

Première section : *Technologie alimentaire*, constituée par les producteurs et les commerçants soucieux de soumettre leurs desiderata à l'appréciation des hygiénistes ;

Deuxième section : *Hygiène alimentaire*, dont les membres auront fonction d'examiner les propositions de la première section et de formuler sur chacune un avis motivé qui servira de base aux discussions et aux décisions des Assemblées générales.

Une troisième section comporte le programme tout spécial des matières premières de la droguerie, des huiles essentielles et des matières aromatiques, des produits chimiques et des eaux minérales. Sa composition mixte — Industriels ou importateurs et techniciens réunis — réalise en quelque sorte la synthèse des Congrès de la Croix-Blanche.

Le plan général adopté par le Comité d'organisation du Congrès et la méthode de travail indiquée aux *délégués-rapporteurs* chargés de présenter, en un rapport succinct, les desiderata des producteurs ou des groupements professionnels peuvent se résumer dans les cinq points suivants :

1^o *Compléter la définition du produit commercialement pur adoptée à Genève.* — Il demeure entendu qu'on ne modifiera pas ce qui a été adopté à Genève, mais on le complétera, s'il y a lieu, c'est-à-dire qu'on ajoutera tout ce qui paraîtra de nature à faire corps avec la définition elle-même.

D'autre part, on complétera le catalogue dressé lors du premier Congrès par la définition des produits oubliés ou non définis à Genève.

2^o *Opérations régulières.* — Sous cette rubrique, on donnera la liste des opérations qui peuvent être utiles à la préparation des produits commercialement purs.

3° *Opérations facultatives.* — Sous cette rubrique, on donnera la liste des opérations qui peuvent être utiles, mais qui ont un caractère différent des précédentes, en ce sens qu'elles doivent être indiquées — qualitativement ou quantitativement — aux acheteurs par une mention appropriée.

4° *Dénominations géographiques.* — Mentionner si les dénominations géographiques sont considérées comme indiquant l'espèce ou l'origine.

Par exemple : « Saucisson d'Arles, pommes de terre de Hollande » les dénominations « Arles » et « Hollande » indiquent l'espèce et non pas l'origine.

Inversement, dans *Champagne, Cognac, beurre d'Isigny*, les noms de *Champagne, Cognac* et *Isigny* indiquent l'origine et non l'espèce.

5° *Vœux.* — Réunir sous forme de vœux tous les desiderata.

Ex. : Les fabricants de moutarde émettent le vœu que les opérations suivantes... soient interdites en raison de ce qu'elles ont uniquement un but frauduleux et que leur indication est toujours illusoire.

Dans l'établissement des rapports, il est entendu qu'on se placera toujours au point de vue de l'acheteur et non à celui du vendeur.

Le Congrès de Paris est placé sous le haut patronage de M. Ruau, ministre de l'Agriculture ; de M. le ministre de l'Intérieur, président du Conseil ; de M. le ministre du Commerce ; de M. le sous-secrétaire d'Etat à la Guerre ; de M. le président du Conseil municipal de la ville de Paris, et de M. le président du Conseil général du département de la Seine.

Le gouvernement français a déposé un projet de loi tendant à l'ouverture d'un crédit spécial destiné à subventionner le Congrès de Paris ; sur rapport favorable de la Commission du budget, le Parlement, adoptant ledit projet, a voté une somme de 40.000 francs à cet effet.

Les invitations officielles du gouvernement français, transmises aux Etats étrangers par les soins de M. le ministre des Affaires étrangères, ont rencontré partout l'accueil le plus favorable, et les acceptations se font chaque jour plus nombreuses.

La ville de Paris, qui s'était déjà fait représenter au Congrès de Genève de 1908 par une délégation importante, prendra une part active aux travaux du Congrès de Paris, dont elle a, en outre, décidé de recevoir les participants en une fête qu'elle offrira en son Hôtel de Ville, le soir de l'une des journées de travail.

D'autre part, les organisateurs du Congrès ont prévu au programme une série de visites des centres importants de la production des matières alimentaires, ainsi que des excursions aux régions vinicoles (*Champagne, Charentes, Bordelais*).

La France saura, en cette occasion, faire à ses hôtes l'honneur des richesses de son sol, de l'activité de son industrie, comme du charme de ses élégances.

Enfin, des Comités locaux se sont formés en de nombreux pays, depuis la Belgique jusqu'à la République Argentine, qui se font particulièrement remarquer par la création de *Bureaux permanents*, destinés, dans l'esprit des organisateurs, à assurer la continuité d'action de l'œuvre de haute moralité due à l'initiative de la Croix-Blanche, dont la pensée généreuse se porte bien moins encore vers la représ-

sion des fraudes que vers la *protection du commerce honnête*, sauvegarde de la santé publique.

Premier Congrès français du froid. — A la suite du succès du premier Congrès international du froid tenu en 1908 à Paris, l'Association française du froid a décidé de réunir dans la ville de Lyon, du 1^{er} au 3 octobre 1909, le *premier Congrès national du froid*, qui est organisé avec le concours de la municipalité lyonnaise. Ce Congrès aura lieu sous le patronage du Ministre de l'Agriculture, sous la présidence d'honneur de M. Chéron, sous-secrétaire d'Etat à la Marine, et sous la présidence effective de M. Herriot, maire de Lyon.

Tous les membres de l'Association française du froid peuvent faire gratuitement partie du Congrès ; pour les personnes étrangères à cette Association, la cotisation est de 40 francs. Cette cotisation est réduite à 5 francs pour les personnes de la famille d'un congressiste, qui sont considérées comme membres *associés* du Congrès.

Les Compagnies de chemins de fer accordent une réduction de 50 p. 100 aux congressistes titulaires ou associés.

D'autres avantages sont accordés aux congressistes, mais le bureau du Congrès ne peut garantir l'intégralité de tous ces avantages qu'aux personnes ayant fait parvenir le montant de leur cotisation avant le 1^{er} septembre au secrétariat général du Congrès, 40, rue Denis-Poisson, à Paris, ou au cabinet du maire de Lyon, à l'Hôtel de Ville.

Voici le programme des questions qui seront étudiées par le Congrès :

Les travaux du Congrès seront répartis entre les 4 sections ci-après :

Section 1. — GAZ LIQUÉFIÉS ET MATÉRIEL FRIGORIFIQUE.

Président : M. D'Arsonval, membre de l'Institut, professeur au Collège de France.

1^{er} Vice-président : M. Barrier, ingénieur des services administratifs de la Guerre.

Vice-présidents : MM. Douane, ingénieur-constructeur ; Deniel, ingénieur-constructeur.

Secrétaire : M. Touplain, chimiste au laboratoire du ministère des Finances.

1^{re} question. — Analyse des gaz de l'air par les procédés de liquéfaction.

Rapporteur : M. Georges Claude, ingénieur.

2^e question. — Etablissement, à l'usage des détaillants, de chambres frigorifiques de capacité maxima pour le plus petit modèle de machines couramment établies.

Rapporteurs : MM. Singrun, ingénieur-constructeur, et Robert, ingénieur de la maison Clar.

3^e question. — Perfectionnement des organes de distribution des compresseurs.

Rapporteur : MM. Lefebvre, ingénieur de la Société du froid industriel.

4^e question. — Méthodes générales d'essai des machines à froid (dispositifs à prévoir dans la construction et l'installation des appareils

pour permettre ces essais à une période quelconque de la marche et sans installation ultérieure).

Rapporteur : M. Castera, ingénieur de la Société de machines à froid Fixary.

5^e question. — Fonçage des puits par congélation.

Rapporteur : M. Havel, ingénieur.

6^e question. — Applications de la congélation du sol aux travaux du Métropolitain de Paris.

Rapporteur : M. Poulain, ingénieur de l'entreprise Chagnaud.

7^e question. — Création de stations centrales en vue de la distribution du froid à domicile dans les grandes villes de France.

Rapporteur : M. Weill, secrétaire général du Congrès.

8^e question. — Agencement des wagons pour la production du froid en cours de route. Dispositifs mécaniques nouveaux.

Rapporteur : M. Michel, directeur technique de la Société française des wagons aérothermiques.

9^e question. — Organisation des rails et aiguillage de transports des viandes dans les locaux frigorifiques.

Rapporteur : MM. A. Jacquesson, ingénieur-constructeur, et Pontet, constructeur d'appareils d'abattoirs.

10^e question. — La pratique de l'isolation. — Comparaison des méthodes généralement employées.

Rapporteur : M. Denniel.

Essais sur les isolants dans les chambres froides.

Rapporteur : M. Kunzler.

Section 2. — APPLICATIONS GÉNÉRALES DU FROID.

Président : M. Moussu, professeur à l'École nationale vétérinaire d'Alfort.

Vice-présidents : MM. Fernbach, chef de service à l'Institut Pasteur ; Dr Lortat Jacob, chef de clinique à la Faculté de médecine de Paris ; Omer Decugis, président des commissionnaires en fruits ; Prevel, président de l'Union des Syndicats de l'alimentation en gros.

Secrétaires : MM. Crolbois, ingénieur-agronome, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur ; Dr Perret, docteur ès sciences ; Padé, directeur du laboratoire de la Bourse du commerce ; Velluz, directeur de la Société des magasins et transports frigorifiques de France.

1^{re} question. — Application du froid à la vinification.

Rapporteurs : MM. Manceau, directeur de la station œnologique d'Épernay ; Crolbois, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur.

2^e question. — Conservation du poisson.

Rapporteurs : MM. Delpon, directeur des docks frigorifiques de Bordeaux ; Velluz, directeur de la Société des transports frigorifiques ; Tanazacq, président du Syndicat des mandataires au poisson.

3^e question. — L'emploi des chambres froides par le petit commerce.

Rapporteur : M. Padé, directeur du laboratoire de la Bourse du commerce.

4^e question. — L'industrie du froid pour l'alimentation de l'armée.

Rapporteur : M. le Dr Viry.

5^e question. — Technique de la réfrigération dans les abattoirs agricoles et marchés centraux.

Rapporteur : M. Lucas, ingénieur-agronome, directeur des fermes agronomiques de Gournay.

6^e question. — Conservation des graines et produits horticoles.

Rapporteur : M. Padé, directeur du laboratoire de la Bourse du commerce.

7^e question. — Application du froid à l'industrie fromagère.

Rapporteur : M. P. Lebrou, ingénieur, industriel à Roquefort.

Section 3. — TRANSPORTS FRIGORIFIQUES.

Président : M. de Pellerin de Latouche, administrateur de la Compagnie P.-L.-M. et de la Compagnie générale transatlantique.

Secrétaire : M. Gay, ingénieur, ancien élève de l'École des Ponts et Chaussées.

1^{re} question. — Création d'entrepôts frigorifiques.

Rapporteur : M. Dugit-Chesal, inspecteur de la Compagnie du Nord.

2^e question. — Intervention des Chambres de commerce dans l'édition d'entrepôts frigorifiques.

Rapporteur : M. A. Dufresne, armateur.

3^e question. — Qu'est-ce qu'un wagon réfrigérant ?

Rapporteur : M. J. de Loverdo, secrétaire général de l'Association.

4^e question. — Encouragements à accorder aux sociétés privées pour l'aménagement ou la construction de wagons réfrigérants.

Rapporteur : M. Pader, inspecteur à la Compagnie de l'Est.

5^e question. — Réfrigération des cales de navires.

Rapporteur : M. Cademartory, ingénieur des ateliers des Messageries maritimes.

Section 4. — LÉGISLATION.

Président : M. Lenoir, député.

Vice-présidents : MM. Maurice Quentin, conseiller municipal de Paris, avocat à la Cour d'appel; Maurice Ordinaire, directeur de l'Office de la Résidence générale de Tunisie.

Secrétaire : M. Du Maroussin, directeur de la Société française des wagons aéro-thermiques.

1^{re} question. — Réglementation de l'industrie du froid aux halles centrales de Paris.

Rapporteurs : MM. Bouvier et Bouchereau, présidents de Syndicats de mandataires aux halles.

2^e question. — Dénaturation du sel marin destiné aux saumures frigorifiques.

Rapporteur : M. Padé, directeur du laboratoire de la Bourse du commerce.

3^e question. — Réglementation de la vente du saumon congelé.

Rapporteur : M. Boucley, représentant de la maison Christen, de Bâle.

Errata. — Dans l'article de M. Pellet, qui a paru dans le numéro de juillet 1909, faire les corrections suivantes :

Page 249, la formule qui se trouve à la 9^e ligne doit être rétablie comme suit :

$$\frac{P + P' (1)}{144 - 1/2 t} = \text{sucre p. 100 ou } \frac{P + P'}{288 - t} = \text{sucre p. 100 gr.}$$

Page 250, 10^e et 11^e lignes en commençant par le bas, au lieu de : « *Andelek* », lire : « *Andrlik* ».

Même page, 4^e ligne en commençant par le haut, après le mot : « constante », ajouter : « française ».

Page 251, 21^e ligne, après les mots : « beaucoup plus de réactif plombique », ajouter : « que pour les produits de betterave ».

Même page, 25^e ligne, au lieu de : « est incomplète », lire : « est souvent incomplète ».

Page 252, 9^e ligne, au lieu de : « notamment l'influence de l'addition de l'acide chlorhydrique », lire : « notamment l'influence de l'échauffement produit par l'addition de l'acide chlorhydrique ».

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 Michélet, Paris (6).

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.

CHIMISTE diplômé d'une Université suisse, docteur ès sciences, ancien directeur d'un laboratoire pour la répression des fraudes alimentaires, ancien directeur d'une fabrique de produits alimentaires, cherche situation de chimiste en chef ou de directeur de fabrique de produits chimiques, pharmaceutiques ou alimentaires. Adresser les offres au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales A. D. V.

CHIMISTE Ingénieur E. P. C., 4 ans chef de laboratoire dans mine de cuivre, ayant travaillé dans laboratoires et traction électrique, excellentes références, connaissant l'espagnol, cherche situation à l'étranger (Europe ou hors d'Europe) dans industrie chimique ou électro-chimique. Ecrire : M. Vallety, 52, rue Petit, Paris.

Le Gerant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'emploi du nitrate d'ammoniaque dans l'analyse des métaux,

Par M. L. LOVITON, chef du Laboratoire du Ministère des Finances
à Belfort.

On sait que le nitrate d'ammoniaque fond facilement vers 150° et qu'il commence à se décomposer à 210° ; si, dans le sel fondu et chauffé dans un tube de verre ou dans une capsule de porcelaine, on introduit certains métaux, en particulier du cuivre, du zinc ou du nickel, on constate que ces métaux sont vivement attaqués et passent rapidement en dissolution, alors que d'autres métaux usuels, tels que le fer, l'étain et l'antimoine, placés dans les mêmes conditions, restent totalement inattaqués ou ne subissent que des actions lentes et légères.

Ces faits peuvent trouver des applications avantageuses dans les laboratoires appelés à procéder à l'analyse de certains produits de l'industrie métallurgique présentant des éléments métalliques divers, simplement superposés, tel que, par exemple, le cas d'un bi-métal constitué par du fer ou de l'acier servant de support à du cuivre, du laiton ou du nickel.

Dans ce cas, en effet, on peut effectuer en quelques minutes la séparation et le dosage rigoureux du fer, et connaître aussi, par suite, la proportion de l'autre élément.

Pour cela, il suffit de peser exactement un poids convenable de l'échantillon (2 à 4 gr.), d'introduire la matière dans le nitrate d'ammoniaque fondu et de chauffer pendant quelques instants, jusqu'à ce que l'attaque soit visiblement terminée. En versant alors l'essai dans l'eau, on peut en retirer le fer, nettement séparé et prêt à être pesé après un simple essayage.

Ces opérations sont exécutées en quelques minutes, et les résultats obtenus sont rigoureusement exacts ; le procédé me paraît donc recommandable.

Appareils à épuisement intermittent ou continu,

Par M. HENRI VIGREUX.

Cet appareil, comme celui de M. Etaix, se monte dans une allonge placée sur le ballon renfermant le liquide destiné à l'épuisement, mais il filtre automatiquement le liquide avant le siphon-

SEPTEMBRE 1909.

nage; en outre, le siphon est démontable, de telle sorte que l'épuisement peut être continu ou intermittent suivant les besoins.

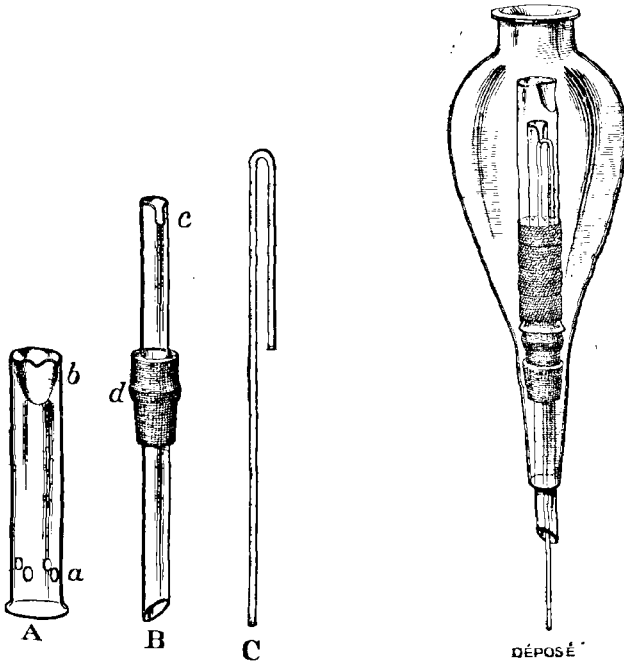


Fig. 1.

Fig. 2.

Comme l'indique la figure 1, il comprend trois parties, qui sont, de l'extérieur à l'intérieur :

1° Un cylindre A, qui porte, à quelques centimètres de sa base, quatre orifices circulaires *a*, disposés symétriquement, et qui, à sa partie supérieure, est aplati sur la moitié de sa section *b* ;

2° Un tube B ouvert en biseau à sa base et portant à sa partie supérieure une encoche *c* ; de plus, il est entouré de bouchons de liège mobiles *d* ;

3° Un siphon C.

Pour monter l'appareil, on place le siphon C dans le tube B, la courbure reposant bien dans l'encoche *c* ; la petite branche vient très près des bouchons *d* ; l'autre branche dépasse un peu la partie inférieure du tube B. Ces deux pièces, étant réunies, sont placées dans le cylindre A, qui est préalablement entouré d'une toile à torchon, puis d'une toile métallique bien serrée, surtout

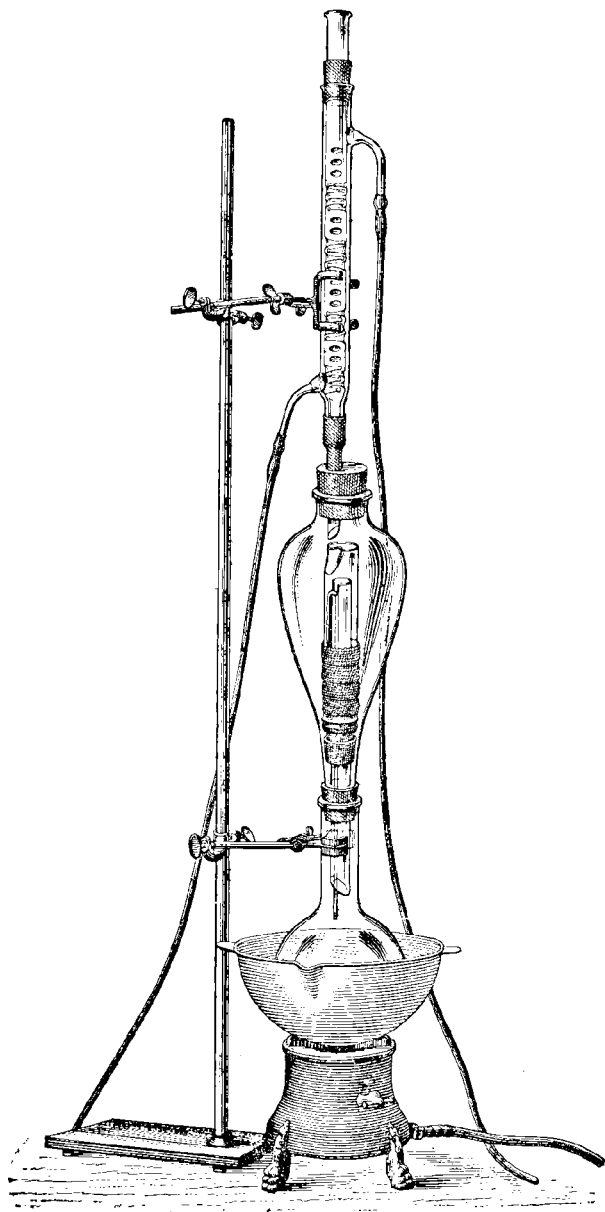


Fig. 3.

si la matière est très fine ; le tout recouvre seulement les orifices *a* par où doit passer le liquide filtré.

Ce dispositif est placé dans une allonge (fig. 2) ; on dispose la matière à épuiser dans l'allonge et en dehors de l'appareil filtrant ; cette allonge, fixée à un ballon contenant le solvant, est surmontée d'un réfrigérant dont le biseau laisse couler le liquide condensé sur la partie aplatie du cylindre A (fig. 3).

Il est dès lors facile de se rendre compte du fonctionnement de l'appareil : les vapeurs passent par le tube central B et se condensent dans le réfrigérant ; le liquide condensé tombe sur la matière à épuiser, la traverse en dissolvant les parties solubles, filtre par les orifices *a* et remplit le cylindre jusqu'à la hauteur supérieure du tube B ; le siphon s'amorce alors de lui-même, vide l'appareil et ainsi de suite.

En employant un réfrigérant puissant (à grosses pointes par exemple), dont le tube inférieur, très large, laisse opérer le reflux aisément, on peut mener l'opération très rapidement. Le liquide retombant sur la matière conserve une température élevée, car il est réchauffé continuellement par les vapeurs qui arrivent en grande abondance.

Le fonctionnement de l'appareil, ainsi disposé avec le siphon, est intermittent ; mais, en supprimant le siphon, l'appareil devient continu, le liquide condensé étant toujours obligé de filtrer et de passer par les orifices *a* pour arriver à la hauteur supérieure du tube B et retomber dans le ballon. L'épuisement peut donc se faire dans l'un comme dans l'autre cas.

Le siphon est interchangeable. La hauteur du tube B dans le cylindre A est variable d'après la place du bouchon fermeture *d* et permet ainsi de produire le siphonnage sous des pressions variables, suivant la quantité de matière à épuiser.

Comme, d'autre part, la pression dans l'appareil est proportionnelle à la hauteur du liquide à filtrer, condensé et contenu dans l'ampoule, on peut augmenter ou diminuer cette pression selon la difficulté de la filtration.

Cet appareil présente l'avantage d'être complètement démontable, réglable, d'une grande simplicité, de nettoyage et de construction faciles.

On a expérimenté ce dispositif, avec succès, au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne. Il a toujours donné, avec des poudres fines, très denses ou très légères, un épuisement rapide et complet (1).

(1) Cet appareil se trouve chez M. Leune, 23 bis, rue du Cardinal Lemoine, à Paris.

Sur la détermination de l'extrait sec des vins,

Par M. G. PATUREL,

Directeur de la Station agronomique de Saône-et-Loire.

On sait que le dosage de l'extrait sec des vins consiste dans l'évaluation du poids des matières qui sont en solution dans ce liquide et qui restent après l'évaporation complète, celle-ci étant obtenue, soit par ébullition au bain-marie, soit par dessiccation dans le vide en présence de corps absorbants. De nombreuses méthodes, dont on trouve la description dans les traités spéciaux, ont été proposées pour la détermination de l'extrait sec des vins ; trois d'entre elles sont généralement pratiquées dans les laboratoires. La première, dite procédé œnobarométrique de Houdart, donne des indications rapides et est, pour cette raison, très appréciée par le commerce. Le procédé de l'extrait à 100°, jusqu'alors suivi dans les expertises, consiste à dessécher un certain volume de vin au bain-marie bouillant pendant un temps déterminé. Enfin, dans la méthode dite de l'extrait dans le vide, qui exige plusieurs jours, le vin est évaporé dans le vide partiel, à la température ordinaire et en présence d'un corps desséchant, tel que l'acide sulfurique.

Chacun de ces procédés présente des avantages et des inconvénients, que nous allons rapidement passer en revue.

La méthode œnobarométrique donne, pour les vins courants, des résultats rapides et comparables entre eux, mais ces résultats, comme cela se produit souvent avec les procédés commerciaux, sont simplement approximatifs ; cette méthode ne peut, en outre, être appliquée aux vins très riches en extrait ou contenant encore une certaine quantité de sucre. Pour ces motifs, la méthode Houdart, malgré sa simplicité, ne saurait être considérée comme suffisante lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats précis.

Le procédé dit de l'extrait à 100° est d'une application très facile et n'exige qu'un matériel restreint, mais les résultats auxquels il conduit sont loin d'être constamment exacts. De nombreuses causes extérieures, en effet, aussi bien que la constitution elle-même du vin, font varier sensiblement les chiffres obtenus. C'est ainsi que le poids de l'extrait pris au bain-marie est influencé par la nature, la forme et l'épaisseur du vase dans lequel on opère, par le volume du vin desséché, par la ventilation et l'état hygrométrique de l'air. D'autre part, la glycérine, qui constitue à elle seule environ le tiers du poids de

L'extrait du vin, est partiellement entraîné par la vapeur d'eau à 100°, et l'importance de cette perte est variable suivant la nature du vin. M. Laborde a montré que la proportion de glycérine ainsi volatilisée varie de 5 à 35 p. 100, la perte étant indépendante de la richesse absolue des vins en glycérine. En outre, la matière colorante s'altère profondément pendant la dessiccation et devient totalement insoluble dans l'eau alcoolisée. Certains principes fixes, tels que l'acide tartrique et le sucre, disparaissent également, au moins en partie.

La méthode de l'extrait à 100° comporte donc, en résumé, de nombreuses causes d'erreur et conduit fréquemment à des écarts notables entre les résultats obtenus par deux chimistes différents.

Le dosage de l'extrait sec dans le vide a été imaginé par M. Magnier de la Source; il consiste à évaporer un faible volume de vin dans le vide partiel en présence de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique anhydre. Les résultats, toujours fixes et comparables entre eux, ne sont pas, d'après l'auteur, entachés d'une erreur supérieure à 0 gr. 5 par litre; ils permettent, en outre, de séparer, sans aucune altération, la totalité des principes extractifs qui existent dans le vin. M. Magnier a montré plus tard qu'on peut arriver au même but en supprimant l'emploi du vide, et en opérant simplement l'évaporation du vin sous une cloche de verre, en présence de l'acide sulfurique concentré. Le dosage ainsi pratiqué demande, il est vrai, un temps plus long; il faut, suivant la saison, de 5 à 8 jours pour obtenir une dessiccation parfaite; mais l'opération n'exige qu'un matériel des plus restreints, et plusieurs dosages peuvent être conduits simultanément sous la même cloche, à condition que la surface desséchante de l'acide sulfurique soit aussi large que possible.

Nous sommes donc, avec la dessiccation à froid, et en recourant ou non au vide, en possession d'une méthode simple de dosage de l'extrait sec, donnant avec précision le poids des éléments fixes, sans aucune crainte d'altération pendant le chauffage. Le seul inconvénient de ce procédé réside dans la durée de l'opération, qui exige plusieurs jours et qui, pour cette raison, ne saurait être adoptée par le commerce ni par la plupart des praticiens. Aussi nous a-t-il semblé intéressant de rechercher un procédé capable de donner, en un temps beaucoup moins long, des résultats comparables à ceux de la méthode précédemment décrite. Partant de ce principe que la glycérine ne subit qu'un entraînement insensible lorsqu'on dessèche le vin à basse tempé-

rature (50° environ), nous avons pensé à adopter une méthode mixte, consistant à évaporer la presque totalité du vin à cette température de 50° et à achever la dessiccation sous une cloche et à froid, en présence de l'acide sulfurique concentré.

Après divers tâtonnements, nous avons adopté le dispositif suivant : on se sert de vases à extrait en verre, mesurant 55 millim. de diamètre et 22 millim. de hauteur ; on y introduit avec une pipette 20cc. de vin, exactement mesurés ; le vase est ensuite placé sur l'un des trous du bain-marie préalablement chauffé ; la température du liquide à évaporer ne doit, à aucun moment, dépasser 55° ; on s'en assure en disposant sur le bain-marie un petit vase semblable, contenant de l'eau dans laquelle plonge le réservoir d'un thermomètre, dont les indications permettent de régler le chauffage du bain-marie. Il faut environ deux heures et demie pour obtenir, dans ces conditions, l'évaporation à peu près complète du vin ; vers la fin de l'opération, on incline les vases en divers sens, de façon à étaler l'extrait sirupeux en une nappe bien homogène ; on retire du feu avant la dessiccation complète, alors que l'extrait contient encore 0gr.3 à 0gr.5 d'eau ; on essuie le vase, et on le porte sous la cloche à dessécher, en présence de l'acide sulfurique concentré. L'appareil dont nous nous servons permet de sécher complètement, en 24 heures, quatre vases semblables, et une pesée faite au bout de ce temps donne avec exactitude le poids de l'extrait. Des essais répétés nous ont montré, en effet, qu'un séjour plus prolongé sous la cloche ne fait pas perdre aux vases plus de 2 à 3 milligr., correspondant à 0gr.10 ou 0gr.15 d'extrait par litre.

On jugera de la précision des résultats obtenus en examinant les chiffres ci-dessous, qui donnent les extraits d'un certain nombre de vins, déterminés, d'une part, par dessiccation à froid, et de l'autre par la méthode que nous proposons.

	Extrait obtenu à froid, en présence de SO ⁴ H ²	Extrait obtenu à 50°-55° et terminé à froid en présence de SO ⁴ H ²	Différence
1. Vin rouge . .	27,20	27,25	0,05
2. » . .	23,80	24,40	0,60
3. » . .	26,00	26,10	0,10
4. » . .	19,20	18,75	0,45
5. » . .	27,20	27,25	0,05
6. » . .	22,40	22,95	0,55
7. » . .	23,20	23,15	0,05
8. » . .	23,60	24,05	0,45
9. » . .	26,40	26,45	0,05
10. Vin gris . .	21,40	21,10	0,30
11. Vin blanc . .	19,20	18,95	0,25
12. » . .	25,60	25,70	0,10

Les chiffres obtenus par les deux méthodes sont, on le voit, sensiblement identiques dans la plupart des cas, et l'écart le plus élevé a été de 0gr.60 d'extrait par litre. On peut donc dire que cette méthode conduit aux mêmes résultats que la dessiccation à froid avec ou sans l'aide du vide ; elles nous paraît comporter un certain nombre d'avantages, consistant, en premier lieu, en ce qu'on opère sur un volume de vin relativement élevé (20 cc.), de sorte qu'une erreur de 1 à 2 milligr. dans la pesée affecte très faiblement le résultat final. De plus, le dosage peut être entièrement terminé en moins d'un jour et demi, c'est-à-dire qu'il ne demande pas beaucoup plus de temps que l'ancien procédé à 100°. Enfin, on est certain de réaliser l'extrait sec sans aucune perte de glycérine et sans altération de la matière colorante ou des autres principes du vin ; le résidu conserve intégralement sa couleur rouge et reste aisément soluble dans l'eau alcoolisée. Le dosage ainsi pratiqué donne donc rapidement et avec certitude la richesse d'un vin en principes fixes, ceux-ci conservant dans l'extrait la constitution même qu'ils possédaient dans le vin.

**Les réactifs cupriques et le dosage des sucres ;
réactif cupro-lactique ;**

PAR M. C. CARREZ.

Dans les différentes formules qui ont été publiées pour la préparation de la liqueur de Fehling, il n'y a que le sulfate de cuivre qui soit resté à peu près fixe. Il n'a guère subi d'autres variations que celles résultant de la rectification des poids moléculaires du sulfate de cuivre et du glucose, sauf dans la formule donnée par Bonnans. Celui-ci a forcé la quantité de sulfate de cuivre et l'a portée à 35 gr., parce que ce sel soi-disant pur renfermerait environ 1 p. 100 de matières étrangères (1).

Tous les chimistes qui ont étudié d'un peu près le réactif cupro-tartrique y ont apporté des modifications dans la nature et les quantités tant du tartrate que de l'alcali, avec l'intention d'obtenir un réactif plus stable et sans se préoccuper autrement de l'influence que ces modifications pouvaient exercer sur le dosage des sucres réducteurs. C'est ainsi que la liqueur de Fehling, formule de Méhu, contenant 70 gr. de soude par litre, est considérée par Bonnans (2) comme sensiblement voisine de la sienne, qui en renferme 120 gr.

(1) *Thèse de médecine*, 1895, Bordeaux, n° 61, p. 25.

(2) *Ibid*, p. 36 (note).

Tant qu'on s'est borné à se servir de la liqueur de Fehling en déterminant la précipitation du cuivre à l'état d'oxyde cuivreux par les sucres réducteurs, il ne semble pas que le terme de l'opération, du reste assez peu précis, ait subi de sensibles changements du fait que le réactif était plus ou moins alcalin ou plus ou moins riche en tartrate. Mais si l'on empêche la précipitation de l'oxyde cuivreux par la méthode de Causse (1) au ferrocyanure de potassium, en suivant la technique de Bonnans (2), les résultats varient avec l'alcalinité du réactif. C'est l'une des raisons pour lesquelles certains chimistes trouvent erroné le facteur 0,82 donné par Bonnans (3).

M. Baudry (4) a récemment indiqué comme facteur 0,754.

J'ai depuis longtemps adopté 0,76, après avoir vérifié le réactif de Bonnans par une solution de glucose pur anhydre à 5 p. 1.000.

L'étude d'un réactif cuprique dans lequel l'acide tartrique est remplacé par l'acide lactique m'a fourni les raisons de ces divergences.

RÉACTIFS CUPRIQUES. — On sait que les tartrates alcalins ne sont pas les seules combinaisons organiques susceptibles d'empêcher la précipitation de l'oxyde cuprique, aussi bien à chaud qu'à froid, par les alcalis. Cette propriété paraît appartenir à tous les acides-alcools et aussi aux alcools polyatomiques, ce qui semblerait indiquer que, dans les acides, cette propriété doit être attribuée au groupe alcool et tendrait à faire donner aux cuprotartrates alcalins une constitution analogue à celle des émétiques.

L'expérience suivante semble toutefois en contradiction avec cette hypothèse : si l'on traite la solution bleu-violet de cuprolactate de soude par 4 à 5 fois son volume d'alcool à 95°, on obtient un liquide limpide, qui, additionné de son volume d'éther, se sépare en deux couches : une liqueur éthéro-alcoolique, incolore, qui retient la soude, et, au-dessous, une solution qui a repris la couleur bleue du lactate de cuivre ; il ne semble donc pas y avoir combinaison entre la soude et le lactate de cuivre.

Quoi qu'il en soit de la constitution des réactifs cupriques, j'ai essayé d'utiliser, pour leur préparation, les acides et les alcools suivants :

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1889, t. XIX, p. 471.

(2) *Thèse de médecine*, p. 37.

(3) *Ibid.*, p. 45.

(4) *Union pharmaceutique*, 1908, p. 492.

Acide glycolique.	15 gr. 40	} pour 3 gr. 465 de sulfate de cuivre.
— glycérique.	10 gr. 60	
— lactique.	48 gr. 00	
— malique	26 gr. 80	
— citrique.	42 gr. 00	
Glycol	6 gr. 20	
Glycérine	6 gr. 10	
Erythrite	6 gr. 10	
Mannite	6 gr. 00	

Les acides furent d'abord neutralisés par la soude, puis chaque mélange avec le sel de cuivre fut additionné de 12 gr. de soude caustique (30 cc. de lessive des savonniers) et amené au volume de 200 cc. avec de l'eau distillée. 20 cc. de chaque liqueur devaient ainsi correspondre à 10 cc. de liqueur de Fehling.

Des expériences, que je rapporterai plus loin, m'avaient montré que, pour 34 gr. 65 de sulfate de cuivre, il fallait introduire dans le réactif au moins 150 gr. d'acide lactique. Pour plus de sûreté, j'ai pris une quantité un peu plus élevée et représentant 2 molécules-gr. d'acide, soit 180 gr. Pour les autres substances, les quantités en ont été calculées de manière à mettre en présence de 34 gr. 65 de sulfate de cuivre un poids d'acide-alcool ou d'alcool polyatomique représentant 2 valences alcool.

La préparation du *citro-cuprate* fut abandonnée dès le début, en raison de la quantité élevée d'acide, puis de soude nécessaire pour neutraliser, ce qui ne permettait pas de rester dans les limites de 200 cc.

Le *glycéro-cuprate*, l'*érythro-cuprate* et le *mannito-cuprate*, 24 heures après leur préparation, avaient déjà laissé déposer de l'oxyde cuivreux ; un mois plus tard, le dépôt était très abondant, sauf dans le *mannito-cuprate*, qui n'avait plus guère changé.

Les autres liqueurs restèrent tout d'abord limpides. Au bout d'un mois, léger dépôt vert pâle dans le *glycol-cuprate* et léger dépôt rouge dans le *glycolo-cuprate* et même dans le *glycérino-cuprate*.

Seuls les *réactifs lactique* et *malique* étaient exempts de tout dépôt.

Il est possible qu'en augmentant les quantités d'acide ou d'alcool, on arriverait à obtenir des réactifs stables avec les autres substances. Il est encore probable qu'en préparant ces réactifs à deux liqueurs séparées, tous pourraient être utilisés pour le dosage des sucres réducteurs. Mais je n'ai pas cru devoir en poursuivre davantage l'examen, en raison de leur prix géné-

ralement élevé, inconvéniént que ne présente plus aujourd'hui l'acide lactique.

RÉACTIF CUPRO-LACTIQUE. — C'est à l'examen spécial du réactif cupro-lactique que je me suis particulièrement attaché. Il avait été, du reste, le point de départ de cette étude.

J'ai d'abord cherché à déterminer la quantité minima d'acide lactique qu'il était nécessaire d'introduire dans la composition du réactif, pour que la chaleur fût sans action sur lui. J'ai utilisé, pour cela, les trois solutions suivantes :

1^o Solution de lactate de soude :

- Acide lactique pur 75 gr.
- Lessive des savonniers q. s. pour neutraliser
(environ 110 gr.)
- Eau distillée. q. s. p. 500 cc.

2^o Solution de sulfate de cuivre :

- Sulfate de cuivre cristallisé pur 34 gr. 65
- Eau distillée. q. s. p. 200 cc.

3^o Lessive des savonniers, D = 1,332 (renfermant 400 gr. de soude caustique par litre).

Dans une série de ballons de 100 cc., j'ai mélangé 10, 20, 30, 40, 50 cc. de solution de lactate de soude avec 10 cc. de solution de sulfate de cuivre et 10 ou 20 cc. de lessive des savonniers, puis chaque mélange a été porté au volume de 100 cc. Les liqueurs obtenues contenaient respectivement 15, 30, 45, 60, 75 p. 1.000 d'acide lactique et toujours 17gr. 325 p. 1.000 de sulfate de cuivre ; elles ont été successivement portées à l'ébullition. Voici, en un tableau, les résultats observés :

Lactate de soude	Sulfate de cuivre	Lessive de soude	Eau	Ac. lactique p. 1000	Aspect du mélange	
					à froid	à chaud
10cc.	10cc.	10cc.	q. s. p. 100 cc.	15	Précipité bleu.	Précipité bleu et noir.
»	»	20cc.	»	»	id.	id.
20cc.	»	10cc.	»	30	Limpide.	id.
»	»	20cc.	»	»	id.	Précipité noir.
30cc.	»	10cc.	»	45	id.	Précipité noir plus difficile.
»	»	20cc.	»	»	id.	id.
40cc.	»	10cc.	»	60	id.	id.
»	»	20cc.	»	»	id.	Précipité faible.
50cc.	»	10cc.	»	75	id.	Pas de précipité
»	»	20cc.	»	»	id.	id.

Il résulte de ces essais que 75 gr. d'acide lactique suffisent pour empêcher la précipitation de 17 gr. 325 de sulfate de cuivre par la soude à chaud, soit 150 gr. d'acide lactique pour 34 gr. 65 de sulfate de cuivre. Pour plus de sûreté, ainsi que je l'ai déjà dit, je me suis arrêté au chiffre de 180 gr. d'acide lactique.

Mettant alors à profit la solubilité relativement élevée du lactate de cuivre, j'ai pu préparer un réactif cupro-lactique chimiquement neutre, avec lequel il m'a été possible d'étudier l'influence de la quantité d'alcali dans le dosage des sucres par la méthode de Bonnans ; cette étude avec les cupro-tartrates eût été fort peu commode, en raison de l'insolubilité du tartrate de cuivre.

Le réactif *cupro-lactique* employé se prépare ainsi qu'il suit :

Acide lactique pur (D = 1,21) . . .	180 gr.
Eau distillée	environ 200 cc.
Lessive des savonniers (D = 1,332). . .	200 cc.

Faire bouillir pendant quelques minutes, pour décomposer l'acide lactyllactique et neutraliser exactement par quantité suffisante de lessive des savonniers (ou d'acide lactique); à la solution (1) refroidie, ajouter une solution également froide de :

Sulfate de cuivre cristallisé pur. . .	34 gr. 65 (2).
Eau distillée	environ 250 cc.

et compléter finalement le volume de 1.000 cc. avec l'eau distillée.

On obtient ainsi une belle liqueur bleue, dans laquelle l'addition de soude ne détermine aucun précipité, mais fait simplement virer la couleur du bleu au bleu-violet.

Ce réactif, d'une conservation indéfinie, présente l'avantage de ne nécessiter, pour son emploi, l'adjonction d'aucune liqueur spéciale, mais seulement d'une solution de soude d'un usage courant dans les laboratoires :

Lessive des savonniers . . .	300 cc. (ou 400 gr.)
Eau.	q. s. p. 1.000 cc.

Il m'a permis, d'autre part, d'établir facilement l'influence de l'alcalinité des liqueurs cupriques dans le dosage du glucose par la méthode de Bonnans.

(1) On peut aussi préparer cette solution en dissolvant dans 300 à 400 gr. d'eau distillée 225 gr. de lactate de soude, qui est un produit commercial.

(2) Ou 35 gr, si l'on veut tenir compte de l'observation de Bonnans.

FACTEUR DE BONNANS. — Je m'étais tout d'abord proposé, en faisant varier l'alcalinité du réactif, de déterminer les conditions à remplir (richesse en soude et degré de dilution du mélange) pour obtenir toujours la même réaction finale : coloration brun-bleuté avec précipité ou coloration marron sans précipité. Cette dernière me tenta par sa stabilité plus grande, mais, en fin de compte, la coloration brun-bleuté, en survenant plus brusquement, indique d'une façon plus précise la fin de l'opération.

En suivant le plus fidèlement possible la technique de Bonnans, j'ai pu constater : 1^o que, pour obtenir la coloration marron, le mélange final doit renfermer à peine le tiers de son volume de soude à 80 gr. p. 1 000 cc. (lessive des savonniers étendue au 1/3 en volume), titre de la solution alcaline dont je faisais usage ; 2^o que plus on dilue le mélange, tout en gardant la même quantité absolue de soude, moins il faut de liqueur sucrée, ce qui est d'accord avec les résultats obtenus par Bonnans dans le dosage comparé des solutions de glucose à 5 et à 1,25 p. 1.000 ; 3^o que plus le mélange renferme d'alcali, plus il faut, au contraire, de solution sucrée pour amener la réaction finale.

Voici quelques résultats d'expériences qui mettent ces faits en évidence :

Réactif cupro-lactique	40cc.	40cc.	40cc.	40cc.
Soude à 80 p. 1000	15cc.	15cc.	15cc.	15cc.
Cyanure jaune à 5 p. 100.....	5cc.	5cc.	5cc.	5cc.
Eau distillée.....	0	10cc.	20cc.	30cc.
Solution de glucose à 5 p. 1000 ..	7,9	7,9	7,85	7,8
Réaction finale	{ Brun bleuté	Orangé brun	Orangé brun	Orangé brun
Réactif cupro-lactique	40cc.	40cc.	40cc.	40cc.
Soude à 80 p. 1000	40cc.	45cc.	20cc.	25cc.
Cyanure jaune à 5 p. 100.....	5cc.	5cc.	5cc.	5cc.
Solution de glucose à 5 p. 1000..	7,6	7,9	8,2	8,7

L'influence de l'alcalinité du réactif est donc bien nette, et elle n'est pas négligeable, mais si elle explique le désaccord qui existe, au sujet du facteur de Bonnans, entre les chimistes utilisant des réactifs d'alcalinité différente, elle ne donne nullement la raison des écarts constatés entre ceux qui se servent d'un réactif identique, préparé *exactement* selon la formule de Bonnans.

D'où proviennent alors ces écarts ? Tout simplement de la plus

ou moins grande rapidité avec laquelle l'opération est conduite. Le facteur est, en effet, fonction de la durée de la manipulation, ainsi qu'il est facile de le constater en rétablissant l'ébullition pendant un temps plus long (5 à 6 secondes au lieu de 2 à 3 secondes) entre chaque affusion de liqueur sucrée. Il varie en sens inverse du temps : une opération vivement menée peut donner le facteur 0,82, indiqué par Bonnans, et même un facteur encore plus élevé, alors que, si l'on met seulement 3 à 4 minutes de plus pour effectuer le dosage, le facteur peut tomber à 0,73 — 0,75.

Il ne faut donc accepter le facteur de Bonnans que sous réserves. Chacun doit, à l'aide d'une solution de glucose pur à 5 p. 1.000, déterminer son facteur personnel (qui est fonction du temps opératoire) et s'habituer à opérer toujours la réduction *dans le même laps de temps*, quelle que soit la richesse de la solution glucosée. Ce n'est qu'à ces conditions qu'on arrivera à un dosage exact.

Pour les autres sucres, il convient de faire la même détermination à l'aide de solutions titrées équivalentes (1), en pouvoir réducteur, à la solution de glucose à 5 p. 1.000, car le facteur, pour un même temps opératoire, n'est pas identique pour tous les sucres. Bonnans n'est arrivé au même facteur, pour le glucose et le lactose, qu'en opérant avec des vitesses différentes.

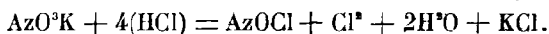
Remarques sur le dosage de petites quantités de nitrates,

Par M. L. FARCY.

Dans un travail antérieur (2), nous avons montré que la présence des chlorures, des bromures et des iodures constitue une cause d'erreur dans l'évaluation des nitrates par la méthode de MM. Granval et Lajoux.

Il nous a paru intéressant de rechercher si les autres méthodes préconisées pour le dosage de faibles quantités de nitrates sont également influencées par la présence de sels halogénés.

M. Koninck (3) a montré qu'en chauffant une solution concentrée de nitrate de potasse avec HCl en excès, la solution brunit, puis se décolore peu à peu en donnant un dégagement de chlore accompagné de chlorure d'azotyle d'après l'équation (4) :



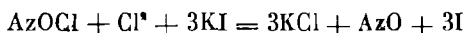
(1) V. DENIGÈS : *Précis de chimie analytique*, 3^e édition, p. 534.

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

(3) *Zeit. f. angew. Chem.*, 15 août 1890.

(4) *Chem. Soc.*, t. 27, p. 630 et t. 47, p. 96.

En s'appuyant sur cette réaction, MM. Mac Gowan et Frerichs ont imaginé, chacun de son côté, une méthode de dosage des nitrates. M. Mac Gowan (1) recueille les gaz dégagés dans une solution d'iodure de potassium au 1/4, dont une partie de l'iode est ainsi mise en liberté d'après la réaction



Il dose cet iode par l'hyposulfite de soude. Afin d'éviter que le bioxyde d'azote formé passe, sous l'influence de l'oxygène de l'air, à l'état d'oxyde supérieur, capable de décomposer une nouvelle quantité d'iodure, l'appareil dans lequel il opère (complètement en verre à cause du chlore qui se dégage) est traversé par un courant de gaz carbonique.

Aucune erreur ne se produit dans cette méthode ; tout au plus peut-on observer un léger entraînement d' $\text{AzO}^{\cdot}\text{H}$ non transformé, qui, d'ailleurs, déplace la même quantité d'iode que le chlorure d'azotyle ; mais l'application en est très laborieuse.

M. Frerichs (2) supprime cette difficulté d'application en remplaçant le dosage des gaz dégagés par celui du résidu de l'opération (c'est-à-dire du chlorure de potassium formé) au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent.

Pour appliquer cette méthode aux eaux, il évapore à siccité, dans une capsule, l'eau additionnée d'un excès d' HCl , puis il dose les chlorures du résidu et en retranche la quantité correspondant aux chlorures préexistants et aux carbonates alcalino-terreux, ces derniers ayant en effet été transformés en chlorures.

M. Muller (3) a repris l'étude de ce procédé et constaté que les résultats qu'il fournit sont un peu trop élevés (1,08 au lieu de 1,0) surtout si la proportion des nitrates est faible par rapport à celle des chlorures.

Néanmoins, MM. Utz (4) et Draws (5) ont admis que la méthode est suffisamment précise pour les déterminations courantes.

En répétant les mêmes expériences, nous avons obtenu les résultats suivants :

(1) *Chem. Soc.*, t. 59, p. 530.

(2) *Chem. Zeit. Rép.*, 1903, t. 27, p. 69.

(3) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1903, t. 16, p. 746.

(4) *Chem. Zeit.*, 1905, t. 29, p. 117.

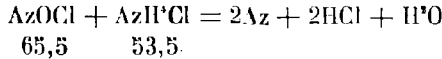
(5) *Chem. Zeit.*, 1906, t. 30, p. 530.

Milligrammes de nitrate	chlorures	Nitrate trouvé	Nitrate existant	Rapport
3,3	40	3,5	3,3	1,05
6,6	20	6,95	6,6	1,05
50	50	52	50	1,04
100	50	104	100	1,04
100	50	103	100	1,03
100	100	108	100	1,08
100	200	105	100	1,05
200	200	211	200	1,055

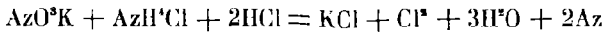
Comme on le voit par les chiffres ci-dessus, le rapport de la quantité de nitrate trouvée à la quantité calculée oscille autour de 1,05, soit une erreur de 4 à 5 p. 100 dans la moyenne des cas.

Les deux méthodes que nous venons de rappeler présentent donc un avantage réel au point de vue de l'exactitude sur celle de MM. Granval et Lajoux (1) lorsque le nitrate à doser se trouve en présence de chlorures. Malheureusement, si la liqueur renferme en même temps des sels ammoniacaux, les résultats fournis deviennent erronés.

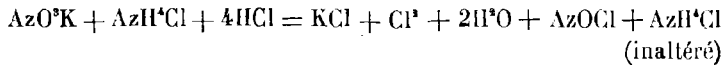
En effet, lorsqu'on évapore un mélange de nitrate de potasse et de chlorure d'ammonium en présence d'un excès d'HCl, le AzOCl formé se porte sur AzH⁺Cl et donne :



de sorte que la réaction globale s'écrit :



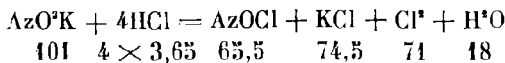
au lieu de :



On peut donc prévoir que la quantité de nitrate trouvée ainsi sera inférieure à celle existant réellement. Cette perte correspond :

- a) Pour le procédé Mac Gowan, à une disparition de AzOCl
- b) — Frerichs — AzH⁺Cl

Si nous nous reportons à l'équation de décomposition :



(1) L'erreur de cette méthode croît, en effet, avec la quantité de chlorure et atteint près de 50 p. 100 pour une teneur de 500 mgr. de NaCl par litre (PERRIER et FANCY, *loco citato*).

on voit que 100 milligr. de nitrate dégagent $\frac{65,5 \times 100}{101} = 65$ milligr. 2 de AzOCl et que, d'autre part, ces 65 milligr. 2 de chlorure d'azotyle décomposent $\frac{53,5 \times 65,2}{65,5} = 52$ milligr. 4 de AzH'Cl. Inversement, 50 milligr. de AzH'Cl produiront une perte de $\frac{65,2 \times 50}{52,4} = 62$ milligr. 2 de AzOCl.

Montrons par quelques chiffres que les pertes en AzOCl et AzH'Cl sont bien celles que la théorie permettait de prévoir.

I. — *Procédé Mac Gowan.*

Milligrammes		AzOCl		Perte en NaCl	
AzO ³ K	AzH'Cl	Dégagé	Théorique	Trouvé	Calculé
50	25	1,2	32,6	31,4	31,1
100	50	0,4	65,2	64,8	62,2
200	50	67,1	130,4	63,3	62,2
200	100	4,8	130,4	128,6	124,4

Ces nombres ont été déterminés comme suit :

On titre par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté ; sachant la correspondance entre I et AzOCl, on déduit le AzOCl ayant agi, et, par différence avec la quantité théorique susceptible d'être dégagée par AzO³K, on a la perte en AzOCl.

II. — *Procédé Frerichs.*

Milligrammes		Chlorures évalués		Perte en AzH'Cl	
AzO ³ K	AzH'Cl	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
50	50	76,7	51,1	26,2	25,6
50	100	126,7	100,9	26,2	25,8
100	50	103,5	50,1	50	53,4
100	100	153,5	101,7	52,4	51,8
100	200	253,5	203,4	52,4	52,1
200	100	207	106,98	100	100,02

(intégral)

Nous avons donc trouvé (aux erreurs d'expérience près) les quantités que la théorie nous permettait de prévoir.

Le chlorure d'ammonium, comme d'ailleurs les autres sels ammoniacaux, exerce donc une influence nuisible sur le dosage des nitrates par la méthode de M. Mac Gowan reposant sur l'évaluation de AzOCl.

Au contraire, dans la méthode de M. Frerichs, l'évaluation des

nitrate étant basée sur le dosage des chlorures, seuls les sels ammoniacaux d'acides susceptibles de décomposer les chlorures (acide sulfurique, par exemple) exerceront une action perturbatrice, ainsi que nos expériences l'ont montré.

En résumé : 1° La méthode de dosage des nitrates de M. Frerichs n'est susceptible d'aucune rigueur en présence des chlorures et des sels ammoniacaux ;

2° Celle de M. Mac Gowan donne de bons résultats en présence des chlorures, mais est tout à fait défectueuse lorsque la liqueur renferme des sels ammoniacaux ;

3° Si l'on se reporte aux notes que nous avons publiées précédemment, c'est encore à la méthode de MM. Granval et Lajoux, en opérant ainsi que nous l'avons indiqué, qu'il faut donner la préférence pour le dosage de petites quantités de nitrates en présence des chlorures et des sels ammoniacaux.

(Travail exécuté au Laboratoire municipal de Rennes.)

Nouvelle technique pour le dosage des sucres à l'aide du réactif de Bonnans,

PAR M. P. MAILLARD,

Préparateur à la Faculté libre de médecine et de pharmacie de Lille (1).

De toutes les méthodes de dosage des sucres réducteurs, la méthode de Causse-Bonnans, à l'aide des solutions cupro-alcalines ferrocyanurées, est certainement celle qui séduit le plus, à cause de la sûreté avec laquelle on saisit la fin de la réaction (avantage incontestable sur l'emploi de la liqueur de Fehling).

Toutefois cette méthode n'est pas à l'abri de la critique, et son application, telle que l'a décrite M. Bonnans, est assez difficile à réaliser.

A la suite de nombreux essais, nous avons imaginé un nouveau mode opératoire, capable de donner satisfaction, même à ceux qui n'ont què rarement l'occasion de faire un dosage de sucre.

Pour plus de clarté dans notre exposé, nous rappellerons d'abord la technique de Bonnans, que nous ferons suivre des observations dont elle a été l'objet et de celles que nos expériences nous ont suggérées.

TECHNIQUE DE BONNANS. — Introduire, dans un ballon à col court, de 105 cc. de capacité et fixé à un manche, 10 cc. de

(1) Travail exécuté au laboratoire de M. C. Carrez, professeur à la Faculté libre de Lille.

liqueur cuivrique et 10 cc. de liqueur tartrique alcaline (1) ; y ajouter 5 cc. d'une solution de ferrocyanure de potassium au vingtième (50 gr. par litre) ; porter à l'ébullition et verser, à l'aide d'une burette de Gay-Lussac, la liqueur réductrice (solution de glucose à 5 p. 1.000), par 4 ou 5 gouttes à la fois, en rétablissant l'ébullition 2 ou 3 secondes après chaque addition et en portant le ballon, non dans la flamme même, mais au-dessus de cette flamme, afin d'éviter les projections du liquide hors du vase.

On observe alors les faits suivants :

1° Peu à peu le réactif se décolore ; sa teinte bleue va en s'affaiblissant, chaque goutte de la liqueur sucrée déterminant, au point de contact des deux liquides, un précipité d'oxyde cuivreux qui se redissout dès sa formation ; ce dernier phénomène chimique n'est d'ailleurs pas perceptible ;

2° La couleur bleue s'affaiblit de plus en plus pour faire place à une jolie couleur vert-nickel ;

3° Cette coloration disparaît elle-même à son tour, à la suite d'affusions de liqueur réductrice, pour être remplacée par une coloration franchement jaune ;

4° Enfin, par l'affusion d'une seule goutte de solution sucrée, il se forme brusquement une coloration brune assez intense, s'accompagnant aussitôt d'un trouble gris-verdâtre, qui marque d'une façon *extrêmement nette*, la fin de la réaction.

A ce moment, on aura employé 8 cc.2 de la solution de glucose à 5 gr. p. 1.000.

A l'aide de quelques observations, M. Bonnans a cherché à prouver que le chiffre de 8 cc.2, auquel il s'est arrêté, est vraiment le terme immuable auquel tous les expérimentateurs doivent aboutir. Il n'en est pas ainsi.

M. Carrez a fait remarquer (2) que le facteur de Bonnans, loin d'être fixe, est essentiellement variable avec la durée de la manipulation et que, pour arriver à un dosage exact, on doit s'habituer à opérer toujours la réduction dans le même laps de temps, quelle que soit la richesse de la solution glucosée.

Cette condition n'est pas facile à réaliser dans la pratique ; c'est pourquoi nous avons cherché et mis au point un nouveau manuel opératoire, qui est presque indépendant de l'opérateur et qui élimine le plus possible les causes d'erreur pouvant faire varier les résultats.

Ces causes d'erreur peuvent se ramener à quatre :

(1) Pour les formules de ces liqueurs, voir Deniges : *Précis de chimie analytique*, 3^e édition, p. 528.

(2) Voir ci-dessus, p. 332.

1° L'alcalinité plus ou moins grande du réactif cuprotartrique ;

2° La quantité de ferrocyanure ;

3° La durée du dosage ;

4° L'ébullition plus ou moins vive.

L'influence de l'alcalinité plus ou moins grande du réactif cuprotartrique a été démontrée par M. Carrez (1). On peut facilement éviter cette cause d'erreur, en se servant d'un réactif d'alcalinité déterminée. C'est ce que nous avons fait en adoptant exactement la formule de Bonnans.

L'influence perturbatrice d'une variation dans la quantité de ferrocyanure, qui a été mise en lumière par M. Bonnans (2), peut être évitée tout aussi simplement en employant toujours la même dose de ferrocyanure.

La durée du dosage a particulièrement retenu notre attention ; c'est la variation de cette durée qui constitue la principale cause d'erreur. Nos premiers essais confirmèrent la remarque faite par M. Carrez, que le facteur de Bonnans varie en sens inverse du temps opératoire. Un nombre considérable de dosages, effectués en suivant notre technique, nous permirent ensuite de constater que, toutes choses égales d'ailleurs, *pour un même temps opératoire, le facteur était constant* ; puis, d'établir *la relation existant entre la durée du dosage et le facteur à utiliser dans le calcul* ; comme conséquence, nous avons pu dresser un tableau qui sert de base à notre procédé.

Enfin, en ce qui concerne l'ébullition du réactif, il résulte de nos expériences que le pouvoir réducteur des sucres augmente (et par suite le facteur diminue) avec l'intensité de l'ébullition.

De ces observations, on peut conclure que le dosage des sucres par les liqueurs cupro-alcalines ferrocyanurées doit être fait *avec une ébullition identique, avec des liqueurs toujours semblables et dans des temps égaux*.

Pour arriver à ce résultat, voici comment nous opérons :

1° L'ébullition du réactif est toujours amenée en un temps fixe ;

2° Les réactifs sont préparés avec la plus grande attention, en suivant *exactement* la formule de Bonnans ;

3° La troisième condition paraît, sinon impossible, au moins très difficile à réaliser. Nous avons trouvé plus simple, pour tourner la difficulté, de laisser le temps variable et d'employer,

(1) *Loco citato*.

(2) *Thèse de médecine, Bordeaux, 1895, p. 40.*

pour le calcul, au lieu d'un facteur unique, un *facteur différent suivant le temps qu'a duré le dosage*.

L'opération est ainsi rendue très facile et ne demande qu'un peu de surveillance.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon à fond plat et à col court (pour plus de stabilité), d'une capacité de 100 à 150 cc., on introduit :

10 cc. de solution cuivrique,

10 cc. de solution tartrique,

5 cc. de solution de ferrocyanure

et 0 gr. 25 — 0 gr. 30 de pierre ponce finement granulée.

On place le ballon sur une toile métallique, chauffée par un bec Bunsen, de façon que l'ébullition commence après 2 minutes $\frac{1}{4}$ à 2 minutes $\frac{1}{2}$ de chauffage; au bout de 2 minutes $\frac{1}{2}$, le réactif doit être en pleine ébullition, et l'on peut commencer l'addition du liquide réducteur, dont on a rempli une burette de Mohr à robinet.

Lorsque l'ébullition commence à s'annoncer, on amène la pointe effilée de la burette à 1 centim. au plus au-dessus du col du ballon, et, dès que l'ébullition est bien établie, on ouvre le robinet de manière à faire tomber de 2 à 6 cc. de liquide par minute; au moment où la première goutte tombe dans le ballon, on note exactement l'heure, et l'on abandonne l'opération à elle-même; le réactif passe par toutes les teintes énumérées plus haut; lorsqu'il est devenu jaune, on prend le robinet de la burette entre les doigts, pour le fermer rapidement dès qu'une dernière goutte a déterminé la formation du précipité brun; on note alors l'heure exacte, afin de déterminer le temps qu'a duré le dosage, puis on lit sur la burette le volume de liquide écoulé, et l'on n'a plus qu'à faire le calcul.

Remarques. — Pour ne pas compliquer l'exposé de l'opération, nous avons préféré séparer les remarques qui s'y rapportent et qu'il convient de faire pour rendre la méthode précise entre toutes les mains :

1° Il peut paraître difficile d'établir l'ébullition entre 2 minutes $\frac{1}{4}$ et 2 minutes $\frac{1}{2}$; cependant, après deux ou trois essais, on arrive à réaliser, sans tâtonnement, les conditions à remplir pour l'obtenir sûrement à chaque opération. Il est bon, pour cela, de ne pas mettre la toile métallique à plus de 5 centim. du brûleur; il suffit alors d'une flamme très faible et formant sur la toile métallique un disque rouge sombre d'environ 2 centim. de diamètre.

L'ébullition commencée se continue ensuite sans soubresauts,

grâce à la pierre ponce, dont la quantité indiquée est très suffisante ;

2° La *vitesse d'écoulement* importe beaucoup. Lorsqu'on verse moins de 2 cc. par minute, l'opération dure trop longtemps ; il se produit alors une concentration du réactif ; l'ébullition devient par suite plus vive, et, à cause de la faible épaisseur du liquide restant dans le ballon, la réaction finale est plus difficilement saisie.

Si, au contraire, on verse plus de 6 cc. par minute, l'ébullition est très faible, la réduction n'est plus régulière, et l'on obtient des résultats erronés.

Dans les deux cas, il y a lieu de recommencer l'opération. On ne peut, en effet, au cours d'une opération, changer la vitesse d'écoulement sans fausser les dosages.

La vitesse qui convient le mieux est celle qui donne de 3 à 4 cc. par minute. En déterminant au préalable le nombre de gouttes que donne la burette par cc., on arrive assez facilement à régler l'écoulement de manière à obtenir ce résultat. L'ébullition est alors parfaite, et le volume du liquide reste sensiblement constant.

3° Souvent, pour que le robinet d'une burette ne s'égaré pas, on l'y maintient attaché par une *brigue en caoutchouc*. Dans ce cas, il faut serrer suffisamment le robinet, lorsqu'on l'a entr'ouvert, pour que la tension du caoutchouc ne vienne pas modifier sa position, ce qui amènerait un changement regrettable dans la vitesse d'écoulement de la liqueur réductrice ;

4° Il est évident que les liqueurs doivent être parfaitement *limpides*, afin de ne pas obstruer le robinet ;

5° On pourrait craindre qu'en plaçant la *burette très près du ballon*, comme nous l'indiquons, il ne se produise une élévation de la température du liquide à doser, ce qui aurait pour effet de fausser les résultats ; par quelques dosages, dont la durée avait été de 5 minutes, nous avons pu constater, au moyen d'un thermomètre placé dans la burette, que la température ne s'élève pas d'un demi degré, quantité tout à fait négligeable et n'influençant nullement les résultats.

Il importe, d'ailleurs, de mettre la burette à la distance indiquée, pour obtenir un écoulement régulier. Chaque fois que nous l'avons placée à 4 ou 5 centim. du ballon, nous avons eu un écoulement très irrégulier, la vapeur semblant, dans ces conditions, refouler le liquide. Au contraire, lorsqu'on place la burette à un centimètre à peine au-dessus du ballon, une petite quantité de vapeur se condense sur la partie effilée et retombe en entraî-

nant le liquide de la burette. Il n'y a alors dans l'écoulement qu'un ralentissement peu marqué, dû à ce que la pression du liquide diminue dans la burette;

6° Avec des *solutions concentrées*, c'est-à-dire renfermant de 4 à 8 gr. de glucose par litre, la fin de la réaction est très nette, car *une seule goutte* détermine la formation du précipité brun.

Si la vitesse d'écoulement est conforme aux indications de la seconde remarque, on obtient, avec des solutions renfermant au moins 4 gr. de glucose par litre, des résultats qui ne varient pas d'une goutte avec les opérateurs, et il est possible de faire des dosages précis avec des solutions en contenant jusqu'à 8 gr.

Avec des *solutions diluées*, le terme final est une coloration brune plus ou moins intense, *rappelant la couleur du caramel un peu étendu*, coloration qui succède à la teinte jaune. La formation n'en est pas instantanée, et l'on voit très bien d'avance qu'on approche de la fin de la réaction. En général, on a alors une tendance à fermer trop vite le robinet. Il faut, non pas prévoir la fin de la réaction, mais attendre qu'elle se soit produite et ne fermer le robinet que lorsque la coloration foncée s'est généralisée dans la masse du liquide et l'a troublée. Cela a toujours lieu avec les liqueurs contenant jusqu'à 4 gr.50 de glucose par litre. Lorsqu'elles en contiennent moins, il faut attendre, pour fermer le robinet, que le liquide soit bien coloré.

Calcul. — Nous avons établi, avec toute la précision qui nous a été possible, les facteurs correspondant aux différents temps opératoires. On peut, pour obtenir la richesse en glucose de la solution analysée, faire le calcul, comme l'indique M. Denigès (1), en remplaçant le facteur 0,82 par celui qui correspond à la durée du dosage, mais le résultat sera bien plus vite obtenu en divisant les chiffres portés à la troisième colonne du tableau ci-contre par le volume en cc. de liqueur sucrée qui s'est écoulée jusqu'au moment où s'est produite la coloration finale.

Observation. — Dans nos essais, nous avons remarqué que les quantités de liquide à employer ne sont pas tout à fait proportionnelles à la quantité de glucose et que, pour un même temps, il en faut un peu plus en solution diluée qu'en solution concentrée. Par suite, lorsque le volume de liqueur sucrée nécessaire pour obtenir la réaction finale dépasse 12 cc., il faut, avant le calcul, retrancher du chiffre lu sur la burette un dixième de cc. par chaque cc. au-dessus de 12 cc. C'est le volume ainsi rectifié qui sert ensuite pour le calcul.

(1) *Précis de chimie analytique*, 3^e édition, p. 537.

Du reste, lorsque la solution de glucose est très faible, c'est-à-dire inférieure à 1 gr.50 par litre, ce qui est indiqué par un premier essai, nous employons volontiers l'artifice suivant pour nous mettre dans les meilleures conditions opératoires. A la liqueur à titrer nous ajoutons un volume égal d'une solution de glucose pur anhydre à 8 gr. par litre (1); le titre du mélange est ensuite déterminé comme d'ordinaire et sans correction. En déduisant 4 gr. du résultat obtenu et en multipliant par 2 la différence, on a la richesse exacte de la liqueur soumise à l'analyse.

Tableau des facteurs à employer pour le glucose (2) :

Durée de l'opération	Facteur à employer	Chiffre à diviser pour obtenir le glucose par litre
1' » à 1' 10''	0,88	44
1' 10'' à 1' 20''	0,87	43,5
1' 20'' à 1' 30''	0,86	43
1' 30'' à 1' 40''	0,85	42,5
1' 40'' à 1' 50''	0,84	42
1' 50'' à 2' »	0,83	41,5
2' » à 2' 15''	0,82	41
2' 15'' à 2' 30''	0,81	40,5
2' 30'' à 2' 45''	0,80	40
2' 45'' à 3' »	0,79	39,5
3' » à 3' 15''	0,78	39
3' 15'' à 3' 30''	0,77	38,5
3' 30'' à 4' »	0,76	38
4' » à 4' 30''	0,75	37,5
4' 30'' à 5' »	0,74	37
5' » à 5' 30''	0,73	36,5
5' 30'' à 6' »	0,72	36
6' » à 6' 30''	0,71	35,5
6' 30'' à 7' »	0,70	35
7' » à 8' »	0,69	34,5

(A suivre.)

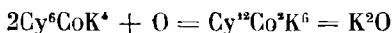
REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau procédé pour le dosage du nickel en présence du cobalt. — M. J. A. SANCHEZ (*Bull. de la Société chimique*, 1909, p. 644). — La méthode proposée par l'auteur repose

(1) Cette solution, additionnée, comme l'a fait M. Bonnans, de 2 gr. d'acide phénique par litre, se conserve très bien.

(2) Ce tableau a été établi à l'aide d'une solution de glucose *pur anhydre* à 5 p. 1000.

sur les faits suivants : si, à une solution concentrée de nickel et de cobalt, convenablement neutralisée, on ajoute progressivement une solution de cyanure de potassium, il se forme un précipité qui disparaît au fur et à mesure de l'addition du réactif. Cette dissolution est due à la formation de cyanures doubles. Si l'on évapore à siccité au contact de l'air, le cyanure *cobaltosopotassique* s'oxyde et passe à l'état cobaltique :



alors que le cyanure double de nickel et de potassium ne subit aucune altération.

En effet, les cobalticyanures jouissent de propriétés toutes particulières, à tel point que le cobalt perd sa fonction électro-négative et arrive à constituer avec le cyanogène un véritable radical acide : *cobalticyanogène*, susceptible de se combiner lui-même aux métaux pour fournir des sels comparables aux ferricyanures.

L'auteur a étudié divers cobalticyanures, notamment celui d'argent, $\text{Cy}^{12}\text{Co}^2\text{Ag}^6$, qui est insoluble dans l'eau et dans les acides dilués.

Le cyanure double de nickel et de potassium donne, dans les mêmes conditions :



On conçoit donc qu'il est possible de séparer quantitativement le nickel du cobalt dans un mélange de cyanures doubles, au moyen d'un sel d'argent soluble. Tel est le principe de la méthode.

Mode opératoire. — Après avoir séparé, suivant les principes ordinaires, les métaux des trois premiers groupes, on précipite ceux du quatrième à l'aide du sulfure d'ammonium ; on précipite ainsi Ni, Co, Mn et Zn ; on traite à chaud le mélange des sulfures par HCl dilué, afin d'éliminer les deux derniers métaux.

Le mélange des sulfures de Ni et Co est traité à chaud par l'eau régale dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution limpide ; on évapore à siccité, et l'on dissout le résidu dans la plus petite quantité possible d'eau chaude ; on ajoute dans cette solution, au moyen d'une burette graduée, la quantité de solution de cyanure de potassium à 10 p. 100 nécessaire pour solubiliser le précipité qui se produit ; on place la capsule au bain de sable, et l'on évapore le liquide à siccité, en ayant soin d'agiter, surtout vers la fin de l'opération, afin d'éviter les projections ; on dissout le résidu sec dans 20 cc. d'eau chaude, et l'on ajoute une solution de nitrate d'argent à 10 p. 100 (1), jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité blanc-jaunâtre (pas bleuâtre ou verdâtre), compact, tombant immédiatement au fond du vase et

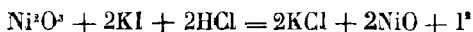
(1) 1 cc. de cette solution de nitrate d'argent correspond à 0 cc. 1 de la solution de cyanure de potassium à 10 p. 100.

laissant un liquide limpide. Il est indispensable qu'il y ait un excès de sel d'argent pour que le précipité se produise, afin que le cobalticyanure de potassium et le cyanure de nickel-potassium se transforment respectivement en cobalticyanure d'argent et en cyanure d'argent.

On chauffe, et l'on agite le précipité avant de le filtrer, puis on le lave à l'eau bouillante par décantation ; les liqueurs contiennent du nitrate de nickel et l'excès de nitrate d'argent employé ; on ajoute une certaine quantité de solution de bromure de potassium à 4 p. 100, afin de précipiter ce dernier sel (1), et, après plusieurs lavages à l'eau bouillante, on traite la liqueur filtrée par KOH, et l'on porte à l'ébullition.

Précipitation du nickel à l'état de sesquioxyde. — On amène à 300 cc., avec de l'eau chaude, le volume de la liqueur obtenue ci-dessus ; on rend alcalin par KOH ; on agite et l'on chauffe. Il se forme des flocons d'hydrate de nickel ; on ajoute de l'eau bromée ; au moment où le liquide cesse de s'obscurcir, la transformation en hydrate de sesquioxyde est achevée ; on fait bouillir pendant 10 à 15 minutes ; on filtre ; on lave à l'eau bouillante ; on peut calciner et peser le précipité, mais l'auteur conseille d'effectuer le dosage volumétrique du nickel.

Dosage volumétrique du nickel. — Ce dosage est basé sur l'action de l'iodure de potassium en présence d'HCl ; Ni²O³ est ramené à l'état de NiO, avec mise en liberté d'iode :



Après avoir lavé à l'eau bouillante le précipité de Ni²O³, on place le filtre et son contenu dans une fiole d'Erlenmeyer de 100 cc. ; on ajoute environ 20 cc. d'eau à 60°-70°, 5 cc. de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 et 5 cc. de SO²H² à 20 p. 100 ; on titre alors avec une solution d'hyposulfite de soude N/100 ; on doit maintenir le liquide à une température ne dépassant pas 60°-70° ; on emploie l'empois d'amidon comme indicateur.

1 cc. de solution d'hyposulfite = 0,000586 de nickel métallique.

Détermination du cobalt. — Pour déterminer le cobalt, on précipite par un alcali fixe, avant de procéder au dosage du nickel, la solution contenant les métaux ; on oxyde avec un excès d'eau bromée ; on fait bouillir et l'on filtre ; on lave le précipité ; on le sèche ; on le calcine et l'on pèse. On a ainsi Ni²O³ + Co²O³. On dissout ce mélange dans HCl, puis on transforme en cyanures comme ci-dessus, afin d'effectuer le dosage du nickel seul.

(1) 1 cc. de cette solution correspond à 1 cc. de la solution d'argent ; on emploie donc quantité égale de ces deux solutions.

Purification de l'acide sulfurique par le froid. —

M. MORANIÉ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 mars 1909). — Le professeur Lunge a breveté un procédé de purification de SO_4H^2 consistant à soumettre à une température de -20 degrés l'acide concentré marquant de 65,5 à 65,8 à l'aréomètre et contenant de 93,5 à 94 p. 100 de monohydrate; il se forme alors des cristaux d'acide monohydraté.

D'après M. Moranié, il n'est pas nécessaire d'opérer avec de l'acide aussi concentré; avec l'acide de densité comprise entre 63 et 64, on peut obtenir la congélation à une température de quelques degrés au-dessous de 0.

M. Moranié a opéré sur de l'acide provenant du grillage des pyrites d'Espagne, lequel contient beaucoup d'impuretés, notamment de l'arsenic; l'acide choisi a été celui qui coule de la tour de Glover, lequel renferme le maximum d'impuretés.

En abandonnant cet acide pendant 24 heures à un froid de -2 à -8 degrés, une partie de l'acide s'est congelée et l'autre est restée liquide; le poids de chacune de ces deux portions était presque le même. La partie cristallisée a été séparée par décantation et essorage à la trompe.

100 gr. de la portion liquide contenaient :

Résidu au rouge	0 gr. 3730
Fer et alumine	0 0825
Arsenic	0 2550
Acide sulfurique monohydraté.	69 4

Additionnée d'eau, cette partie liquide dégagait des vapeurs rutilantes; 100 gr. de ce liquide exigeaient 152 cc. 5 de solution de permanganate de potasse au millième pour se colorer en rose à l'ébullition; l'hydrogène sulfuré donnait un précipité jaune clair très abondant.

Quant à la portion cristallisée, elle contenait :

Résidu au rouge	0 gr. 2320
Fer et alumine	0 0241
Arsenic	0 0275
Acide sulfurique monohydraté.	82 45

Cette portion solide, au contact de l'eau, ne dégagait pas de vapeurs rutilantes; elle contenait néanmoins des traces de produits nitreux caractérisables par la diphenylamine; il fallait 50 cc. de solution de permanganate de potasse au millième pour colorer en rose 100 gr. de cette portion cristallisée; enfin l'hydrogène sulfuré ne donnait qu'un léger précipité jaune.

La congélation permet donc de purifier SO_4H^2 hydraté et de lui enlever une grande partie de l'arsenic qu'il renferme.

Recherche des nitrates en présence des bromures. — M. VILLEDIEU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juillet 1909). — On peut avoir à rechercher une petite quantité de nitrates dans une solution contenant une forte proportion d'un bromure quelconque. Dans ce cas, il est difficile de caractériser AzO^3H par la formation de vapeurs rutilantes à l'aide du cuivre et de SO^3H^2 , attendu que SO^3H^2 , au contact d'un bromure, donne des vapeurs de brome pouvant être confondues avec les vapeurs rutilantes résultant de la réduction de AzO^3H .

On ne peut pas davantage utiliser la réaction qui se produit lorsqu'on met AzO^3H en contact avec le sulfate ferreux en solution sulfurique, réaction se traduisant par la formation de nitroso-disulfonate ferrique, attendu que, dans ce cas encore, la coloration rouge-violacé produite est masquée par la teinte brune du bromure de fer.

M. Villedieu propose un procédé consistant à se débarrasser d'abord du brome à l'aide d'un excès de sous-acétate de plomb liquide, après avoir pris soin de neutraliser la liqueur à essayer, si elle n'est pas neutre; on agite et on laisse déposer le bromure de plomb; on filtre; on porte le filtratum à l'ébullition; on y ajoute du sulfate de soude en quantité suffisante pour précipiter le plomb; on filtre de nouveau; à 1 cc. de filtratum on ajoute 1 cc. de SO^3H^2 , en prenant la précaution de refroidir le mélange; d'autre part, on pulvérise une très petite quantité de sulfate ferreux pur; on l'additionne de SO^3H^2 concentré et pur; à quelques gouttes de cette liqueur ferreuse, placées dans un verre de montre reposant sur un fond blanc, on ajoute une goutte de la liqueur sulfurique précédemment obtenue; si la liqueur primitive contenait un nitrate, on obtient la coloration rose-violacé propre au nitroso-disulfonate ferrique.

Recherche de l'acide benzoïque dans les aliments.

— M^{lle} ANNA JONESCU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juin 1909). — Pour rechercher l'acide benzoïque ou les benzoates dans les aliments, notamment dans le lait et le beurre, le chimiste ne dispose pas de procédés permettant de déterminer facilement de petites quantités de ces antiseptiques, pour la recherche desquels on ne connaît guère de réactions sensibles.

M^{lle} Jonescu fait remarquer qu'une dose de 1 milligr. d'acide benzoïque peut être caractérisée en l'absence d'acide salicylique ou de tout autre composé phénolique susceptible d'être entraîné par la distillation, en utilisant la propriété que possède cet acide de se transformer en acide salicylique au contact de l'eau oxygénée, propriété signalée en 1901 par Edsel A. Ruddiman.

On prend 1 cc. de solution aqueuse d'acide benzoïque au millième, qu'on additionne successivement d'une goutte de solution officinale de perchlorure de fer (poids spécifique = 1,28), diluée

de 9 volumes d'eau, et d'une goutte d'eau oxygénée à 3 p. 100, diluée également de 9 volumes d'eau; le liquide prend une teinte qui est légèrement jaunâtre d'abord et qui devient violette au bout d'une heure environ. On peut hâter la production de la couleur violette en chauffant le tube.

Pour caractériser l'acide benzoïque dans un aliment, il faut commencer par traiter par l'eau la matière alimentaire suspecte (le beurre, par exemple); on distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau l'eau de lavage acidulée par SO^2H^2 ; l'acide benzoïque distille; on recueille une partie du liquide qui passe à la distillation, et on l'agite avec de l'éther, qui dissout l'acide benzoïque, si la matière traitée en contenait; on évapore la liqueur éthérée; on redissout le résidu dans l'eau, et l'on essaie la réaction ci-dessus indiquée.

Cette réaction ne peut être utilisée que si le liquide distillé ne contient pas de saccharine ou de composés phénoliques susceptibles de se colorer par le chlorure ferrique. On peut, par ce procédé, déceler l'acide benzoïque dans un lait ne contenant pas plus de 0 gr. 50 de benzoate de soude par litre; il faut, avant de distiller, ajouter SO^2H^2 , afin de mettre en liberté l'acide benzoïque.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide tungstique dans les minerais pauvres. — MM. H. W. HUTCHIN et F. J. TONKS (*Eng. and min. Journal*, 1909, p. 1141). — Les auteurs passent d'abord en revue les diverses méthodes connues, puis proposent un nouveau procédé plus rapide et plus sûr.

1^o *Méthode à l'eau régale.* — On pèse 5 gr. du minerai finement porphyrisé, qu'on fait bouillir pendant plusieurs heures avec 50 cc. d'HCl pur; on ajoute 10 cc. d' AzO^3H , et l'on chauffe encore pendant une ou deux heures; on dilue, puis on laisse reposer durant une nuit; on filtre, puis on lave; le résidu contenant l'acide tungstique est repris par AzH^3 diluée; on filtre la solution de tungstate d'ammonium, qui est ensuite évaporée dans une capsule de platine; on calcine; on reprend l'anhydride tungstique obtenu par l'acide fluorhydrique, afin de chasser la silice, et finalement l'on pèse.

1^o *Méthode à l'acide fluorhydrique et à l'eau régale.* — On attaque 5 gr. de minerai par l'acide fluorhydrique dans une capsule de platine; le résidu, transvasé dans un flacon d'Erlenmeyer (d'environ 40 cc.), est chauffé en présence de 5 cc. d' AzO^3H ; après dilution, on laisse reposer pendant une nuit; on filtre, et le

résidu, filtré, calciné et pulvérisé, est attaqué comme dans la première méthode.

3° *Méthode par fusion alcaline et précipitation par le nitrate mercureux.* — On pèse 5 gr., qu'on traite comme il est décrit à la deuxième méthode; le résidu est ensuite fondu dans une capsule de nickel, avec de la soude caustique et du peroxyde de sodium; le produit de la fusion est épuisé par l'eau, puis dilué à 250 cc., sur lesquels on prélève 200 cc.; la liqueur alcaline est acidulée par AzO^2H , puis rendue faiblement alcaline par l'ammoniaque et portée à l'ébullition; puis on filtre et on lave. Le filtratum contenant le tungstène est rendu faiblement acide par AzO^2H , puis additionné d'une solution de nitrate mercureux et de quelques gouttes d' AzH^3 diluée; on chauffe et l'on agite; on filtre, puis on lave et l'on calcine; le précipité d'anhydride tungstique est repris par l'acide fluorhydrique en cas de présence de la silice.

Nouvelle méthode. — On pèse 5 gr. ou davantage suivant la teneur présumée du minerai en acide tungstique, et l'on chauffe au bain-marie pendant 30 à 45 minutes, en présence de 20 cc. d'une solution à 25 p. 100 de soude caustique exempte de chlorures; on dilue; on ajoute un peu de peroxyde de sodium; on étend à 250 cc.; on prélève 200 cc., qu'on acidifie d'abord; puis on rend faiblement alcalin par AzH^3 ; on fait bouillir; on filtre, et on lave; on rend le filtratum faiblement acide par AzO^2H dilué, et l'on ajoute un excès de solution de nitrate mercureux, puis quelques gouttes d' AzH^3 diluée; on chauffe; on agite; on filtre, et on lave avec une solution faible de nitrate mercureux, puis on calcine le précipité desséché dans un creuset de porcelaine.

Une bonne pulvérisation est essentielle.

Pour les prises d'essai ne contenant pas plus de 0 gr. 4 d'acide tungstique, l'attaque dans les conditions indiquées est rapide.

La solution de nitrate mercureux est obtenue en chauffant pendant une heure et demie, presque au point d'ébullition, 75 gr. de mercure, 25 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) et 75 cc. d'eau; on dilue à 400 cc., et 20 cc. de la solution ainsi obtenue sont suffisants pour la plupart des essais.

Cette méthode n'est pas applicable en présence de la scheelite (tungstate de chaux).

P. T.

Détermination du nickel dans l'acier. — MM. H. GROSSMANN et WALTHER HEILBORN (*Eng. and min. Journal*, 1909, p. 912). — On dissout dans l'eau régale 0 gr. 5 à 2 gr. d'acier, suivant la teneur en nickel; on évapore au bain-marie jusqu'à environ 10 cc.; on filtre, et l'on ajoute à la solution environ 15 gr. de tartrate double de potassium et de sodium pour chaque gr. d'acier.

En présence de beaucoup de manganèse, on évite l'oxydation par une addition préalable d'un peu de sulfate d'hydrazine.

Dans le cas où, après addition du tartrate, il se forme un précipité cristallin jaune, on ajoute un peu d' AzH^3 jusqu'à redissolution du précipité.

A la solution ayant une forte odeur d' AzH^3 on ajoute un excès de soude caustique.

Dans la plupart des cas, 40 cc. d'une solution à 20 p. 100, sont suffisants. Dans le cas cependant où aucun précipité ne se formerait, on ajouterait un peu plus de soude caustique.

La nickeldicyandiamidine se forme naturellement plus rapidement dans les aciers riches en nickel et dans une solution concentrée.

Dans les analyses d'alliages riches, la filtration peut être effectuée aussitôt que le liquide surnageant s'est éclairci.

Voici un tableau donnant les résultats obtenus avec six types différents d'aciers au nickel de la maison Krupp, comparés avec ceux obtenus par la méthode au cyanure de potassium.

Quantités prises	Ni(C ² H ³ Az ⁴ O) ² trouvé	Nickel p. 100	Ni p. 100 par la méthode au cyanure de potassium
2 gr. 0235	0.1690	1.88	1.88
1 gr. 2784	0.1710	3.01	2.96
0 gr. 9936	0.2155	4.88	4.91
0 gr. 5434	0.1312	5.43	5.45
0 gr. 6612	0.2596	9.56	9.58
4 gr. 5096	0.5938	26.22	26.25

P. T.

Etude analytique du zirconium métallique. — MM. E. WEDEKIND et S. JUDD. LEWIS (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1909, p. 725). — Le zirconium n'a pas encore été obtenu à l'état pur ; les auteurs qui ont étudié ce corps n'ont pas toujours donné des indications analytiques sur le produit qu'ils ont obtenu.

Le zirconium obtenu par Winkler contenait 80,7 p. 100 de Zr ; il était constitué par un mélange d'hydrure ZrH^3 et de bioxyde non réduit. Le produit cristallisé de Troost était un zirconiure d'aluminium $ZrAl^3$. Celui obtenu par Troost et Moissan devait être mélangé de charbon et de carbures. Le zirconium cristallisé de E. Merck contient 37,4 p. 100 d'aluminium, ce qui correspond aussi à la formule $ZrAl^3$. Le zirconium amorphe de Berzelius ne contient que 36 p. 100 de Zr. Enfin, le produit peut également renfermer de l'azote à l'état de nitrate.

Détermination de l'oxygène et du zirconium non combiné. — On

arrive à séparer le Zr métal par l'action des halogènes, qui fournissent des tétrahogénides volatils. Dans cette réaction, le métal combiné à l'azote est aussi transformé et dosé, mais on peut faire la correction d'après le dosage de l'azote. Dans cette réaction, on a, comme résidu, du bioxyde de zirconium, dont on peut calculer l'oxygène. On se sert du chlore pour faire la transformation analytique; il faut opérer avec du gaz chlore absolument exempt d'oxygène et d'autres gaz, en particulier d'oxydes chlorés, d'azote et d'acide carbonique. Ce dernier est décomposé par le zirconium à haute température.

On prépare ce gaz Cl par l'action de HCl concentré sur le permanganate de potasse; on emploie un appareil dont on peut balayer tous les organes par un courant de gaz hydrogène sec et privé d'oxygène, qui est muni d'appareils de sûreté pour éviter les accidents.

Il peut arriver notamment qu'à basse température (40° - 60°), le zirconium joue un rôle catalytique et provoque la combinaison brusque de H et de Cl avec explosion. Pour éviter cette formation, l'appareil doit être refroidi complètement après la dessiccation dans l'hydrogène, avant d'introduire le chlore.

Le chlorure de zirconium formé se sublime dans le tube même où se fait la chloruration; on chauffe la nacelle qui renferme la prise d'essai, pour en priver le résidu aussi complètement que possible. Après refroidissement, on pèse ce résidu, qui est du bioxyde de zirconium; le tétrachlorure sublimé est dissous dans l'eau froide, et la solution est précipitée par un grand excès d'ammoniaque en présence du chlorure d'ammonium; après filtration, lavage et dessiccation, on pèse à l'état de bioxyde de zirconium. Le tétrachlorure sublimé contient souvent un peu d'oxyde entraîné, qu'on récupère en filtrant la solution.

En ce qui concerne la précipitation de l'hydroxyde, il faut remarquer qu'elle n'est complète qu'avec un grand excès d'ammoniaque et en présence d' AzH^+Cl , qui favorise le dépôt d'un précipité volumineux et la filtration.

Dessiccation du zirconium amorphe. — Cette opération se fait dans un courant d'hydrogène; mais, afin d'éviter l'absorption de ce gaz, qui se produit facilement avec un produit colloïdal finement divisé, on opère aussi dans le vide.

Détermination de l'azote. — On attaque par SO_3H^+ concentré, afin de transformer tout l'azote en ammoniaque, état sous lequel on le dose. La grande résistance du métal à SO_3H^+ chaud fait parfois durer l'attaque pendant 2 à 3 jours.

On peut aussi doser l'azote par la méthode Dumas, par oxydation de la substance mélangée avec de l'oxyde de cuivre, dans un courant de CO^+ .

Dosage du carbone. — Le dosage du carbone par combustion dans un courant d'oxygène ne peut se faire à la façon ordinaire.

en raison de la violence extraordinaire de la réaction. On tourne la difficulté en opérant l'oxydation dans une atmosphère fortement raréfiée. On n'admet l'oxygène sur la nacelle qu'avec précaution, et l'on ménage après le tube à combustion un volume assez grand pour contre-balancer les différences des pressions.

Dosage de l'hydrogène. — Ce dosage se fait en même temps que celui du carbone par pesée de l'eau formée et recueillie dans SO^2H^2 .

Voici quelques analyses de zirconium métal de diverses provenances :

	Zr		Zr total	O	Az	C	Mg	Total
	Libre	combiné						
A	83.85	41.70	95.55	4.44	—	—	—	99.69
B	73.70	17.49	91.19	6.17	2.02	0.074	0.28	99.75
C	63.01	25.41	88.42	8.97	1.55	—	—	98.94
D	24.79	53.68	78.47	18.95	beaucoup	—	—	—

A et B se rapportent à un métal compact, préparé par E. de Haën par un procédé de réduction au magnésium ; C et D, à des échantillons préparés d'après les indications de Berzelius et fondus plusieurs fois au four électrique.

E. S.

Détermination du chlorure de magnésium dans l'eau. — M. le Dr P. PFEIFFER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, p. 433). — Au point de vue sanitaire, il importe de pouvoir déterminer exactement la richesse d'une eau en chlorure de magnésium ; ce corps donne à l'eau une saveur spéciale, amère et astringente. Ces propriétés sont données seulement par le chlorure ; les autres sels de magnésie, le carbonate et le bicarbonate, par exemple, sont sans influence ; on peut citer comme type l'eau d'Apollinaris, qui contient presque 150 gr. de magnésie par litre à l'état de bicarbonate et qui a cependant une saveur très appréciée. La teneur en chlorure de magnésium demande donc à être déterminée tout spécialement, et non d'après un groupement hypothétique des éléments isolés dosés par l'analyse ordinaire ; ce procédé est d'ailleurs toujours sujet à caution. L'auteur utilise la propriété que possède le chlorure de magnésium de se décomposer lorsqu'on le chauffe dans son eau de cristallisation à une température modérée et de perdre tout son chlore sous forme d' HCl ; il a constaté que les chlorures de sodium et de calcium sont absolument fixes dans les mêmes conditions ; on fait un dosage des chlorures totaux sur l'eau ; la prise d'essai doit nécessiter 5 à 8 cc. de liq. d'argent N/10. Le même volume

d'eau est neutralisé exactement avec $\text{SO}_4\text{H}^2\text{N}/10$ dans une capsule en porcelaine, en présence du diméthyl-amido-azobenzol comme indicateur ; cette neutralisation est nécessaire pour éviter que CaCO_3 fixe plus tard HCl résultant de la décomposition de MgCl^2 ; on évapore ; on fait passer la totalité de la matière dans une capsule en platine, et l'on termine la dessiccation, mais en ayant soin d'éviter que les bords de la capsule retiennent de l'extrait sec, qui ne doit se trouver que sur le fond ; la capsule est enfoncée de 1/2 cent. dans un bain de sable et chauffée pendant une heure à 400-450°, température qu'on contrôle au pyromètre ; on redissout le résidu pour faire un nouveau dosage de chlorures ; la différence entre les deux titrages correspond à MgCl^2 .

E. S.

Dosage de l'azote total d'après la méthode Mitscherlich. — M. E. MERRE (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1909, p. 631). — Cette méthode permet de doser de très faibles quantités d'azote dans des extraits de sol ; elle est applicable également au dosage de l'azote total dans tous les cas.

Une quantité de solution correspondant à 3-10 milligr. d'azote est placée dans une fiole Kjeldahl de 1 litre avec 3 gr. d'alliage Devardas ; la fiole est munie d'un tube à distillation de Hugerhoff, terminé par un tube coudé. Ce dernier descend dans une seconde fiole Kjeldahl de 500 cc., contenant 100 cc. de SO_4H^2 ($D = 1,6$) ; on introduit dans le premier ballon 50 cc. de lessive sodique concentrée ; on chauffe doucement jusqu'à ce que la réaction, d'abord très vive, s'apaise ; on chauffe plus fort, afin de réduire à 50 cc. ; on laisse revenir dans le premier ballon l'acide sulfurique du second ; on chauffe de nouveau ; on aspire par refroidissement l'eau de condensation ; ce ringage est répété trois fois ; on continue à chauffer le premier ballon jusqu'à ce que le contenu prenne une coloration bleu-verdâtre indiquant que l'attaque est terminée. Le produit fondu obtenu, redissous dans l'eau après refroidissement, est soumis à la distillation avec de la soude, afin de déplacer l'ammoniaque, qu'on recueille dans un acide titré.

Mitscherlich est parvenu à doser ainsi l'azote à 0gr.000012 près. Cette méthode serait plus exacte pour l'azote total que celles de Jodelbauer et de Forster ; elle permet d'opérer sur des solutions plus ou moins étendues. Elle est applicable à l'étude des eaux. Pour se mettre à l'abri des erreurs résultant de la dissolution des alcalis du verre dans les liqueurs titrées lors de la distillation de l'ammoniaque, on utilise des tubes et des vases en quartz.

E. S.

Détermination de l'acidité de l'eau oxygénée. — M. H. ENDEMANN (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1909, p. 673). — L'auteur a remarqué que l'acidité évaluée par titrage en pré-

sence de la phénolphthaléine diffère selon qu'on opère sur une eau récemment fabriquée ou sur une eau oxygénée décomposée; les résultats varient du simple au double. D'après ses observations lorsqu'on ajoute de la soude à du peroxyde d'hydrogène on forme du peroxyde de sodium, qui se décompose en NaOOH et NaOH ; le premier de ces deux corps n'a pas une réaction alcaline à la phénolphthaléine.

Pour avoir des résultats exacts, on alcalinise dans une capsule en platine l'eau oxygénée par un volume connu de lessive de soude titrée; on chauffe jusqu'à cessation de dégagement gazeux; on laisse refroidir et l'on titre par une liqueur chlorhydrique en présence de la phénolphthaléine. E. S.

Dosage de la cocaïne dans la coca. — K. DE JONG (*Pharmaceutical Journal*, 1909, p. 768). — Mélanger 12gr.8 de poudre fine de coca avec 5 cc. d'ammoniaque à 25 p. 100 et épaisser au Soxhlet avec l'éther de pétrole pendant 10 à 15 heures; le liquide est introduit dans un entonnoir à séparation, et la poudre est traitée par une nouvelle portion d'éther de pétrole pendant 3 heures, afin d'assurer l'épuisement complet; les liquides obtenus sont agités avec 50 cc., puis avec 25 cc. d' HCl à 0,5 p. 100; le liquide acide est lavé à l'éther, puis neutralisé à l'aide de l'ammoniaque et lavé avec 50 cc., puis avec 25 cc. d'éther; les trois solutions éthérées sont réunies, distillées, et le résidu sec est pesé. On obtient des résultats analogues à ceux fournis par le procédé de Keller, mais en beaucoup moins de temps. A. D.

Essai chimique de l'ergot de seigle. — H. C. WOOD (*American Journal of pharmacy*, 1909, p. 215). — L'activité physiologique de l'ergot de seigle est proportionnelle à l'extrait obtenu en agitant l'extrait fluide avec du benzol.

Le résidu à l'évaporation est jaune d'or, d'aspect résineux, soluble dans les dissolvants organiques, mais insoluble dans l'éther de pétrole et les acides dilués.

Il ressemble, comme propriétés et comme réactions colorées, à la spbacélotoxine de Jacobi. A. D.

Recherche de l'alcool méthylique. — P. DOBRINER et A. OSTWALD (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*), 1909, p. 310. — G. Tendler et G. Mannich ont appliqué de la manière suivante la méthode officielle: dans un ballon de 50 cc., relié avec un tube en verre de 70 centim. de longueur au moyen d'un bouchon en caoutchouc, on prend 10 cc. du liquide à essayer, et l'on chauffe à l'ébullition avec une petite flamme. Le tube en verre est courbé deux fois à angle droit à 25 centim. et à 45 centim. de l'extrémité et sert comme de phlegmateur et réfrigérant.

On distille 1 cc. en 4 à 5 minutes; on ajoute au distillatum

4 cc. de SO^{II}_2 à 2 p. 100, et l'on introduit en refroidissant et agitant 1 gr. de permanganate de potasse finement pulvérisé ; après disparition de la coloration violette, on chauffe le filtratum tout au plus rougeâtre jusqu'à faible ébullition, et l'on refroidit ; à 1 cc. de la solution devenue incolore, on ajoute, en refroidissant, 5 cc. de SO^{II}_2 concentré, et l'on agite avec une solution fraîchement préparée de 0 gr. 2 de chlorhydrate de morphine dans 10 cc. de SO^{II}_2 concentré.

Si le liquide contient au moins 0,5 p. 100 d'alcool méthylique, il se produit, au bout de 20 minutes, une coloration violette ou rouge-violacé. Il ne faut pas tenir compte d'une coloration jaunâtre ou brunâtre.

En recherchant l'alcool méthylique, J. Wolf a constaté que les alcools qui contiennent du sucre ou du caramel, traités par l'acide chromique et distillés, donnent les produits de polymérisation de la formaldéhyde. Celle-ci peut être reconnue par la coloration bleue qu'elle donne avec la diméthylaniline et le bioxyde de plomb. Les recherches ultérieures ont montré que le lévulose est le seul sucre qui donne cette réaction. Puisque cette réaction est employée pour la recherche de l'alcool méthylique dans les alcools, les prises d'essais qui contiennent du sucre brut, du sucre interverti ou du caramel doivent être distillées avant l'essai.

N. B.

Dosage du sucre dans la viande. — M. E. BAUR (*Arbeit. Kaiserl. Gesundheitsamte*, 1909, p. 63). — L'auteur a appliqué au dosage des sucres dans des liquides contenant des matières azotées la réaction bien connue que donnent les hydrates de carbone lorsqu'on les traite par SO^{II}_2 concentré et l' α -naphthol ou le résorcinol. Il est bon de suivre exactement le procédé suivant : 1 cc. du liquide à essayer est placé dans un tube muni d'un bouchon à l'émeri ; on verse au moyen d'une pipette 9 cc. de SO^{II}_2 pur, et ensuite 8 à 10 gouttes d'une solution alcoolique de thymol à 15 p. 100 ; le tube à essai est alors fermé et retourné deux fois successivement et rapidement afin d'effectuer le mélange ; le maximum de coloration est obtenu au bout d'une demi-heure, lorsque le contenu du tube est refroidi.

L'intensité de la coloration est proportionnelle à la teneur en sucre jusqu'à une limite de 0,6 p. 100 de dextrose. La mesure quantitative se fait mieux au moyen du spectroscope. La coloration donne une bande d'absorption bien caractéristique avec maximum d'absorption pour la région verte du spectre pour $\lambda = 506 \mu$.

Lorsque la concentration de la matière colorante augmente, la bande s'accroît en largeur, principalement vers le bleu, et seulement légèrement vers le rouge.

Il est nécessaire d'étalonner l'instrument au moyen de solutions types de dextrose en construisant des courbes avec les divi-

sions de l'échelle comme abscisses et les logarithmes des concentrations comme ordonnées. La limite de la bande n'est pas très définie du côté bleu, mais elle est très nette du côté rouge, et il est préférable d'utiliser ce dernier pour la détermination. Les protéines donnent également cette réaction colorée, mais avec beaucoup moins d'intensité que les sucres ou hydrates de carbone, et l'ensemble des protéines actives peuvent être séparées par ébullition et filtration. L'erreur en observant la limite de la bande et celle en établissant la coloration par comparaison sont considérables ; la limite de l'erreur s'élève approximativement à 20 p. 100, mais la méthode avec la liqueur cuivrique n'est pas plus exacte, en raison de la présence des matières azotées. N. B.

Dosage de la graisse dans la viande. — MM. E. BAUR et H. BARSCHALL (*Arbeit. Kaiserl. Gesundheitsamte*, 1909, p. 55). — De toutes les méthodes qui ont été proposées pour le dosage de la graisse dans la viande, les auteurs considèrent que la méthode par digestion avec la pepsine donne les résultats les plus exacts.

La méthode suivante donne des résultats comparables à ceux obtenus avec le procédé par digestion et est beaucoup plus rapide. On prend environ 2 gr. de viande finement hachée et débarrassée de la graisse et des tendons ; on la chauffe dans un flacon au bain-marie avec 20 cc. de SO^3H^2 (1 vol. de SO^3H^2 + 1 vol. d'eau) ; le mélange est agité de temps en temps, et, au bout de 30 minutes environ, la partie fibreuse de la viande est dissoute. La solution est alors refroidie et épuisée à l'éther ; la solution éthérée est évaporée, et l'on pèse la graisse. N. B.

BIBLIOGRAPHIE

La distillation des déchets de bois industriels ou relatifs aux sciences forestières, par WALTER B. HARPER. Reproduction allemande augmentée par B. Linde. (Julius Springer, éditeur, Berlin). Prix : broché, 40 marks ; relié, 44 marks. — Il existe déjà quelques ouvrages en diverses langues, traitant de la carbonisation et de la distillation du bois, mais ils s'occupent presque exclusivement des bois provenant des arbres à feuillages, laissant de côté les arbres à feuilles aciculaires. Le présent ouvrage a pour objet de combler cette lacune. Il est divisé en 12 chapitres, dont les deux premiers sont consacrés à la partie historique, aux généralités et aux premiers principes de la distillation. Le troisième chapitre contient la description des fours, des cornues, des réfrigérants et des divers appareils employés pour la distillation sèche. Le quatrième s'occupe de la rectification des produits. Dans le cinquième chapitre, l'auteur donne un

exposé très complet des nouveaux procédés de distillation, ainsi que des appareils relatifs à ces procédés ; à noter la partie consacrée à la distillation par la vapeur. La suite de l'ouvrage traite de la conduite des opérations des produits de la distillation, ainsi que des essais et contrôles chimiques.

N. B.

Précis de l'analyse des apprêts, par le Dr WILHELM MAssor, professeur à l'École supérieure d'industrie textile de Crefeld, traduit de l'allemand par G. HINARD, ingénieur-chimiste. 4 vol. de 133 p. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints Pères, Paris). Prix du vol. relié ; 7 fr. 50. — Le nombre des substances qu'on emploie pour l'apprêt des tissus est très notable ; ces matières sont de nature très diverse, de sorte que leur caractérisation et leur dosage ne sont pas sans présenter certaines difficultés pratiques. Aussi les chimistes qui sont appelés à s'occuper de l'analyse des apprêts trouveront-ils, dans le présent volume, un guide très précieux.

Ayant eu, dit l'auteur dans sa préface, à examiner, depuis plusieurs années, un nombre considérable de mélanges d'apprêts les plus hétérogènes et de tissus apprêtés dans l'industrie, comme on en apporte presque chaque jour à notre laboratoire de chimie technique, j'ai cherché à mettre à profit ma longue expérience pratique pour établir une marche de recherche capable de conduire avec certitude à la découverte des substances qui peuvent se trouver dans un mélange composé en fabrique avec les produits d'apprêt les plus usuels et pour éviter de faire des recherches sans ordre, au hasard, à l'aide de réactions sans lien, circonstances qui peuvent faire que tel ou tel corps passe inaperçu. Aussi, ai-je veillé, dans le cadre du présent ouvrage, à ne négliger rien de nécessaire ou d'important. Mais il ne pouvait entrer dans mon plan de m'étendre sur tous les cas possibles, sous peine ou d'être obscur ou de dépasser les limites assignées à un guide de ce genre. Il est conçu de telle sorte qu'avec un peu d'étude, la littérature spéciale et une certaine expérience de la technique de l'apprêt doivent appuyer et mettre en lumière les résultats de l'examen chimique. Les matières d'apprêt les plus importantes — ceci s'entend surtout des corps organiques — ont seuls trouvé place dans la marche analytique ; il a été fait abstraction des diverses masses d'apprêt commerciales, qui n'avaient pas à figurer ici.

L'auteur a cependant cru devoir, pour être complet, consacrer la première partie de son livre à l'analyse des apprêts de nature minérale.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté nommant des experts du service de la répression des fraudes — Par arrêté du ministre de l'agriculture du 10 août 1909, ont été désignés comme experts du service de la répression des fraudes : *Laboratoire d'Amiens*. — MM. Borck, négociant en vins et alcools, à Amiens ; Brevin, à Amiens ; Delcau, à Amiens ; Didier, négociant, à Roisel ; Duquesnel, brasseur, à Nesle ; Leblond, négociant, à Amiens ; Leclercq (Louis), à Amiens ; Lejeune,

négociant, à Amiens; Lenfant, à Amiens; Lonnel (V.), à Amiens; Minard (Joly), négociant, à Amiens; Morelle (Lucas), négociant, à Amiens; Ridoux, à Amiens.

Laboratoire d'Auxerre. — MM. Croissandeau, épicier, à Auxerre; Guillot, ancien charcutier, à Auxerre; Pescheux, négociant, à Auxerre; Petit (Paul), président du Syndicat des vins et spiritueux de l'Yonne, à Auxerre; Saget, charcutier, à Auxerre.

Laboratoire de Bordeaux. — MM. Alibert (Marcel), propriétaire du château Bellegrave à Saint-Julien-Médoc, et membre du Syndicat des viticulteurs; Alioth (Marcel), négociant en huiles, à Bordeaux; Barkey, courtier en marchandises, assermenté, à Bordeaux; Belloc (Théodore), vice-président du Syndicat des marchands de vins au détail de Bordeaux, à Bordeaux; Boissel, courtier, à Bordeaux; Bordier, pharmacien, à Libourne; Bourdageau, courtier, à Bordeaux; Cassat, négociant en vins, à Libourne; Colin (Georges), négociant en rhums, à Bordeaux; Cornette de Venancourt, courtier, à Bordeaux; Degraaf (Jules), droguiste, à Bordeaux; Depaty (Gaston), de la maison Jules Bellot et Cie, à Bordeaux; Dubreuil, propriétaire et maire, à Gradignan, membre du Syndicat des Graves; Forsans (Jules), négociant en vins, à Bordeaux; Garbay, propriétaire et maire, à Bommes, membre du Syndicat des vins de Sauternes; Georges (H.), à Bordeaux; Gruet (Charles), négociant, membre de la Chambre de commerce, à Bordeaux; Guffet (Georges), courtier, à Bordeaux; Hanappier, négociant en vins, vice-président du Syndicat du commerce en gros des vins et spiritueux, à Bordeaux; Lande (Marc), négociant en vins, à Bordeaux; Le Lestapis (René), négociant en vins, membre de l'Union syndicale des négociants en vins de Bordeaux, à Bordeaux; Moreau, courtier en vins, à Bordeaux; Perie (H.), courtier en vins, à Bordeaux; Pujibet, courtier en vins, à Bordeaux; Rodel (Armand), fabricant de conserves alimentaires, à Bordeaux; Saint-Anac, courtier en vins, à Bordeaux; Tricoche, maire de Cambes (Gironde) et propriétaire dans la région de Cognac.

Laboratoire de Lille. — MM. Billoire (Paul), négociant en alcools, à Lille; Borel (André), courtier en liqueurs, à Lille; Caron-Villers, courtier en vins, à Lille; Debuisme, distillateur, à Lille; Giraud (Paul), membre de la Chambre de commerce, vice-président du Syndicat, à Lille; Goube, représentant en huiles, à Lille; Hardy (Benoît), épicier, à Lille; Houbron (Maurice), ancien juge au tribunal de commerce de Lille, président honoraire du Syndicat des vins et spiritueux de la région du Nord, à Lille; Louis, cafetier, à Lille; Mience, président du Syndicat de la boulangerie, à Lille; Preys, courtier en vins, à Lille; Rosignol, président du Syndicat des vins et spiritueux, à Lille; Thomas, chocolatier, à Lille; Watrelot-Lambelin, président du Syndicat de l'épicerie, à Lille; Watrelot, secrétaire du Syndicat de la brasserie, à Lille; Gruson, charcutier, à Lille.

Laboratoire de Nancy. — M. Grillot (Henri), négociant en vins, à Pont-d'Essey.

Laboratoire de Tours. — M. Gaud (Joseph-Jules), ancien président de la Chambre syndicale des représentants en vins et spiritueux de Paris, à Hommes (Indre-et-Loire).

Laboratoire de Paris. — MM. Breton (Jules), président du Syndicat général des laitiers, nourrisseurs, agriculteurs et éleveurs, à

Neuilly-sur-Seine ; Dupont, président de l'Union syndicale des laitiers, nourrisseurs, éleveurs et agriculteurs de Paris et banlieue, à Levallois ; Geslin (Jean), secrétaire général du Syndicat des cidres, à Paris ; Herisson, président de la Chambre syndicale des négociants en fromages en gros, à Paris ; Hostalrich, fabricant de vins au quinquina, à Paris ; Pillet (Louis), ingénieur-chimiste, expert en douane, à Paris ; Ronsseray (A.), épicier en gros (pâtes alimentaires, miels), à Paris ; Tieche, administrateur de la société Cusenier, directeur de l'usine Cusenier, à Charenton.

Distinction honorifique. — M. Callu, chimiste à Neuilly-sur-Seine (Seine), membre du Syndicat des chimistes, a été promu *Officier du Mérite agricole*.

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 Michélet, Paris (6).

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.

INGÉNIEUR-CHIMISTE ancien élève des Universités de Lille et de Paris, ex-chimiste de sucrerie des établissements Kuhlmann, du ministère des finances, ancien chef de laboratoire commercial, désire situation de chimiste en chef ou direction de fabrique de produits chimiques ou alimentaires. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales E. D.

A VENDRE appareils de laboratoire ; balances de précision ; machine pneumatique et filtre-pressé d'essai ; fourneaux à moufle ; étuve ; bains-marie ; verrerie graduée. — S'adresser à M. Massignon, 24, rue de l'Épinette, Saint-Mandé (Seine).

MANUFACTURE d'encre à écrire, de cires et de colles, recherche un chimiste disposant de plusieurs heures dans la journée pour préparation et réception de matières premières. — Adresser les demandes au Bureau des *Annales*, aux initiales J. M.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvel appareil pour le dosage des fluorures dans les denrées alimentaires,

Par M. H. Rosser.

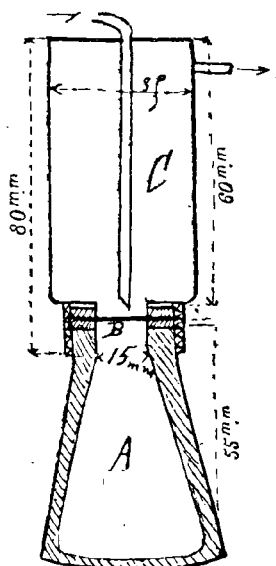
La méthode de dosage de petites quantités de fluorure dans les denrées alimentaires qui nous paraît devoir être préférée en pratique est celle qui consiste à faire de la gravure sur verre au moyen de l'acide fluorhydrique.

Cette opinion est également celle du Dr Blarez, qui, dans son très intéressant ouvrage sur les vins et les spiritueux, fait connaître aux intéressés l'appareil qu'il emploie pour la recherche des fluorures, après précipitation convenable par l'acétate de baryte en présence du sulfate de soude.

Nous avons cherché à perfectionner l'appareil du Dr Blarez en modifiant sa construction de façon à rendre impossible toute perte d'acide fluorhydrique.

Notre appareil, représenté par la figure ci-contre, se compose d'une cuve en plomb (A), de forme tronconique, munie à sa partie supérieure d'un méplat circulaire, sur lequel on dispose, placé entre deux couronnes de caoutchouc légèrement entoilé, un disque de verre mince (B), qu'on façonne facilement; la partie supérieure de la cuve porte un pas de vis extérieur en laiton, sur lequel on peut visser un réfrigérant (C) également en laiton. Le fond de ce réfrigérant est constitué par une couronne métallique, contre laquelle le disque de verre est pressé.

Le fluorure, isolé à l'état de fluorure de Ba ou de Ca, est placé dans la cuve en plomb, puis additionné de 5 à 10 cc. de SO^2H^2 ; on place immédiatement le disque de verre; on visse à fond le réfrigérant, et l'on établit la circulation d'eau; on chauffe doucement pendant 2 heures sur une plaque métallique. Dans ces conditions, l'acide fluorhydrique se dégage et grave le disque de verre.



OCTOBRE 1909.

Cet appareil, stable et peu coûteux, met à l'abri de toute perte d'acide fluorhydrique; le refroidissement du disque de verre (condition essentielle pour une bonne gravure) est excellent, constant et réparti sur toute la surface à graver.

De très minimes doses de fluorure peuvent être ainsi décelées; les résultats sont comparatifs, la surface à graver étant toujours de mêmes dimensions.

Il est facile de composer une gamme de teneur en fluorure qui permet l'évaluation quantitative du fluor dans le produit examiné.

(Travail exécuté au Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de l'Université de Caen).

Influence des chlorures sur le dosage des nitrates dans les eaux par le procédé de Grandval et Lajoux,

Par M. le Dr ANGEL SABATINI,
de l'Université de Buenos-Aires.

Le présent travail a été entrepris dans le but de vérifier les recherches faites par MM. G. Perrier et L. Farcy et publiées dans ce Recueil (1).

Nous nous sommes servi des deux solutions suivantes : solution A : AzO^3K à 0,07 p. 1000; solution B : NaCl à 0,30 p. 1000.

Dans six capsules d'environ 30 cc. de capacité, nous avons placé :

Capsule n° 1 : 10 cc. de solution A + 10 cc. d'eau distillée;

Capsule n° 2 : 10 cc. de solution A + 1 cc. de solution B + 9 cc. d'eau distillée;

Capsule n° 3 : 10 cc. de solution A + 2 cc. de solution B + 8 cc. d'eau distillée;

Capsule n° 4 : 10 cc. de solution A + 4 cc. de solution B + 6 cc. d'eau distillée;

Capsule n° 5 : 10 cc. de solution A + 8 cc. de solution B + 2 cc. d'eau distillée;

Capsule n° 6 : 10 cc. de solution A + 10 cc. de solution B;

Chacune de ces six capsules contient 20 cc. de liquide, qui exige, par conséquent, le même temps pour son évaporation à siccité.

En suivant le mode opératoire de MM. Perrier et Farcy, nous avons trouvé les résultats suivants :

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

Capsule n° 1	=	0 gr.070	d'AzO ³ K	p.1000	
— 2	=	0	045		—
— 3	=	0	030		—
— 4	=	0	020		—
— 5	=	0	017		—
— 6	=	0	015		—

Ces essais ont été répétés trois fois et ont donné les mêmes résultats.

Ces quantités sont de beaucoup inférieures à celles trouvées par les auteurs précités.

Il faut effectuer ce dosage dans un local exempt de vapeurs étrangères, car j'ai constaté que la quantité d'AzO³K trouvé est plus faible lorsque l'atmosphère ou l'eau distillée employée contient des traces de chlorures.

La modification que proposent MM. G. Perrier et L. Farçy est très bonne, mais elle est un peu compliquée, et je propose la suivante, qui, en plus de sa rapidité, donne de très bons résultats. Cette modification consiste simplement à précipiter les chlorures dans les eaux avec un excès d'oxyde d'argent.

A environ 50 à 60 cc. de l'eau à analyser, placée dans une éprouvette de Nessler, on ajoute un excès d'oxyde d'argent (environ 20 gr.); on agite fortement et de temps en temps durant environ deux heures; on laisse reposer et l'on filtre; sur 10 cc. du liquide filtré, on dose les nitrates.

En appliquant cette méthode à des eaux qui paraissent ne pas contenir de nitrates selon la méthode courante de Grandval et Lajoux, j'ai trouvé jusqu'à 6 p.1000 de AzO³K.

Je donnerai prochainement les résultats de nouvelles expériences.

Dosage des matières grasses dans les produits de charcuterie et plus généralement dans les substances renfermant de l'eau,

Par M. le Dr G. PERRIER,

Directeur du Laboratoire municipal de Rennes.

L'extraction des matières grasses des produits de charcuterie et, en général, de tous les produits renfermant de l'eau, est toujours pénible. Le véhicule employé est, en effet, habituellement l'éther (oxyde d'éthyle), dont l'action dissolvante n'est complète qu'en l'absence de l'eau ou en présence de l'alcool.

On procède le plus souvent, soit en épuisant à chaud, par

l'éther, la substance préalablement desséchée, soit en épuisant à froid la substance humide par un mélange éthéro-alcoolique à parties égales, l'addition d'alcool permettant l'extraction même en présence de l'eau.

Dans le premier cas, pour chasser complètement l'eau du produit, le séjour à l'étuve à 110° doit être de 8 à 9 heures; il en résulte une oxydation de la matière grasse et, par suite, une erreur ultérieure dans son évaluation.

Dans le second cas, la durée du premier contact de la substance avec le mélange éthéro-alcoolique est d'au moins 12 heures; le traitement doit être ensuite renouvelé plusieurs fois jusqu'au dégraissage complet. De plus, la majeure partie de l'eau étant entrée en dissolution en même temps que la matière grasse, il est nécessaire, après avoir chassé l'éther et l'alcool par distillation, de maintenir le résidu pendant un assez long temps à l'étuve à 110°, afin de le sécher complètement avant la pesée. Pendant ce séjour, la matière grasse subit, comme dans le premier cas, une altération plus ou moins profonde.

Les deux méthodes que nous venons de rappeler, présentent, somme toute, les mêmes inconvénients : 1° la longue durée de l'extraction; 2° l'altération plus ou moins importante de la matière grasse, qui subit une oxydation amenant une erreur dans son évaluation; 3° l'impossibilité de l'étude de la matière grasse telle qu'elle existe dans la substance traitée, puisque le produit extrait est toujours plus ou moins transformé.

Ces inconvénients, dus à la présence de l'eau, disparaissent si l'on utilise, pour se débarrasser de cette dernière, la propriété que possède le sulfate de soude neutre anhydre d'absorber à froid environ son poids d'eau, tout en conservant l'état solide (1). De plus, en divisant la masse, il facilite l'extraction.

Voici, après plusieurs essais, le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté : 10 gr. de produit (pâté de foie, saucisson, saucisse, etc.), bien échantillonnés, sont d'abord triturés dans un mortier avec 3 à 4 gr. de sable lavé et séché, de la grosseur d'une tête d'épingle (2); à ce mélange on ajoute peu à peu, et en conti-

(1) Le sulfate de soude anhydre a été employé pour la première fois par un pharmacien militaire, M. O. Le Comte, pour absorber l'eau du lait et procéder à un dosage rapide du beurre qu'il contient (voir *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 104). Depuis cette époque, nous avons toujours employé dans les analyses biologiques des tissus d'organes, etc., que nous avons eu l'occasion d'effectuer.

En chimie organique, le sulfate de soude anhydre est maintenant d'un usage courant et remplace avantageusement le CaCl_2 pour dessécher les liquides qu'on veut distiller.

(2) Cette trituration a pour but de déchiqueter, de déchirer, d'ouvrir en

nuant la trituration, 20 à 25 gr. (ou davantage, suivant le degré d'humidité) de sulfate de soude *anhydre*, de façon à former une masse pulvérulente, sèche, n'adhérant plus aux parois du mortier ; après avoir abandonné le mélange pendant une demi-heure environ, on le place dans une cartouche en papier à filtre, qui peut être fabriquée facilement au laboratoire et qu'on introduit dans un appareil à épuisement quelconque, Soxhlet ou autre ; l'épuisement, fait avec l'éther *anhydre*, est terminé au bout de deux heures, et le liquide absolument limpide est privé d'éther par distillation. L'appareil du Dr Louise, dont nous faisons usage, se prête particulièrement bien à cette opération, le simple jeu d'un robinet empêchant le liquide distillé de siphonner dans la fiole à épuisement.

Cette fiole, qui renferme la matière grasse, est maintenue pendant 10 minutes, soit à l'étuve à 110°, soit à la température ordinaire, sous une cloche à acide sulfurique, dans laquelle on fait le vide ; on y fait passer un rapide courant d'air sec, qu'on injecte au moyen d'une soufflerie, afin de chasser les vapeurs d'éther ; on n'a plus qu'à peser le résidu, constitué par la matière grasse pure, et à multiplier le résultat par 10 pour avoir le pourcentage en graisses.

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

1° L'extraction est *rapide* et *complète*, car elle n'exige que trois heures au maximum, ce qui est précieux lorsqu'on doit effectuer de nombreuses analyses en peu de temps ;

2° La matière grasse extraite, qui n'a été à aucun moment maintenue à une température élevée (110°) ou qui ne s'y est trouvée que pendant très peu de temps (10 minutes au maximum), n'est nullement altérée et représente bien la matière grasse *telle qu'elle existait* dans le produit analysé, et son étude n'est pas entachée d'erreur.

Essai de la cire d'abeille d'après le Codex de 1908,

Par M. P. LE NAOUR,

Pharmacien de 1^{re} classe de la marine.

Un des essais du Codex se fait de la façon suivante : chauffer à l'ébullition pendant une demi-heure 1 gr. de cire avec 35 cc.

un mot, les cellules des divers tissus et en particulier du tissu adipeux, de façon à mettre en contact intime avec l'éther les matières grasses qu'elles renferment et de faciliter ainsi leur dissolution. Elle est moins utile pour les produits contenant des lardons coupés en morceaux.

de solution aqueuse de soude caustique à 15 p. 100, en maintenant constant le niveau du liquide par des additions d'eau chaude; laisser refroidir; filtrer le liquide à travers un tampon de coton hydrophile; ce liquide ne devra pas précipiter par addition d'HCl (graisse, acides gras, cire du Japon, colophane).

Cet essai, pratiqué sur une cire que j'avais à examiner, donnait un résultat négatif, alors que les autres réactions: ébullition de 2 gr. de cire avec une solution saturée de carbonate de soude (voir HALPHEN, *Pratique des essais commerciaux*, page 232), ébullition de la cire avec l'alcool fort (Fehling), indice d'acidité, dénotaient la présence d'une forte proportion d'acide stéarique.

Pour m'assurer que, dans les conditions indiquées par le Codex, les acides gras ne se combinent pas à la soude caustique, j'ai fait bouillir des fragments de bougie stéarique avec une solution de NaOH à 15 p. 100; après une demi-heure d'ébullition, le liquide refroidi et filtré n'a pas donné de précipité par HCl; même résultat avec KOH à 20 p. 100; mais, si l'on emploie du carbonate de soude en solution saturée, il y a formation de stéarate de soude, qui se prend en masse par le refroidissement et qui, redissous dans l'eau chaude, donne par HCl un précipité d'acides gras.

Je crois devoir attirer l'attention des chimistes sur cette cause d'erreur qui, à ma connaissance, n'a pas encore été signalée.

Nouvelle technique pour le dosage des sucres à l'aide du réactif de Bonnans,

Par M. P. MAILLARD,

préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille

(suite et fin).

ACTION DES DIFFÉRENTS SUCRES SUR LA LIQUEUR CUPRO-ALCALINE FERROCYANURÉE. — Au début de ce travail, nous pensions le borner au dosage du glucose; plus tard, étant données la simplicité de notre méthode et l'exactitude des résultats, nous avons voulu, aussi bien pour ceux qui l'appliqueront que pour nous-même, nous rendre compte de l'exactitude du dosage effectué sur les différents sucres dont l'analyse se présente le plus souvent.

Sucre interverti. — Il résulte de nos essais que le sucre interverti se comporte exactement comme le glucose au contact de la liqueur ferrocyanurée.

On utilisera donc, pour son dosage, les mêmes facteurs en rapport avec le temps opératoire. Il suffira de diviser par 0,96 le résultat évalué en glucose, pour le traduire en sucre interverti.

Lévulose. — Le sucre interverti se comportant comme le glucose, il était évident, *a priori*, qu'il en serait de même pour le lévulose.

Afin de ne laisser subsister aucun doute à ce sujet, nous avons fait quelques essais, qui ont pleinement confirmé nos prévisions.

Pour le calcul, étant donné que 0,96 de glucose correspondent à 1,04 de lévulose, il faudra diviser les résultats évalués en glucose par 0,923 ($= \frac{0,96}{1,04}$) pour obtenir la quantité de lévulose.

Lactose. — La réduction du lactose est beaucoup plus lente à se manifester que celle des sucres précédents. Il est donc naturel que, pour un même temps opératoire, les quantités de liquide nécessaires pour obtenir la coloration brune soient plus élevées avec une solution de lactose qu'avec une solution de glucose, à laquelle elle serait équivalente par rapport à la liqueur de Fehling.

Il nous a fallu, en conséquence, dresser, pour le lactose, un autre tableau de facteurs, d'autant plus qu'il n'est pas possible de diviser le temps de la même façon.

Ce tableau a été établi à l'aide d'une solution de 7 gr. 34 (1) de lactose hydraté p. 1.000, correspondant à 6 gr. 95 de lactose anhydre.

Pour le mode opératoire, il est à noter que, la fin de la réaction étant moins brusque qu'avec le glucose, il convient de ne pas ajouter trop vite la liqueur réductrice ; pour la même raison, il est nécessaire de ne pas fermer le robinet avant que la coloration brune se généralise dans la masse du réactif ; avec le lactose, on peut, en effet, avec un peu d'habitude, prévoir la fin de la réaction, alors qu'il y a encore plusieurs gouttes à ajouter.

Remarquons enfin que, quelle que soit la quantité de liquide employé pour obtenir la réduction, il n'y a rien à retrancher du chiffre lu sur la burette.

Dans le tableau ci-dessous, les troisième et quatrième colonnes donnent les chiffres à diviser par le nombre de cc. employés pour obtenir immédiatement la quantité par litre de lactose anhydre ou hydraté.

(1) Nous n'avons pas cherché à vérifier si ce chiffre, donné par MM. Denigès et Bonnans, concorde, par rapport à la liqueur de Fehling, à 5 gr. de glucose, plutôt que celui de 6 gr. 70 (ou 6 gr. 35 anhydre) qu'on trouve dans beaucoup d'ouvrages, ou celui de 6 gr. 925 indiqué dans la méthode officielle d'analyse du lait. Cela est, en effet, sans importance dans notre méthode.

Tableau des facteurs à employer pour le lactose :

Durée de l'opération	Facteur à employer	Chiffre à diviser pour obtenir par litre	
		Le lactose anhydre	Le lactose hydraté
1' 45" à 1' 50"	0,93	64,635	67,963
1' 50" à 2' »	0,92	63,940	67,252
2' » à 2' 10"	0,91	63,245	66,521
2' 10" à 2' 20"	0,90	62,550	65,790
2' 20" à 2' 30"	0,89	61,855	65,059
2' 30" à 2' 45"	0,88	61,160	64,328
2' 45" à 3' »	0,87	60,465	63,597
3' » à 3' 20"	0,86	59,770	62,866
3' 20" à 3' 40"	0,85	59,075	62,135
3' 40" à 4' »	0,84	58,380	61,404
4' » à 4' 20"	0,83	57,685	60,673
4' 20" à 4' 45"	0,82	56,990	59,942
4' 45" à 5' 15"	0,81	56,295	59,211
5' 15" à 5' 45"	0,80	55,600	58,480
5' 45" à 6' 15"	0,79	54,905	57,749
6' 15" à 6' 50"	0,78	54,210	57,018
6' 50" à 7' 25"	0,77	53,515	56,287
7' 25" à 8' »	0,76	52,820	55,556

Maltose. — Le pouvoir réducteur du maltose se manifeste comme celui du lactose ; ainsi, une solution de maltose anhydre à 8gr.20 par litre, équivalente, par rapport à la liqueur de Fehling, à une solution de lactose anhydre à 6,95 p. 1.000, donne absolument les mêmes facteurs pour les mêmes temps.

La réduction se fait très bien, et la fin de la réaction est tout aussi nette qu'avec les autres sucres.

De même que pour le lactose, il ne faut jamais rien retrancher des chiffres lus sur la burette.

Pour le calcul, on divise par 0,848 $\left(= \frac{6,95}{8,20} \right)$ les résultats évalués d'abord en lactose à l'aide du tableau ci-dessus.

APPLICATION DE NOTRE MÉTHODE A L'URINE ET AU LAIT. — C'est surtout en vue des analyses des urines et du lait que nous avons étudié le dosage des sucres. Pour ces deux liquides, notre méthode fournit les meilleurs résultats.

Urines. — Les urines renferment diverses substances réductrices ajoutant leur action à celle du glucose ; c'est une cause d'erreur qu'on fait disparaître plus ou moins complètement en les déféquant.

La défécation à l'acétate de plomb doit être rejetée, car la réaction finale se trouve modifiée (précipité rouge sale) par la pré-

sence du plomb dans le filtratum ; en outre, avec les urines albumineuses, l'albumine n'étant qu'incomplètement enlevée, il se produit parfois, pendant le dosage, une mousse abondante, qui entraîne le réactif hors du ballon.

Le procédé au nitrate mercurique est certainement le procédé de choix, *au point de vue de l'exaùtitude*, aussi bien pour le dosage saccharimétrique que pour le dosage par réduction ; mais son emploi pour le dosage par réduction nécessite l'élimination du mercure ; aussi, en raison du temps qu'il exige, est-il peu employé.

La défécation au ferrocyanure de zinc (1) est celle que nous pratiquons couramment. Pour obtenir un liquide neutre, nous avons pensé appliquer la méthode donnée par M. Carrez pour le lait (2), c'est-à-dire neutraliser en présence de la phtaléine du phénol, mais cet indicateur, s'il ne gêne pas avec le lait, empêche avec l'urine la netteté de la réaction.

Comme le dosage n'exige pas un liquide absolument neutre, voici comment nous opérons :

Dans une fiole d'Erlenmeyer on introduit :

Urine	100	cc.
Solution de ferrocyanure de potassium	10	—
Solution d'acétate de zinc	10	—
Lessive des savonniers au 1/5 ^e	Q. S.	

La lessive des savonniers est ajoutée par 1 cc. à la fois, jusqu'à ce que l'urine ne fasse plus virer au rouge le papier bleu de tournesol, ce qui exige environ de 2 à 4 cc.

On peut alors amener à un volume déterminé ou simplement noter le volume total et filtrer.

Dans ces conditions, la réaction finale est aussi facile à observer avec toutes les urines qu'avec le glucose. Ce procédé a l'avantage d'être très rapide ; c'est pour cela que nous l'appliquons toujours. Certaines substances réductrices ne sont cependant pas éliminées ; aussi y a-t-il une légère correction à faire ; nous retranchons, comme le fait M. Denigès, 0gr.50 de glucose par 10 gr. d'urée.

De cette façon, on obtient des résultats très satisfaisants.

Naturellement, lorsque l'urine est riche en glucose, on la dilue dans des proportions déterminées, de manière que la solution étendue renferme seulement de 2 à 8 gr. de glucose par litre.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 97.

(2) *Id.* 1909, p. 187.

Voici, à titre documentaire, quelques résultats d'analyse :

Urines	Urée	Quantité de glucose		Déviation sacchari- métrique	Quantité au saccha- rimètre + 0gr.60(1)
		Chiffre obtenu	Chiffre corrigé		
N ^o 1	47	9,32	8,47	3° 7	8,22
— 2	49,50	2,79	1,81	0° 6	1,83
— 3	45	48	47,25	22° 9	47,77
— 4	47,50	40,86	9,99	4° 4	9,66
— 5	42	1,28	0,68	0°	0,60
— 6	22	21,25	20,15	10°	21,20

Lait. — Nous déféquons le lait de préférence par la méthode au ferrocyanure de zinc (2), qui donne un filtratum liquide *de premier jet*, aussi bien avec le lait de femme qu'avec le lait de vache, et nous corrigeons le résultat selon les indications de M. Denigès (3), en retranchant du chiffre obtenu (quantité de lactose) 1/100 de sa valeur pour les laits de brebis et de chèvre, 1/150 pour le lait de vache, et enfin 1/200 pour les laits pauvres en caséine (femme, ânesse, jument). Les nouvelles valeurs ainsi obtenues coïncident d'une manière presque absolue avec les valeurs réelles.

Dans ces conditions, les dosages du lactose par l'emploi de la liqueur cupro-ferrocyanurée, et en suivant notre technique, ont toujours concordé avec ceux que donne la méthode optique par triple polarisation (Carrez) (4), et il est pratiquement impossible d'obtenir des résultats plus rapprochés.

Alors que le dosage du lactose ne peut être effectué, dans tous les laits, par la méthode saccharimétrique, parce que certains contiennent (Denigès) (5), à côté du lactose, des substances lévogyres (lait de femme) ou dextrogyres (laits d'ânesse et de jument), dont l'action sur la lumière polarisée s'ajoute algébriquement à celle du lactose, il peut toujours se faire par la méthode de réduction.

Aussi pensons-nous que notre méthode, précise autant que rapide, pourra rendre quelques services.

(1) Cette addition compense la déviation inverse due aux produits lévogyres.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 187.

(3) *Précis de chimie analytique* de Denigès, 3^e édition, p. 916.

(4) Voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 17.

(5) Thèse de pharmacie (D. S.), Paris, 15 décembre 1892.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle méthode générale de dosage de l'azote nitrique. — M. E. SALLE (*Revue de chimie industrielle*, 1909, p. 219). — L'azote se présente dans les corps sous trois états différents : 1^o azote ammoniacal ; 2^o azote organique ; 3^o azote nitrique.

Il existe deux méthodes spéciales pour la détermination de l'azote des matières organiques : 1^o méthode à la chaux sodée ; 2^o méthode de Kjeldahl. Toutes deux conduisent à obtenir l'azote sous forme d'ammoniaque.

L'azote nitrique est dosé en volume à l'état d'azote ou de bioxyde d'azote. Le but de la méthode proposée par l'auteur consiste à obtenir l'azote nitrique sous forme d'ammoniaque ; on simplifie ainsi et l'on unifie les méthodes d'analyse des matières azotées.

Principe de la méthode. — Les nitrates et les nitrites sont réduits facilement et complètement à l'état d'ammoniaque par le zinc et le sulfate ferreux ; on recueille dans $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ titré les vapeurs ammoniacales qui se dégagent. De la quantité d'ammoniaque trouvée on déduit celle de l'azote nitrique.

Mode opératoire. — On prend 5 gr. d'un nitrate quelconque, qu'on dissout dans une fiole graduée d'un litre ; la dissolution effectuée, on refroidit ; on complète le litre ; on mélange et l'on prélève 100 cc., correspondant à 0 gr. 5 de nitrate, qu'on verse dans un ballon de 250 cc. ; à ces 100 cc. on ajoute 5 gr. de zinc en poudre, 1 gr. de sulfate ferreux et 50 cc. de lessive de soude à 36° ; on adapte le ballon à l'appareil distillatoire employé pour le dosage des sels ammoniacaux ; on chauffe, et l'on recueille les vapeurs ammoniacales dans $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ titré. Il est nécessaire de chauffer doucement au début, car la réaction est très vive ; on augmente le feu au fur et à mesure que la mousse diminue ; la distillation nécessite une demi-heure environ.

Si le résultat trouvé était trop faible, ce serait l'indice qu'on a ajouté une quantité trop petite de sulfate ferreux.

Contrairement aux assertions de F. Schulze, la réduction des nitrates et des nitrites par le zinc, l'aluminium ou tout autre métal en solution alcaline est incomplète.

L'emploi du sulfate ferreux seul donnerait également des résultats trop faibles.

Présence de l'inosite pour caractériser les vins naturels. — M. MEILLÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1909, t. XXX, p. 247). — M. Perrin a publié dans les *Annales de chimie analytique* (1909, p. 182) un article dans lequel il recom-

mande de rechercher l'inosite dans les vins, la présence de ce corps permettant de distinguer les vins naturels des vins artificiels. M. Meillère fait observer que, dans une communication qu'il a faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 29 juillet 1909 et publiée dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} octobre 1908, il a appelé l'attention du monde savant sur la présence de l'inosite dans les tissus des animaux et des végétaux, ainsi que dans les produits d'origine végétale, notamment dans les vins, qui en renferment tous une notable proportion lorsqu'ils sont obtenus par une fermentation régulière du raisin (1). M. Meillère ajoute qu'il a fait allusion à la même question dans une note présentée par lui à la Société de biologie le 12 octobre 1907.

Il estime, d'ailleurs, que le procédé indiqué par M. Perrin pour l'isolement et la caractérisation de l'inosite n'est pas à l'abri de la critique ; il conviendrait, en effet, selon lui, de déféquer le vin, après évaporation au quart environ, non avec le sous-acétate de plomb, qui entraîne facilement l'inosite, mais avec le nitrate acide de bismuth et le nitrate de plomb, la liqueur étant ensuite ramenée à une faible acidité au moyen de l'eau de baryte. Après séparation de ce premier précipité par centrifugation, on ajouterait assez d'ammoniaque pour donner à la liqueur une légère alcalinité ; on ajouterait ensuite du sous-acétate de plomb tant que ce réactif donnerait un précipité ; on ferait tiédir la liqueur pendant quelques minutes ; on laisserait refroidir et l'on centrifugerait pour séparer le précipité renfermant toute l'inosite ; on n'aurait plus alors qu'à décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré, à évaporer la liqueur à 1 ou 2 cc., à reprendre par 5 cc. d'alcool méthylique et 200 cc. d'alcool absolu et à ajouter 5 cc. d'éther anhydre. Le précipité d'inosite est ensuite caractérisé par la réaction en deux phases qu'a décrite M. Meillère.

L'inosite chez les animaux et les végétaux. —

M. MEILLÈRE (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 29 juillet 1908). — L'inosite qu'on rencontre dans les urines peut être d'origine intrinsèque, c'est-à-dire fournie aux dépens des réserves de l'organisme, ou bien d'origine extrinsèque, c'est-à-dire qu'elle peut provenir de l'alimentation, du moins chez les sujets dont l'organisme est incapable de brûler l'inosite ingérée. Il était intéressant de voir quels sont les aliments susceptibles d'introduire de l'inosite dans l'organisme de l'homme et des animaux ; pour cela, il convenait d'analyser un grand nombre de substances appartenant au règne animal et au règne végétal.

(1) Nous publions ci-après un résumé de la communication faite par M. Meillère à la Société de pharmacie de Paris.

En ce qui concerne le règne animal, M. Meillère constate que l'inosite existe en assez grande proportion dans le corps des animaux supérieurs et qu'elle est localisée de préférence dans le corps thyroïde, la substance nerveuse, le myocarde, les capsules surrénales, le poumon, la rate, le foie, les reins et le thymus ; les muscles en contiennent beaucoup moins.

Chez les invertébrés, spécialement chez les annelés, le taux global de l'inosite est assez élevé pour qu'il soit possible de les utiliser pour la préparation de l'inosite.

Relativement au règne végétal, M. Meillère a rencontré l'inosite dans les organes suivants :

1° Feuilles fraîches de la grande majorité des arbres et arbustes des forêts indigènes et exotiques (marronnier d'Inde, châtaignier, aune, catalpa, orme, tilleul, peuplier, noisetier, chêne, érable, platane, acacia, charme, lierre, etc.) ;

2° Tiges et sommités des plantes herbacées (graminées vertes, plantes maraîchères à croissance rapide et à tissu tendre, belladone, divers *artemisia*, houblon, digitale, etc.) ;

3° Tiges bulbeuses des plantes à oignon (ail, oignon, échalote, etc.) ;

4° Tubercules souterrains (topinambour, pomme de terre, patate, etc.) ;

5° Bourgeons étiolés, tiges traçantes souterraines (asperge, houblon) ;

6° Racines charnues (carotte, radis, navet, salsifis, etc.) ;

7° Inflorescences incomplètement épanouies (chou-fleur, sorbier, vigne vierge, absinthe, etc.) ;

8° Fleurs de toutes les dicotylédonées ;

9° Fruits incomplètement développés (cerisier, groseillier, poirier, pommier, prunier, cucurbitacées diverses, tomate, vigne, pois, haricot, cytise, etc.) ;

10° Fruits mûrs (les fruits verts contiennent plus d'inosite que les fruits à maturité) ;

11° Graines oléagineuses et amylacées à la phase de prématurité ;

12° Germes avant le développement des feuilles.

L'inosite existe même dans les plantes parasites, chlorophyllées ou non (gui, cuscute, orobanche, champignons, etc.).

Ces exemples ont été empruntés aux cas où l'inosite a pu être facilement caractérisée par un essai effectué sur une petite dose de substance ; pour les substances qui n'avaient pas fourni de résultats suffisamment nets par l'emploi d'une technique simple et rapide, basée sur la précipitation fractionnée par les sels de plomb, il a suffi d'opérer sur une dose suffisante de produit et de choisir convenablement l'époque à laquelle l'inosite s'y trouvait physiologiquement à son maximum, pour qu'il fût possible de constater la présence de ce sucre.

Lorsqu'on rapproche les résultats obtenus, on constate que, en général, la quantité d'inosite passe par un maximum dans les fruits et dans quelques graines incomplètement mûrs; elle disparaît presque complètement lorsque le fruit ou la graine atteint son rendement maximum en sucre, en fécule ou en huile.

Ces faits permettent à M. Meillère de formuler les conclusions suivantes :

1^o La présence de l'inosite dans un tissu paraît répondre aux exigences d'une phase ou d'une forme végétative et plus spécialement aux exigences des phases ou formes à développement rapide;

2^o L'inosite doit être considérée, non comme un *déchet*, mais comme une *réserve utilisable*, au même titre que les sucres et les amidons;

3^o L'inosite présente, avec les sucres proprement dits, une parenté physiologique très étroite lui permettant de coopérer à la production des divers phénomènes dus aux sucres.

Lorsqu'on pique le plancher du quatrième ventricule, on détermine de la glycosurie, qui s'accompagne d'inosurie. L'inosurie est observée dans les périodes de rémission du diabète ordinaire et du diabète expérimental, chaque phase de glycosurie étant en quelque sorte encadrée par deux phases d'inosurie.

M. Meillère a ensuite constaté que l'inosite peut remplacer les sucres proprement dits dans le liquide de Raulin pour la culture des moisissures, et même dans les milieux de cultures ordinaires (bouillon, gélatine et gélose), au sein desquels certaines bactéries (les bactéries lactique, pyocyanique, lactique aérogène, d'Eberth, par exemple) peuvent détruire l'inosite, ce caractère pouvant être mis à profit pour effectuer certaines différenciations.

M. Meillère suppose que le passage de l'inosite au sucre et des sucres à l'inosite s'effectue sous l'influence d'agents physiques ou catalytiques (diastases spéciales).

M. Meillère s'est demandé s'il ne serait pas possible de se baser sur la recherche de l'inosite pour caractériser soit certains produits appartenant à la matière médicale, soit certaines préparations pharmaceutiques. Il ne semble pas que cela soit très facile; toutefois, sachant que les plantes desséchées ne contiennent plus que des traces d'inosite, à moins que la dessiccation n'ait été pratiquée à l'abri de la lumière et très rapidement, on peut constater que les teintures et les extraits préparés avec des plantes sèches contiennent moins d'inosite que les mêmes teintures ou extraits fabriqués avec des plantes fraîches. C'est ainsi que l'extrait de belladone préparé avec le suc dépuré renferme plus d'inosite que l'extrait de noyer fait avec les feuilles sèches, bien que la feuille fraîche de noyer soit plus riche en inosite que la feuille fraîche de belladone.

M. Meillère a encore constaté que les préparations à base de

feuilles de digitale renferment d'autant plus d'inosite que ces feuilles ont été desséchées avec plus de soins. Un autre exemple du rôle joué par une bonne préparation est fourni par les vins, qui renferment tous une notable proportion d'inosite lorsqu'ils ont été obtenus par une fermentation régulière du raisin. Par contre, les vinaigres ne renferment que des traces à peine décelables d'inosite, parce que ce corps disparaît dans la symbiose fermentatrice qui transforme l'alcool en acide acétique.

L'inosite se rencontre également dans un assez grand nombre de produits fournis par le règne animal (miel, préparations à base de cochenille ou de cantharides).

Essai des composés cupriques employés en viticulture. — M. FONZES-DIACON (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* d'octobre 1908). — *Sulfate de cuivre.* — Le procédé le plus exact, pour le dosage de cuivre, est celui qui consiste à recourir à la méthode électrolytique, mais ce procédé nécessite l'emploi d'un appareil en platine fort coûteux ; on peut encore précipiter le cuivre à l'état de sulfure à l'aide de l'hydrogène sulfuré, mais l'odeur désagréable de ce gaz en rend quelquefois l'utilisation difficile. M. Fonzes-Diacon propose un procédé qui lui donne des résultats concordants avec ceux de l'électrolyse et qui consiste à déplacer le cuivre par le zinc en poudre pur ; on prend 5 gr. de sulfate de cuivre légèrement broyé au mortier ; on le dissout dans un ballon jaugé de 200 cc. avec de l'eau distillée bouillante ; on ajoute 3 cc. de SO_4H^2 pur, et, après refroidissement, on complète 200 cc. ; on prélève 20 cc. de cette solution (correspondant à 0 gr.50 de sulfate de cuivre), qu'on introduit dans un verre droit ; on projette dans le verre 0 gr.50 de zinc pur en poudre ; on met le verre au bain-marie ; le cuivre déplacé se rassemble sous forme d'une masse spongieuse, rougeâtre, n'adhérant pas au zinc en excès ; au bout d'une demi-heure, la solution surnageante est décolorée ; on s'assure de la complète précipitation du cuivre en prélevant un peu de la liqueur dans un tube et en y ajoutant de l'ammoniaque ; s'il se produit une coloration bleue, on ajoute un léger excès de SO_4H^2 , et l'on verse à nouveau dans le verre où s'effectue la réduction. Il faut attendre que tout le zinc ait disparu en ajoutant, si besoin est, quelques gouttes de SO_4H^2 et en écrasant avec un agitateur le cuivre précipité ; lorsque tout dégagement d'hydrogène a cessé, la liqueur surnageante incolore est filtrée sur un filtre sans plis ; le cuivre précipité est lavé, à plusieurs reprises, à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus avec le chlorure de baryum, puis recueilli sur le filtre ; celui-ci est desséché à l'étuve et calciné dans une capsule tarée ; pendant la calcination, le cuivre passe à l'état d'oxyde CuO ; après refroidissement, une pesée donne le

poids de cet oxyde fourni par 0 gr.50 de sulfate de cuivre. Soit p ce poids.

79 gr. de CuO correspondant à 63 de Cu , le poids du cuivre correspond à $\frac{63 \times p}{79}$; pour 100 gr. de sulfate de cuivre, le poids

de cuivre sera 200 fois plus fort, soit $\frac{63 \times p \times 200}{79}$.

Bouillie bordelaise ou bourguignonne. — On prend 5 gr. de bouillie, qu'on traite dans un ballon jaugé de 100 cc. par l'eau distillée bouillante et 4 cc. de SO^4H^2 ; après refroidissement, on ramène au trait de jauge ; on filtre ; on prélève 20 cc., correspondant à 1 gr. de bouillie, qu'on réduit avec 0 gr.50 de zinc en poudre, et l'on continue comme pour le sulfate de cuivre.

M. Fonzes-Diacon a rencontré des bouillies qui contenaient une quantité de cuivre inférieure de $\frac{1}{10}$ à celle indiquée sur l'étiquette ; d'autres étaient additionnées d'une matière colorante violette ou bleue.

Cette matière colorante est décolorée par l'hydrogène naissant qui se dégage pendant l'essai, de sorte que la teinte bleue n'empêche pas de saisir la fin de la réaction.

Stéatite cuprique. — On vend sous ce nom un mélange de talc et de sulfate de cuivre contenant $\frac{1}{40}$ de ce dernier sel.

Pour en vérifier la teneur, on en pèse 10 gr., qu'on traite par 150 gr. d'eau distillée et 4 cc. de SO^4H^2 pur dans un ballon jaugé de 200 cc. ; on maintient le ballon au bain-marie pendant 3 ou 4 heures ; après refroidissement, on complète jusqu'au trait de jauge ; on prend 100 cc. de liquide, correspondant à 5 gr. de stéatite cuprique ; on y projette 0 gr.50 de zinc en poudre, et l'on continue comme pour le sulfate de cuivre.

Le gaïacol et la quinine, réactifs de l'eau oxygénée. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1909). — En ajoutant 1 à 2 gouttes d'eau oxygénée à 2 cc. de solution d'un phénol ou d'un éther alkylé d'un phénol, et si l'on opère en milieu sulfurique, on obtient des colorations variées ; ces phénols ou leurs éthers alkylés peuvent donc servir à caractériser soit l'eau oxygénée, soit les bioxydes alcalins ou alcalino-terreux.

Le phénol ordinaire et la résorcine donnent une coloration verte ou vert-brun ; le pyrogallol, une coloration brun-rouge ; la pyrocatechine et le gaïacol, une teinte bleue ou bleu-vert (ces deux derniers réactifs sont très sensibles). Si l'on prend dans un tube 0 cc.3 d'une solution alcoolique de gaïacol à 5 p.100, 2 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,84$), et si l'on ajoute, après agitation, une seule goutte d'eau oxygénée à 10 volumes, on obtient une belle coloration bleu-vert, qui succède à une teinte brune transitoire. Si l'eau

oxygénée est diluée, la teinte de passage fait défaut, et l'on observe seulement la coloration bleue finale. La réaction est encore visible avec quatre gouttes d'eau oxygénée étendue au millième.

Les composés complexes à fonction phénolique libre ou éthérifiée par un radical alkylique (comme la morphine ou la codéine) réagissent sur l'eau oxygénée comme les phénols, surtout si l'on chauffe légèrement.

Il en est de même pour la cupréine et ses éthers, notamment son dérivé méthylé, la quinine, et la réaction a lieu à froid. Toutefois, ce n'est plus ici la fonction phénolique préexistante qui est en jeu, mais le noyau pipéro quinoléique qui sert de substratum à cette fonction, puisque la cinchonine, qui renferme ce même noyau et qui n'est pas phénolée, réagit comme la quinine et la cupréine vis-à-vis de l'eau oxygénée.

La caractérisation de l'eau oxygénée à l'aide de la quinine peut être pratiquée de la façon suivante : on prend dans un tube 1 à 2 centigr. de sulfate de quinine et 2 cc. de SO^2H^2 concentré ; après agitation, on ajoute 10 gouttes d'eau oxygénée, et l'on agite ; il se développe une teinte jaune d'autant plus intense que le titre de l'eau oxygénée est plus élevé.

Cette réaction peut être invertie, et l'on peut se servir de l'eau oxygénée pour identifier la quinine ; on prend quelques parcelles de celle-ci dans une capsule de porcelaine ; on les délaie avec une petite quantité (0 cc.2 par exemple) de SO^2H^2 pur, et l'on ajoute immédiatement une goutte d'eau oxygénée. Une teinte jaune est caractéristique de la quinine ou des autres alcaloïdes à noyau cinchonique.

Moyen de distinguer les vins de raisins blancs des vins de raisins rouges vinifiés en blanc. — (*Annales des falsifications* de décembre 1908, p. 85). — Le décret du 3 septembre 1907 sur les vins, vins mousseux et spiritueux, considère comme une opération licite la fabrication du vin blanc avec des raisins rouges. Toutefois, il ne permet pas de vendre le vin ainsi obtenu, par vinification en blanc, comme provenant de raisins blancs. La question s'est donc posée de savoir s'il est possible de distinguer le vin blanc provenant de raisins rouges de celui qui provient de raisins blancs, en se basant sur la coloration rose que le premier donnerait seul par addition de SO^2H^2 .

De l'enquête faite par le service de la répression des fraudes auprès des laboratoires agréés sur la valeur de cette réaction, il résulte que ce caractère ne suffit pas à établir la distinction dont il s'agit.

MM. Gayon, de Bordeaux, Rousseaux, d'Auxerre, et Surre, de Toulouse, déclarent n'avoir pas observé d'une façon certaine le virage au rose des vins de raisins blancs, mais M. Mathieu, de

Beaune, a obtenu cette coloration avec des échantillons provenant de Pinot blanc de Champagne et avec un vin de la Dordogne ; M. Fallot, de Blois, l'a observée sur des vins de Sologne ; M. Roos, de Montpellier, sur certains vins provenant de bourrets gris, de picpoul gris, d'aramon gris, et M. Sully-Thomas, de Nîmes, sur les vins de raisins gris cités par M. Roos ; d'autre part, M. Sully-Thomas a constaté que les vins blancs de raisins rouges ne virent plus au rose lorsqu'ils ont été soigneusement décolorés au noir.

En résumé, le virage au rose par $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$ ne paraît pas suffire à établir avec certitude la nature du raisin duquel provient le vin, puisque certains vins de raisins blancs donnent cette coloration, alors que des vins de raisins rouges soigneusement décolorés au noir ne la donnent plus.

Cette réaction donne néanmoins une indication très intéressante, mais il est nécessaire de s'assurer que le vin examiné n'a pas été expédié dans des fûts ou fabriqué dans des foudres ayant contenu du vin rouge, alors même que ces récipients auraient été bien lavés, car, d'après M. Surre, il suffit de 1/200 de vin rouge dans du vin blanc pour qu'on observe la coloration rose par addition de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$.

Afin de résoudre un problème de cette nature, d'autres caractères devront être en même temps invoqués par le chimiste.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de l'antimoine et de l'étain. — M. PARRAJOTOW (*Berichte*, 1909, p. 1296, d'après *Journ. of Soc. chem. Ind.*, 1909, p. 545). — Cette méthode est basée sur la différence de solubilité des sulfures d'antimoine et d'étain dans HCl dilué. Ainsi l'antimoine est précipité quantitativement par l'acide sulfhydrique à la température ordinaire dans une solution contenant HCl à 15 p. 100, tandis que l'étain n'est pas précipité.

Dans le cas de mélange de sels des deux métaux, si la précipitation est faite à 50°-60°, le précipité est exempt d'étain.

La solution des sels dans HCl à 15 p. 100 est donc chauffée à 50°-60° au bain-marie et traitée pendant 30 minutes par un courant d'hydrogène sulfuré, puis refroidie à 30°, et le courant est continué pendant 10 minutes ; le précipité est rapidement filtré sur un creuset de Gooch préalablement séché à 110°, puis lavé avec HCl à 15 p. 100 saturé d' H^{\cdot}S ; ensuite on lave à l'alcool, puis avec un mélange d'alcool et de sulfure de carbone, au sulfure de carbone seul, à l'alcool et finalement à l'éther ; on sèche

à 110°, et l'on pèse ; le filtratum est partiellement neutralisé par AzH^3 diluée et chauffé, et l'étain est précipité par H^2S .

P. T.

Séparation de l'antimoine des solutions de sulfoantimonite de sodium. — M. W. SCHULTE (*Métallurgie*, 1909, p. 214, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 545).

— Dans une solution fortement alcaline de sulfoantimonite de sodium, l'aluminium en grenaille ou en poudre (pas en feuilles) précipite l'antimoine métallique ; avec la grenaille, le poids du métal précipité n'est jamais supérieur au tiers de l'aluminium employé ; avec la poudre, l'action est plus rapide et presque complète. Un contact trop prolongé peut amener la redissolution de l'antimoine précipité.

La poudre de magnésium agit beaucoup plus énergiquement, élevant la température et donnant un dégagement intense d'acide sulfhydrique ; la précipitation est complète.

Dans ces réductions, des traces d'antimoine sont converties en stibine.

Dans les déterminations électrolytiques de l'antimoine, l'auteur a constaté, avec Fischer, une diminution graduelle du poids de la cathode de platine, environ 0gr.5 pour chaque détermination. Il conteste cependant l'assertion de Fischer, qui dit que cette perte n'a pas lieu à la température ordinaire.

Cependant, par l'emploi d'électrolytes et de densités de courant convenables, il est possible de séparer l'antimoine à l'état pur sur la cathode.

P. T.

Dosage de l'argent à l'état de chromate. — MM. M.-A. GOUCH et R.-P. BOSWORTH (*Amer. Journ. Science*, 1909, p. 241, d'après *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1909, p. 384). — En ajoutant une solution de chromate de potassium à une solution de nitrate d'argent et faisant bouillir, l'argent est complètement précipité ; on le filtre directement ou on le dissout dans AzH^3 et on le reprécipite par évaporation. Dans les deux cas, on lave avec une solution diluée de chromate de potassium, puis avec une petite quantité d'eau ; on sèche et l'on pèse.

P. T.

Dosage de l'argent. — MM. F. MAWROW et G. MOLLOW (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1909, p. 96). — Les auteurs emploient l'acide hypophosphoreux pour précipiter l'argent à l'état métallique. 20cc. de la solution N/10 de nitrate d'argent sont dilués avec 50 à 60cc. d'eau, portés à l'ébullition et additionnés de 1cc.5 à 2cc. d'acide hypophosphoreux pur ; on continue à chauffer jusqu'à ce que la solution soit devenue tout à fait limpide ; le préci-

pité, rassemblé, est lavé par décantation avec l'alcool à 96° jusqu'à disparition de réaction acide, filtré, séché, calciné et pesé. Les résultats sont exacts. La méthode ne le cède en rien comme rapidité et facilité aux procédés déjà connus de dosage de l'argent à l'état métallique.

Le chlorure d'argent est également réduit à l'état d'argent métallique par l'acide hypophosphoreux, mais la réaction dure beaucoup plus longtemps que pour le nitrate. E. S.

Dosage pondéral de l'argent à l'état de chromate.

— MM. F. A. GOOCH et R. S. BOSWORTH (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1909, p. 69). — Les auteurs ont établi une méthode de dosage des chromates solubles par le nitrate d'argent qui peut également servir à doser l'argent à l'état de chromate. A la solution argentique, on ajoute un excès de chromate de potassium ; on chauffe à l'ébullition, et l'on filtre au creuset de Gooch. Comme le précipité est difficile à laver, on le redissout dans l'ammoniaque ; on évapore la solution à 10 cc., afin de chasser AzH^3 ; on reprécipite le chromate d'argent, qu'on filtre ; on sèche à basse température, et l'on pèse. La présence du nitrate de sodium et celle de petites quantités d' AzO^3H libre n'influencent pas l'exactitude du dosage. Toutefois, il faut observer que AzO^3H immobilise du chromate de potassium en le transformant en bichromate. Il faut donc toujours opérer en présence d'un excès suffisant de précipitant.

Dans la même revue (p. 74) les mêmes auteurs font remarquer qu'on peut aussi doser l'argent par voie iodométrique. On peut doser le chromate non employé en se servant d'une solution titrée pour la précipitation de l'argent ; mais, comme on est obligé d'employer un excès relativement grand de chromate, il est préférable d'employer le chromate d'argent précipité et lavé comme il est dit ci-dessus. On le redissout dans l'iode de potassium, et, après dilution et acidification par SO^4H^2 , on titre par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté. E. S.

Détermination de l'argent dans les lingots d'or. —

M. E.-H. TAYLOR (*Eng. and min. Journ.*, 1909, p. 543). — A la mine Great Boulder Perseverance (W. Australia), on fond dans un creuset de porcelaine 0 gr. 5 du lingot avec 1 gr. 5 de cadmium métallique, en employant suffisamment de cyanure de potassium pour couvrir complètement les métaux pendant la fusion, laquelle est terminée en 5 minutes environ.

Après refroidissement, le cyanure est dissous, et le bouton d'alliage est introduit dans un vase avec 20 cc. d'eau bouillante ; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute quatre portions successives de 10 cc. d' AzO^3H ; après une heure d'ébullition, on dilue à 150 cc. ; on

ajoute 10 cc. de solution d'alun de fer, et l'on titre l'argent avec une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium contenant 1 gr. 6 de sel pur par litre.

La solution de sulfocyanure est titrée avec de l'argent pur, chaque cc. équivalant à environ 4 parties 483 d'argent pour 1.000.
P. T.

Détermination de l'or dans les ligois de cuivre.

— M. F. F. HUNT (*Eng. and min. Journ.*, 1909, p. 465). — On chauffe un mélange de 80 cc. de SO_4H^+ et de 25 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 16 p. 100, et, lorsqu'il est assez chaud, on introduit *l'assay-ton* de la tournure du cuivre à essayer; lorsque la réaction est terminée, on refroidit et l'on ajoute, en agitant, 400 cc. d'eau; on fait bouillir et l'on filtre; on sèche le résidu; on calcine et l'on scorifie avec 35 gr. de plomb et 1 gr. de silice; on couple et l'on fait le départ.

Si l'on doit aussi doser l'argent, le filtratum est oxydé au permanganate de potassium, puis on ajoute 1 cc. d'une solution saturée de chlorure de sodium et 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'acétate de plomb; on agite; on laisse reposer pendant une nuit; on filtre; on ajoute le résidu obtenu au résidu aurifère, et l'on scorifie le tout.
P. T.

Analyse de la magnésite. — M. F. HUNDESHAGEN (*Zeit. offenl. Chem.*, 1909, p. 85, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 363). — 1 gr. de magnésite pulvérisée, additionné de 80 cc. d' HCl à 5 p. 100, est porté à l'ébullition pendant 15 minutes; on filtre; le filtratum est évaporé à siccité, repris par 30 cc. d'eau chaude contenant 4 gr. de sulfate de soude; on ajoute alors 40 cc. d'alcool à 90°, en agitant constamment, puis on chauffe pendant 3 heures à une température de 17°5 à 20°; le précipité cristallin de sulfate de chaux est filtré, lavé à l'alcool à 50°, dissous dans HCl chaud; le calcium précipité est dosé sous forme d'oxalate, après séparation de la petite quantité de fer qui a pu être entraînée; le filtratum alcoolique est évaporé; le fer et la magnésie sont dosés comme de coutume.

On peut faire le dosage de la magnésie en opérant sur une autre prise d'essai, séparant au préalable le fer et l'alumine, puis précipitant ensemble la magnésie et la chaux sous forme de phosphates, lesquels sont filtrés, lavés, calcinés et pesés, puis déduisant la quantité de phosphate de chaux correspondant à la chaux dosée d'autre part.

La magnésie pouvant se trouver sous forme d'oxyde, d'hydroxyde et de carbonate, on dose l'hydrate en chauffant l'échantillon séché à une température de 300-350°, puis le carbonate par perte à la calcination au rouge clair.

En déduisant la quantité de magnésie correspondant à ces deux déterminations du chiffre total de la magnésie, on obtient l'oxyde de magnésie.

P. T.

Dosage du protoxyde de fer dans la magnétite. — M. R.-B. GAGE (*Journ. of. amer. chem. Soc.*, 1909, p. 381, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 366). — Dans un creuset de platine, on pèse 0 gr. 5 de minerai, et on le dispose dans une ouverture ménagée dans un disque de carton d'amiante. Le minerai est humecté avec de l'eau, puis on y introduit deux petits morceaux de fil de platine, afin d'éviter le débordement et les projections.

On ajoute alors un mélange froid de 10 cc. d'acide fluorhydrique et 15 cc. de SO_4H_2 dilué au 1/3; on couvre le creuset; on place un entonnoir enduit intérieurement de paraffine sur le carton d'amiante, en mettant un peu d'eau pour faire joint; la douille de l'entonnoir est reliée à un récipient contenant CO_2 , qui permet d'expulser l'air se trouvant sous l'entonnoir; on chauffe à douce ébullition pendant 5 à 6 minutes environ; on laisse refroidir le creuset, et on le retire, toujours soigneusement clos, puis on le place dans un bécber contenant 400 à 500 cc. d'eau distillée bouillie et froide; on mélange rapidement à l'eau le contenu du creuset; on ajoute une solution contenant un excès de phosphate de chaux suffisant pour neutraliser l'excès d'acide fluorhydrique, puis on titre aussi rapidement que possible avec une solution de permanganate de potassium.

Les essais en double ne doivent s'écarter que de 0 cc. 1 de solution de permanganate de potasse titrée de façon que 1 cc. corresponde à 0 gr. 0025 de Fe.

La liqueur de phosphate de chaux, pour 0 gr. 5 de minerai, s'obtient en mettant en suspension 5 gr. de carbonate de calcium dans 50 cc. d'eau distillée et agitant lentement avec 10 cc. de solution d'acide orthophosphorique à 85 p. 100.

P. T.

Dosage du fer et de l'alumine dans les phosphates. — M. T. S. GLADDING (*Journ. Ind. and Eng. Chem.*, 1909, p. 249, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 485). — On fait bouillir pendant une heure 5 gr. de phosphate avec 50 cc. d' HCl étendu de son volume d'eau; on filtre; le filtratum est additionné de quelques cc. d'eau oxygénée; on fait bouillir; après refroidissement, le volume est porté à 250 cc.; on prélève 25 cc. (correspondant à 0 gr. 5), qu'on fait bouillir; on ajoute un léger excès d' AzH_3 , puis HCl en quantité suffisante pour redissoudre complètement le précipité; la solution limpide est traitée à l'ébullition par 1 gr. d'oxalate d'ammonium; on filtre; on éva-

pore le filtratum avec 5 cc. de SO_4H^2 jusqu'à fumées blanches; on refroidit, et l'on ajoute 50 cc. d'eau et 5 cc. d' HCl concentré, puis on fait bouillir jusqu'à éclaircissement de la liqueur.

On porte le volume à 150 cc., puis le fer et l'alumine sont précipités sous forme de phosphates. Le peroxyde de fer est déterminé dans 50 cc. de la solution originale par la méthode au bichromate ou au permanganate de potassium.

P. T.

Dosage volumétrique de la chaux en présence de silice soluble. — M. K. BALTHASAR (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 646). — Cette méthode est destinée à donner rapidement des résultats exacts pour les besoins techniques.

On pèse 0 gr.7 de ciment, qu'on attaque complètement par HCl dans une capsule en porcelaine; on facilite l'attaque en chauffant, et l'on en reconnaît la fin à la coloration jaune et à la consistance sirupeuse de la masse; on fait passer le contenu de la capsule dans un Erlenmeyer de 350 cc. à long col, sur lequel on a établi une jauge à un volume exact connu; on chauffe pendant 2 minutes, afin de chasser CO_2 ; on ajoute 50 cc. d'un mélange ammoniacal (25 gr. de sel ammoniac, 100 cc. d'acide acétique concentré jaugés à 1 litre avec de l'ammoniaque concentrée), et l'on fait bouillir; on ajoute, en interrompant l'ébullition, 50 cc. d'acide oxalique $\text{N}/2$; on fait refroidir, et l'on jauge; on mélange avec un agitateur pendant 3 minutes, et l'on filtre sur filtre sec. 50 cc. de liqueur limpide sont titrés au permanganate de potasse $\text{N}/10$ après addition de 5 cc. de SO_4H^2 concentré et d'un peu de sulfate de manganèse. Soit a le volume de permanganate employé. $\text{CaO} = 100 - \text{Ka}$. K est une constante en relation avec le volume auquel est jaugé l'Erlenmeyer et qu'on obtient en multipliant ce volume par 0,008.

E. S.

Dosage du tungstène. — M. TSCHELIKIN (*Berichte*, 1909, p. 1302, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 545). — Knorre avait proposé l'emploi de la benzidine pour la détermination du tungstène; l'auteur a trouvé qu'on obtient de bons résultats en employant l' α -naphtaline au lieu de benzidine.

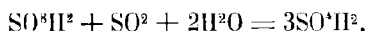
Dans l'analyse du tungstate de sodium commercial, on peut donc employer ce nouveau réactif. A 100 cc. du réactif (dans un litre 25 gr. de la base et une fois et demie la quantité théorique d' HCl), on ajoute 25 cc. d'une solution de tungstate de sodium à 2 p. 100; après un repos de 3 heures à froid, le précipité est filtré, lavé avec le réactif dilué (1 : 5), puis calciné dans un creuset de platine; on pèse l'anhydride tungstique obtenu.

P. T.

Recherche du potassium ; formation du sel de Fischer. — M. L. de KONINCK (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1909, p. 200). — L'auteur emploie, pour la recherche du potassium, la solution suivante : 50 gr. de nitrate de cobalt sont dissous dans 1 litre d'eau acidifiée avec 25 cc. d' AzO^3H ($D = 1,2$), puis versés dans une solution de 300 gr. de nitrite de sodium dans 1 litre d'eau; on laisse déposer pendant 24 à 48 heures, et l'on filtre afin de séparer la petite quantité de sel potassique formé; la solution a une couleur rouge-orangé clair, et, lorsqu'elle est ajoutée à une solution d'un sel de potassium, elle donne immédiatement un précipité jaune, même dans les solutions extrêmement diluées. La limite de la réaction est $1/10000$. Pour précipiter le cobalt, l'auteur recommande une solution contenant 35 gr. de nitrite de sodium et 22 gr. de nitrate de potassium dans 100 cc. d'eau.

P. T.

Dosage de l'oxygène actif dans les persulfates organiques. — MM. P. DOBRINER et A. OSTWALD (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 490). — A. Wolff et R. Wolfenstein ont indiqué une méthode reposant sur l'oxydation de l'acide sulfureux par l'acide persulfurique d'après l'équation suivante :



L'acide sulfurique formé est dosé à l'état de sulfate de baryum.

Pour faire l'essai, on emploie une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux, additionnée de chlorure de baryum. Cette solution est filtrée avant l'emploi; le filtratum est chauffé dans une fiole d'Erlenmeyer avec la quantité pesée de persulfate et un peu d' HCl , jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux; après refroidissement, le sulfate de baryum formé est filtré et pesé. Pour calculer l'oxygène actif, il faut prendre seulement un tiers du sulfate de baryum, puisque deux tiers correspondent au soufre de l'acide persulfurique.

Cette méthode peut s'appliquer aussi aux sels minéraux de l'acide persulfurique.

N. B.

Emploi du nitron pour le dosage de l'acide nitrique. — H. FRANZEN et E. SÖHMANN (*Journ. prakt. Chem.*, 1909, p. 330, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 546). — Les auteurs ont trouvé que AzO^3H peut être dosé exactement dans des solutions contenant de grandes quantités de matières organiques, pourvu qu'on ajoute 2 cc. à 2 cc. 5 de SO^4H^2 concentré pour chaque 200 cc. de solution. Cette addition de SO^4H^2 empêche toute précipitation d'oxalate de nitron et aussi la formation de solution colloïdale de nitrate de nitron.

Lorsque AzO^3H et AzO^2H sont présents, ce dernier peut être

transformé en AzO^3H par l'eau oxygénée ou décomposé par le sulfate d'hydrazine.

P. T.

Détermination colorimétrique des nitrates. — M. W. A. SYME (*Jour. Ind. and Eng. Chem.*, 1909, p. 188, d'après *Jour. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 375). — Dans les terres contenant des matières organiques, on prélève 50 cc. de l'extrait fortement coloré ; on chauffe à 60-70° ; on mélange avec 1 cc. de SO^4H^2 dilué (1 pour 5), et l'on ajoute un excès de solution de permanganate de potasse ; le tout est maintenu au bain-marie pendant 15 minutes ; on filtre ; on rend légèrement alcalin avec Na^2CO^3 , et l'on évapore à siccité ; le résidu est repris par l'eau et filtré, et les nitrates sont déterminés comme de coutume avec le réactif sulfophéniqué et l'ammoniaque.

P. T.

Détermination volumétrique de petites quantités d'arsenic — MM S. W. ANDREW et H. V. FARR (*Amer. Jour. of Science*, 1909, p. 316, d'après *Jour. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 493). — Environ 20 cc. de la solution à examiner sont mélangés avec 50 cc. d'une solution obtenue en dissolvant 20 gr. de chlorure stanneux et 40 gr. d'acide tartrique dans un litre d' HCl à 40 p. 100 ; ce mélange est maintenu pendant 2 à 3 heures à la température de 35° à 40°, dans une bouteille bien close, jusqu'à ce que l'arsenic soit complètement précipité ; l'arsenic est filtré sur de l'amiante, lavé avec HCl concentré et exempt de chlore, puis l'amiante et l'arsenic sont introduits dans un bécber avec une quantité de solution d'iode N/100 ou N/10, de 10 à 100 pour 100 supérieure à celle indiquée par l'équation :



On ajoute suffisamment de bicarbonate ou de phosphate de sodium pour maintenir la solution neutre, puis, lorsque tout l'arsenic est dissous, on titre l'excès d'iode avec une solution d'arsénite de soude N/100 ou N/1000.

P. T.

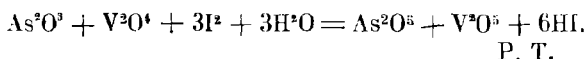
Dosage de l'acide arsénique, de l'acide antimoni- que et de l'acide vanadique. — M. G. EDGAR (*Amer. Jour. of Science*, 1909, p. 299, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 493). — Une portion de la solution contenant les acides est portée à l'ébullition avec de l'acide tartrique ou oxalique jusqu'à ce que la couleur bleue du tétr oxyde de vanadium indique une réduction complète ; on refroidit ; on neutralise presque complètement avec le bicarbonate de sodium, et l'on ajoute un excès de solution d'iode, puis un excès de bicarbonate de soude ; on laisse reposer pendant une demi-heure ; on additionne d'un

excès connu de solution titrée d'acide arsénieux, et l'on titre avec une solution d'iode.

Une autre portion, acidifiée avec SO_2H_2 , est chauffée sous pression, pendant 1 heure, au bain-marie, avec une solution concentrée d'acide sulfureux. L'excès de SO_2 est chassé à l'ébullition par un courant de CO_2 ; on refroidit ; on neutralise, et l'on titre comme précédemment.

Le premier titrage donne le vanadium ; le deuxième, la somme du vanadium et de l'arsenic.

La réoxydation a lieu suivant l'équation :



L'arsenic dans l'électrolyse ; action réductrice de l'hydrogène électrolytique. — M. M.-W. THOMSON, (*Proc. Roy. Soc. Edinburgh.*, 1909, p. 54, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 364). — L'auteur a déterminé la rapidité avec laquelle l'hydrogène arsénié, provenant de la réduction de l'acide arsénique ou arsénieux, se dégage des cathodes de différents métaux.

Dans chaque expérience, on opère sur 5 cc. d'une solution contenant 50 unités d'arsenic, additionnée de 25 cc. de SO_2H_2 dilué à 1/6. Densité de courant = 3 ampères.

Quantités réduites sur 100 parties, pendant 25 minutes.			
Cathode	Acide arsénieux	Acide arsénique	Surtension (volts)
Plomb	400	98,5	0,64
Zinc	400	41,0	0,70
Cadmium	400	27	0,48
Étain	400	18,5	0,53
Argent	400	0	0,45
Graphite	400	4	—
Fer	93	40,5	0,08
Platine	88,5	0	0,09
Aluminium	82	9	—
Or	74	4	0,02
Cobalt	43,5	0	—
Nickel	42,5	0	0,21
Palladium	38	0	0,46

P. T.

Analyses électrolytiques rapides. — M. H. FILIPPO (*Chem. Weekblad*, 1909, p. 226, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 545). — On introduit 30 à 60 gr. de mercure dans un flacon dont le fond est muni d'un fil de platine pris dans le

verre. Un autre fil, façonné en spirale plate à une extrémité, sert d'anode. Après avoir fait les connexions, la solution à électrolyser est introduite dans le flacon, et un électrolyte inerte (SO^4H^2 , AzO^3H , K^2SO^4) est ajouté en quantité suffisante pour avoir un voltage de 6 à 10 volts, avec un ampérage de 2 à 4 amp., l'anode étant à environ 1 centimètre au-dessus de la cathode de mercure ; on met en mouvement, et, lorsque l'électrolyse est terminée, on enlève le liquide avec une pipette, sans arrêter le courant ; on lave deux fois à l'eau, une fois à l'alcool, et l'on pèse après avoir séché à 50°.

P. T.

Recherche de faibles quantités de carbonate de sodium dans les eaux. — M. J. FLAMAND (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1909, p. 297). — Si l'on étudie l'action des divers sels qu'on rencontre dans les eaux naturelles vis-à-vis du houblon à l'ébullition, on constate que les chlorures et les sulfates de calcium et de magnésium donnent une décoction d'une couleur verticlaire ; les carbonates de calcium et de magnésium, une coloration brun-rose ; les carbonates et bicarbonates alcalins, une coloration rouge sensible.

Il faut seulement 1 gr. de carbonate alcalin pour avoir, avec le houblon à l'ébullition, la coloration rouge.

Or, ces faibles quantités de carbonates alcalins passent inaperçues dans l'analyse courante des eaux.

M. Seyffert a indiqué une méthode permettant de déterminer la quantité de carbonates alcalins que peut renfermer une eau : on commence par déterminer, par la méthode usuelle, CaO , MgO , Fe^2O^3 , Al^2O^3 , SiO^2 , Az^2O^5 , etc. ; on traite ensuite 500 cc. d'eau par 10 cc. de SO^4H^2 normal, et l'on concentre au bain-marie dans une grande capsule, jusqu'au volume de 250 cc. environ. Il ne faut pas concentrer davantage, afin d'éviter des pertes, principalement d' HCl . On titre alors avec la baryte ou la soude ; du volume de liqueur titrée employée on conclut à la quantité de SO^4H^2 qui a été absorbée par la transformation des carbonates en sulfates et à la quantité d'acide carbonique combiné que renfermait l'eau.

On considère comme sulfates les bases combinées au chlore, à l'acide silicique, à l'acide nitrique, etc., et l'on calcule la quantité de SO^4H^2 correspondante. Si l'on ajoute cette quantité à celle de SO^4H^2 qu'on a trouvée dans l'eau primitive et à celle qu'on vient de trouver par titration, et qui est nécessaire pour déplacer l'acide carbonique combiné, on trouve la quantité de SO^4H^2 qui serait nécessaire pour transformer en sulfate la totalité des bases présentes.

On combine alors toutes les bases (CaO , MgO , etc.) avec SO^4H^2 ; on fait la somme des quantités de SO^4H^2 nécessaires pour ces combinaisons, et l'on retranche cette somme de la quantité totale

de SO^2H^2 calculée ; si l'eau renferme des alcalis, il doit y avoir un reste de SO^2H^2 ; on combine ce reste à Na^2O , et l'on connaît ainsi la teneur de l'eau en alcalis, exprimés en Na^2O .

Ainsi, une eau composée artificiellement de sulfate de calcium, de carbonate de magnésium, de chlorure de sodium et de carbonate de sodium, le tout dissous dans un excès d'acide carbonique, donne un liquide dont l'analyse a donné les chiffres suivants :

CaO	49,20	gr. par hectol.
MgO	1,50	»
SO^2H^2	10,05	»
Cl	1,56	»
CO^2 combiné	12,30	»

Si l'on combine ces résultats suivant les règles usuelles, on trouve :

3,45 MgCO^3 contenant	1,65 CO^2
24,20 CaCO^3 —	10,65 —
13,72 CaSO^4	
4,51 Na^2SO^4	
2,57 NaCl	
	12,30 CO^2 combiné.

De cette façon, la présence du carbonate de sodium se trouve complètement masquée.

Il en est tout autrement si l'on applique la méthode de Seyffert. En effet, l'eau aurait la composition suivante :

3,47 MgCO^3 contenant	1,66 CO^2
21,71 CaCO^3 —	9,55 —
17,09 CaSO^4	
2,63 Na^2CO^3 —	1,09 —
2,57 NaCl	
	12,30 CO^2 combiné.

La teneur de l'eau en carbonate de sodium, qu'on doit supposer à l'état de bicarbonate, apparaît donc ici très nettement.

Conservation du papier à filtrer ; son influence sur certains dosages. — M. DE KONINCK (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1909, p. 221). — Il importe, pour certains dosages, de conserver soigneusement les filtres à l'abri des vapeurs du laboratoire, que le papier est particulièrement apte à absorber.

E. Mallinckrodt et W. N. Stull ont observé que le papier conservé sans précautions peut contenir des produits de nature à influencer sur les dosages alcali- et acidimétriques délicats, notam-

ment sur la détermination de l'alcalinité et de la dureté des eaux, si le liquide doit être filtré. Parmi ces produits, on peut signaler l'acide chlorhydrique, le chlorure ammonique, ou encore l'ammoniaque. En outre, le papier peut contenir des composés nitreux en quantité suffisante pour déterminer la mise en liberté d'iode d'un iodure bien pur, et, de fait, il bleuit parfois lorsqu'on le mouille d'une solution d'iodure potassique ou cadmique légèrement acidulée.

A l'occasion d'essais de dosage chlorométrique du nickel, dosage basé sur la précipitation de ce métal sous forme d'hydrate nickélique et sur la détermination de l'oxygène disponible de ce précipité par iodométrie, M. Lejeune, préparateur de M. de Koninck, a constaté qu'il obtenait une mise en liberté d'iode en quantité plus considérable lorsqu'il introduisait dans l'appareil le précipité avec le filtre de papier sur lequel il l'avait recueilli, que lorsqu'il employait un filtre d'asbeste.

Ce résultat s'expliqua lorsque, en traitant directement par HCl du papier à filtrer seul, on obtint un dégagement de chlore, c'est-à-dire une mise en liberté d'iode très appréciable, dans le condenseur.

Mallinckrodt et Stull attribuent la présence de composés nitrés à l'absorption de vapeurs nitreuses du laboratoire. M. de Koninck croit qu'il se produit plutôt une sorte de nitrification, c'est-à-dire une combinaison de l'oxygène et de l'azote atmosphériques, sous l'influence de l'humidité et de la porosité du papier.

Différenciation des pétroles d'origines différentes. — M. F. SCHWARTZ (*Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt. Gross. Lichterfelde West*, 1909, p. 25, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 467). — Les pétroles américains, même les mieux raffinés, sont caractérisés par leur indice d'iode élevé (6), contre 0,7 à 3 pour les pétroles européens, et leur faible poids spécifique (0,788 à 0,802 à 15°).

Le pétrole ayant un faible indice d'iode et un poids spécifique au-dessus de 0,815 peut généralement être considéré comme d'origine russe, mais parfois peut être roumain ou allemand.

Les pétroles russes restent liquides à — 20°, tandis que les pétroles roumains (excepté ceux de Bustenari) et allemands deviennent plus ou moins visqueux.

Les parties légères des pétroles russes ont un poids spécifique supérieur (0,800-0,806) aux mêmes portions des pétroles roumains ou allemands (0,780-0,794).

La différenciation entre ces deux derniers est pratiquement impossible.

Les pétroles ayant un faible indice d'iode et une densité de 0,808 à 0,815 peuvent être gallicien, roumain, allemand ou russe (pétrole « Meteor »).

Ce dernier peut être décelé par le poids spécifique élevé de ses parties les plus volatiles et aussi par son point d'inflammation plus élevé (30-37°).

Les espèces inférieures des pétroles de Gallicie deviennent très visqueuses par le refroidissement.

Le point d'inflammation du pétrole de Gallicie est faible (26 à 32°), comparé à celui des pétroles de Roumanie (31-34°) et d'Allemagne (31-39°).

P. T.

Recherche du caramel dans le vin, les spiritueux et la bière. — M. le Dr A. JAGERSCHMID (*Zeits. f. Unters. d. Nahrung. und Genussmittel*, 1909, p. 269). — Pour rechercher le caramel dans le vin, dans les spiritueux et dans la bière, l'auteur recommande le procédé suivant : on mélange 100 cc. de vin ou de bière dans un bécber de très grande hauteur avec une solution d'albumine (composée de parties égales de blanc d'œufs frais et d'eau) ; on chauffe sur feu direct jusqu'à séparation complète de l'albumine ; on évapore le filtratum au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on émulsionne une partie par l'éther, l'autre par l'acétone, dans une capsule de porcelaine ; la solution éthérée est versée peu à peu dans un ou deux trous d'une plaque de porcelaine pointillée ; après évaporation de l'éther, on ajoute, à l'aide d'une pipette, 1 à 2 gouttes d'une solution fraîchement préparée de résorcine à 1 p. 100 dans HCl concentré.

En présence du caramel, il se produit immédiatement une coloration permanente rouge-cerise.

L'extrait par l'acétone, filtré au besoin, placé dans un verre à réaction et additionné d'HCl concentré, donne, en présence du caramel, une coloration rouge-cramoisi.

Recherche du glucose. — MM. P. DOBRINER et A. OSTWALD (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 486). — Pour la recherche du glucose par la réduction à froid de la liqueur cupro-alkaline, A. Gawalowski a indiqué une méthode consistant à préparer d'abord une liqueur cuivrique d'après Monnier, en dissolvant, d'une part, 40 gr. de sulfate de cuivre et 3 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque dans 160 cc. d'eau, et, d'autre part, 130 gr. de soude caustique dans 600 cc. d'eau. Après refroidissement de la lessive, on y dissout 80 gr. de tartrate acide de potasse ; on ajoute la solution cuivrique à cette dernière solution, et l'on complète 1 litre ; on agite et on laisse déposer.

Si l'on agite cette solution avec une assez grande quantité d'alcool à 90-92°, il se forme deux couches, dont la supérieure est vert-bleuâtre, et l'inférieure, huileuse, est bleu foncé. Celle-ci sert de réactif pour la recherche du glucose à froid ; on la con-

serve en flacon coloré et en lieu frais; elle peut ainsi rester inaltérée pendant longtemps. Le réactif se compose principalement de tartrate double de cuivre et d'ammonium et a un poids spécifique de 1,409 à 1,412. A la température de 20°, il se sépare déjà une grande quantité d'oxydure de cuivre.

Le glucose réagit rapidement à une température inférieure à 20°, tandis que le saccharose ne réagit pas même au bout de 16 heures; une dilution quelconque de la solution cuivrique par la solution sucrée n'influence pas l'exactitude de la réaction. Le réactif est encore sensible pour une teneur en glucose de 0,5 p.100.

N. B.

Dosage de la glycérine dans le vin et la bière. — M. L. GRUNHUT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 386). — F. Zetzche a indiqué le procédé suivant : dans une éprouvette de 100 cc. contenant quelques perles de verre, on introduit 10 cc. de solution de glycérine à 1 p.100 et 5 cc. de chlorure de benzoyle avec 15 cc. de lessive de soude de poids spécifique 1,3, et l'on agite jusqu'à ce que le mélange commence à s'échauffer; on le place alors dans un bain à 15°; on agite de temps en temps jusqu'à destruction complète du chlorure de benzoyle et séparation de l'éther-sel; après addition de phénolphtaléine, le liquide est neutralisé presque complètement avec l'acide sulfurique dilué, et finalement l'éther-sel est agité avec de l'éther et de l'éther de pétrole. Dans ce but, le liquide est transvasé dans une ampoule à séparation, en employant 15 cc. d'eau de lavage, et agité avec 35 cc. d'éther et 30 cc. d'éther de pétrole. La couche éthérée est encore agitée avec 30 cc. d'eau, et la couche aqueuse, réunie à l'eau de lavage, est agitée avec 15 cc. d'éther et 15 cc. d'éther de pétrole; la solution éthérée, purifiée, est évaporée; le résidu est desséché à 100°, dissous dans 25 cc. d'alcool à 90° et, après addition de 25 cc. d'eau, abandonnée à la cristallisation; on essore; on sèche; on pèse, et l'on ajoute comme correction 0 gr.01 au poids trouvé, afin de tenir compte de la faible solubilité dans l'alcool dilué. En multipliant par le facteur empirique 0,2375, on a la quantité de glycérine.

Le facteur empirique donné se rapproche davantage de la théorie pour le tribenzoate (0,228) que le chiffre auquel Diez a été conduit par ses expériences. Le chiffre de saponification de la substance pesée correspond mieux également au tribenzoate pur. Pour la détermination de ce chiffre de saponification, l'auteur a reconnu qu'on devait employer un assez grand excès de lessive alcoolique. Avec la solution N/10, il faut environ 100 p.100 en plus, et avec la solution N/4 environ 50 p.100.

N. B.

Recherche microchimique de la berbérine. — M. BAUER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1909, p. 11). — L'au-

teur base son procédé sur une réaction que M. Gordin a réalisée et qui consiste en une combinaison cristalline que donne la berbérine avec l'acétone en solution alcaline.

Il place sur une lame porte-objet les coupes à examiner avec quelques gouttes d'eau ; au bout de quelques minutes, lorsqu'on présume que la berbérine a pu se dissoudre, on ajoute sur la lame 1 goutte de lessive de soude additionnée de 4 à 5 gouttes d'acétone, et l'on chauffe légèrement ; il se forme immédiatement, ou au bout de 30 minutes au plus tard, des cristaux caractéristiques, formés par des lamelles brillantes, de couleur vert-jaunâtre.

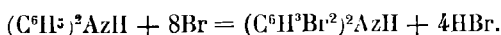
L'auteur a pu, par ce procédé, constater que certaines plantes, signalées comme contenant de la berbérine, n'en contiennent pas.

Réaction de la tropacocaïne. — M. REICHARD (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1908, p. 340) — En mélangeant une petite quantité de chlorhydrate de tropacocaïne avec une goutte de solution concentrée de nitrate de cobalt, on obtient une coloration jaune du mélange ; cette coloration passe au bleu si l'on chauffe ; après refroidissement, la coloration jaune réapparaît, pour passer encore au bleu si l'on chauffe de nouveau.

Composition chimique des cendres de l'Ipéca-cuanha. — G. S. BLAKE (*Pharmaceutical Journal*, 1909, 1, p. 765).

	Brésil	Carthagène	Johore
	p. 100	p. 100	p. 100
Cendres	2,04	2,72	1,80
K ² O	25,53	7,42	28,55
Na ² O	2,70	2,25	2,06
CaO	15,50	17,00	16,87
MgO	13,57	10,68	14,25
MnO	0,30	0,58	0,45
P ² O ⁵	12,70	5,16	13,81
SO ²	7,40	5,05	8,57
SiO ²	11,02	—	10,50
Cl	trace	trace	trace
			A. D.

Dosage de la diphenylamine. — M. W. DREGER (*Zeit. ges. Schiess und Sprengstoffw.*, 1909, p. 123, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 489). — La diphenylamine en solution alcoolique agit sur le brome avec formation de tétrabromodiphenylamine



Ce dérivé bromé est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans la benzine, le xylène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, spécialement à chaud. Il fond à 102° et cristallise en aiguilles rougeâtres, ayant un éclat soyeux.

On dissout, pour le dosage, l'échantillon dans l'alcool, ou, s'il est déjà en solution étherée, on chasse l'éther à chaud par addition d'alcool ; on ajoute goutte à goutte un excès de brome en agitant ; on mélange avec deux fois son volume d'eau, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'excès de brome et d'alcool soit chassé, en agitant constamment ; on passe le précipité dans un entonnoir ou un creuset de Gooch relié à une trompe ; on lave à l'eau chaude pour enlever les dernières traces de brome et d'alcool ; on sèche à 98°-100° jusqu'à poids constant.

Si l'on désire doser la diphénylamine dans la nitrocellulose-gélatine, le composé nitré est décomposé graduellement par une lessive de soude dans un vase assez spacieux ; on ferme ce dernier avec un bouchon à deux trous, muni d'un entonnoir à robinet et d'un tube réfrigérant, et l'on distille

La diphénylamine et les camphres sont reçus dans un récipient contenant de l'éther.

Le distillatum est ensuite agité avec du chlorure de sodium ; l'éther dissout complètement la diphénylamine, puis on continue comme il est dit précédemment.

P. T.

Dosage de la phénolphtaléine dans les préparations pharmaceutiques. — M. KOLLO (*Pharmaceutische Praxis*, 1909, n° 8). — L'auteur recommande quatre méthodes pour doser la phénolphtaléine dans les préparations pharmaceutiques.

1° On triture la préparation (pastille, tablette ou autre) de manière à la diviser ; on place la poudre dans un entonnoir dont on a garni la douille avec un tampon d'ouate, et on lave à l'acétone jusqu'à ce qu'une goutte de ce solvant ne rougisse plus avec la lessive de soude ; on évapore l'acétone au bain-marie ; on dessèche le résidu à 100°, et on le pèse.

2° On soumet la préparation pulvérisée à l'extraction par une lessive de soude à 8 p. 100 au lieu d'acétone et, dans l'extrait dilué, on précipite la phénolphtaléine par l'acide acétique ; on recueille le précipité ; on le lave à l'eau ; on l'agite avec de l'acétone ; on dessèche l'extrait acétonique, et on le pèse.

3° On extrait comme précédemment par une lessive de soude à 8 p. 100 ; on additionne la solution sodique d'une solution iodo-iodurée (2 gr. d'iode, 3 gr. d'iodure de potassium et 20 gr. d'eau) ; la couleur passe du rouge au bleu, puis au jaune ; il s'est formé de la tétraiodophénolphtaléine, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique concentré ; on recueille le précipité, qu'on

lave à l'alcool à 90°, puis à l'éther ; enfin, on le sèche à 100°, et on le pèse. La tétraïodophénolphtaléine étant un peu soluble dans l'alcool et l'éther, afin d'éviter les pertes, on pratique les lavages avec de l'alcool et de l'éther saturés de tétraïodophénolphtaléine, 1 gr. de ce dernier corps correspond à 0gr.3869 de phénolphtaléine.

4° Avec cette méthode, on pratique l'extraction comme dans la méthode n° 1, et l'on traite par l'anhydride acétique ; le dérivé acétylé est saponifié par une quantité déterminée de soude alcoolique, et l'on titre l'excès de soude. 1 cc. de soude N/10 correspond à 0gr.40 de dérivé acétylé et à 0gr.318 de phénolphtaléine.

Détermination simultanée de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane. — M. V. NESMJELOW (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 232, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 465). — L'auteur a étudié la combustion fractionnée de mélanges de ces trois gaz à l'aide de l'oxyde d'argent, de l'asbeste-palladium ou de l'oxyde de cuivre.

Il n'a obtenu aucun résultat satisfaisant avec l'oxyde d'argent, l'acide carbonique formé par oxydation de l'oxyde de carbone étant partiellement absorbé par l'oxyde d'argent, avec formation de carbonate d'argent.

Avec l'asbeste palladié, il a pu déterminer l'oxyde de carbone dans un mélange des trois gaz, mais seulement à une vitesse des gaz n'excédant pas 1 litre à la minute.

Il a obtenu de bons résultats en faisant passer les gaz sur l'oxyde de cuivre chauffé à 250°. Le méthane n'était pas altéré, tandis que l'hydrogène et l'oxyde de carbone étaient oxydés complètement.

P. T.

Analyse de l'acétate de chaux commercial. — M. T. S. GLADDING (*Journ. Ind. and Eng. Chem.*, 1909, p. 250, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 467). — Dans la méthode de l'auteur, 2 gr. de l'échantillon sont traités par 30 cc. d'eau et 10 cc. d'acide phosphorique ($D = 1,70$), et le mélange est distillé dans un flacon à long col de 300 cc., pendant environ 1 heure et demie, le volume étant maintenu constant par l'introduction continue d'eau exempte d'acide carbonique. Les vapeurs qui distillent sont condensées et recueillies dans une solution alcaline titrée.

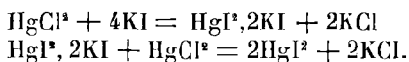
Cette méthode avait été condamnée par Frésenius et Grünhut, mais il faut remarquer que, dans leurs essais, ils employaient un courant de vapeur d'eau, ce qui introduisait une cause d'erreur signalée déjà par l'auteur et par M. Grosvenor.

P. T.

Dosage volumétrique de l'acide formique et de ses sels. — P. DOBRINER et A. OSTWALD (*Zeitsch. f. anal. Chemie*), 1909, p. 495. — Friedrich Auerbach et Werner Plüddemann ont employé un procédé basé sur les considérations suivantes : dans le titrage du chlorure mercurique par l'iodure de potassium, le trouble produit par l'iodure mercurique commence avant qu'on ait ajouté toute la quantité de chlorure mercurique nécessaire à la formation du sel double. Si l'on part de la même quantité d'iodure de potassium, l'erreur dépend du volume final de la solution. On peut donc construire des tables de correction empiriques permettant un dosage exact du chlorure mercurique au moyen du KI.

La réduction du chlorure mercurique par l'acide formique s'accomplit quantitativement en liqueur faiblement acétique, en présence d'une grande quantité d'acétate de soude et en chauffant pendant deux heures au bain-marie bouillant. D'après ces données, la méthode de MM. Portes et Ruysen pour le dosage de l'acide formique peut être appliquée d'une manière exacte et commode.

Après neutralisation de la solution à essayer et réduction à un petit volume, on l'introduit dans un petit ballon à long col de 100cc. ; on ajoute une quantité exactement mesurée de solution de chlorure mercurique et autant que la teneur présumée en acide formique l'exige ; on place le petit ballon, qui ne doit pas être tout à fait plein, dans un bain-marie bouillant pendant deux heures ; on refroidit et l'on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge ; on agite et l'on filtre sur un petit filtre sec ; on jette la première partie du filtratum ; on remplit une burette avec celui-ci, et l'on titre 2 cc. d'une solution de KI 1,25 normale, jusqu'à apparition d'un trouble rougeâtre. La réaction a lieu d'après les deux équations suivantes :



La concentration de la solution de chlorure mercurique peut être quelconque, mais elle doit être établie de telle sorte que la quantité de solution employée jointe à la substance à essayer trouve place dans le petit ballon. L'obtention d'une solution concentrée de sublimé est facilitée par l'addition de chlorure de sodium. L'auteur a employé d'abord une solution de 30 gr. de HgCl^2 et de 4 gr. de NaCl dans un litre d'eau, et plus tard une solution exactement deux fois plus forte. Si l'on dissout 58 gr. 87 de HgCl^2 avec NaCl pour un litre, 1 cc. de cette solution correspond à 50 milligr. d'acide formique.

Le calcul doit se faire en tenant compte des tables de correction établies par l'auteur.

N. B.

Détermination de la charge des soies. — M. P. HEERMANN (*Färber. Zeitung*, 1909, p. 75, d'après *Journ. of the Soc. of chem. Ind.*) — La plupart des méthodes récentes de dosage de la charge des tissus de soie sont basées sur l'extraction de la substance formant la charge.

Sisley a démontré que ces méthodes donnent des résultats uniformes dans des conditions définies, mais que de légères variations dans la pratique conduisent à des résultats différents. L'auteur constate que les soies légères, faiblement chargées, donnent des résultats erronés par ces procédés, spécialement la méthode alcaline de Ristenpart. En substituant à la solution normale de potasse caustique employée dans cette méthode un mélange à parties égales de solution normale de potasse et de glycérine à 28° B^e, l'action sur la fibre est considérablement réduite.

Ainsi, à la température de 80°, les soies chargées avec des composés de fer donnent, dans la solution de potasse-glycérine, la totalité du bleu de Prusse, lequel peut être alors reprécipité par acétification. Le fer existant sous forme d'oxyde ou de gallate reste naturellement sur la fibre.

Avec une soie fortement chargée d'oxyde et de phosphate d'étain, additionnée de bleu de Prusse, une première extraction à la solution de potasse glycinée peut être suivie de deux traitements successifs avec HCl froid à 20 p. 100.

Le phosphate d'étain est ainsi enlevé par l'acide, le bleu de Prusse par la solution glycinée, et l'oxyde d'étain reste sur la fibre.

P. T.

Composition des essences de feuilles de laurier.
(*Bulletin semestriel de Schimmel*, avril 1909, p. 62).

Pays d'origine	Densité à 15°	Pouvoir rotatoire α_D^{20}	Indice de réfraction à 20°	Indice d'acide	Indice d'éther	Indice d'éther après acétylation
France et Allemagne	de 0,915 à 0,932	de — 15° à — 18°	de 1,469 à 1,477	jusq. 2,0	de 23 à 43	de 58,3 à 77,7
Fiume	0,9281	— 13° 52'	1,47156	1,0	31,9	
Corfou	de 0,9177 à 0,9211	de — 16° 40' à — 21° 40'	de 1,46862 à 1,47107	jusq. 1,5	de 29,8 à 43,8	de 36,2 à 82,5
Chypre	0,9405	— 5° 40'	1,47372	1,6	25,3	95,6
Palestine	de 0,916 à 0,924	de — 14° à — 21°	de 1,46546 à 1,46575	jusq. 2,2	de 21 à 49	de 43,2 à 81,4
Asie Mineure ...	0,9268	— 15° 50'	1,46575	0,8	34,8	60,1

Bain d'huile. — L. W. BOSART (*Journal of american chemical Society*, 1909, p. 724). — On obtient un bain d'huile très pratique en faisant un mélange de 10 parties d'huile de coton et de 1 partie de cire d'abeilles. Ce bain a l'avantage de se solidifier par refroidissement et de fondre très facilement. Il émet peu de vapeurs jusqu'à 250 degrés et s'enflamme seulement vers 300 degrés.

A. D.

Essence de menthe. — M. F. RABAK (*Middl. Druggist*, 1909, p. 5). — L'espèce *Mentha arvensis*, var. *glabrata*, donne 0,8 p. 100 d'essence jaune pâle à odeur de menthe poivrée.

Densité	0,9267
α_D	+ 16°27
Indice d'acide	2,6
— d'éther	13,1
— d'acétyle	47
Soluble dans 2 p. 100 d'alcool à 90°.	

Cette essence ne contient pas d'aldéhydes.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

La réfractométrie et ses applications pratiques, par SIKORSKY. 1 vol. de 172 pages. (Gauthier-Villars, éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. 50. — L'application de méthodes physiques dans l'analyse chimique des matières organiques a pris dans ces derniers temps une importance considérable, et la détermination de l'indice de réfraction est devenue une opération courante dans les laboratoires de chimie.

Dans le présent volume, l'auteur expose d'abord les lois de la réfraction de la lumière et les différentes méthodes employées par les physiciens pour la mesure de l'indice de réfraction, et il décrit ensuite en détail les principaux réfractomètres modernes, tels que ceux d'Abbe, de Pulfrich, de Charles Féry, de Bertrand, d'Amagat, de Pornac, le butyroréfractomètre Wolny, l'oléoréfractomètre Amagat et Jean, le réfractomètre à inversion de Zeiss, le réfractomètre pour corps gazeux de Chappuis, le spectroréfractomètre Féry, etc.

Ensuite, l'auteur expose en détail les applications pratiques de la réfractométrie, en traitant successivement des *essais réfractométriques des solutions salines, des matières grasses, du lait, des matières sucrées, des bières, des liquides alcooliques, des essais cliniques de l'urine et du sang, et de l'essai des matières tannantes*, et il fait

suivre chacun de ces petits chapitres de tableaux donnant les valeurs cherchées. Une série de tableaux numériques termine le dernier chapitre :

Malgré ses dimensions modestes, ce volume présente un traité complet de la réfractométrie appliquée à la chimie analytique, et les spécialistes y trouveront toutes les données pratiques et toutes les constantes physiques sur les indices de réfraction. C'est ainsi qu'on trouvera, par exemple, dans le chapitre consacré aux essais des matières grasses, une *table générale de toutes les constantes de ces matières* (densité, point de fusion et de solidification, propriétés optiques, indice d'iode, d'acides gras volatiles solubles et insolubles), établie par l'auteur, une *seconde table des indices des huiles et des graisses*, due à M. Lewkowitsch, et une *table des acides gras*. Le chapitre traitant des solutions salines renferme neuf tableaux des plus intéressants.

La bibliographie détaillée qui termine le volume permet aux savants de pousser leurs recherches plus loin.

Analyse du caoutchouc et de la gutta-percha, par POXRO, chargé du contrôle chimique au sous-secrétariat des postes et télégraphes, lauréat de la Société chimique de France. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Cet ouvrage a été écrit pour ceux qui s'intéressent à l'étude du caoutchouc et de la gutta-percha, et en particulier pour les chimistes qui sont chargés de contrôler la qualité de ces produits.

Dans la première partie, l'auteur résume d'une façon succincte, mais claire, la définition, les origines botaniques et les procédés de récolte du caoutchouc. Les espèces commerciales ont été classées ensuite d'après la perte qu'elles subissent à la fabrication.

Les essais mécaniques et chimiques ont été l'objet d'une étude approfondie, et les meilleurs procédés de contrôle sont donnés avec tous leurs détails opératoires.

Les essais mécaniques comportent des épreuves de traction, de compression, d'étanchéité, de résistance, de souplesse, de dureté et d'élasticité. Quelques figures, représentant les appareils destinés à ces essais, facilitent l'intelligence de leur description.

L'auteur s'étend aussi clairement que possible sur les méthodes d'analyse chimique et donne les moyens les plus sûrs de reconnaître la qualité d'un caoutchouc brut ou manufacturé.

La deuxième partie est consacrée à la gutta-percha. Comme pour le caoutchouc, le premier chapitre donne un résumé des origines botaniques et des espèces les plus couramment employées. Les procédés de récolte sont également brièvement décrits. Les propriétés physiques et chimiques forment ensuite un chapitre spécial.

L'auteur passe dans un dernier chapitre aux méthodes analytiques employées à reconnaître la qualité d'un produit commercial, puis il étudie les résines renfermées dans quelques gutta-percha, et enfin il termine l'ouvrage par un extrait du cahier des charges de quelques administrations donnant les conditions de réception des objets en caoutchouc ou des câbles sous-marins.

Soudure autogène et aluminothermie, par E. CHATELAIN, licencié ès sciences, professeur aux laboratoires Bourbouze, 1 vol. de 178 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6^e). Prix : 3 fr. 25. — Nous ne pouvons mieux faire, pour présenter cet excellent livre, que de reproduire la préface que lui a consacrée M. Le Chatelier :

Le petit volume de M. Chatelain est un ouvrage élémentaire, s'adressant aux praticiens. Il ne s'attache pas à décrire le mode opératoire et les tours de main de la soudure, parce que ses lecteurs sont censés les connaître, et, s'ils ne les connaissent pas, ils perdraient leur temps à vouloir les apprendre dans un livre. Pour acquérir un métier, il faut le pratiquer sous la direction de maîtres expérimentés.

Le but de cet ouvrage est de faire connaître aux personnes s'intéressant à la soudure et la pratiquant les principes scientifiques essentiels mis en œuvre dans cette opération et les différents procédés imaginés pour atteindre le but cherché. Les réactions chimiques sont évidemment le point de départ ; elles dégagent de la chaleur en quantité connue par avance ; les appareils imaginés pour appliquer cette chaleur à un usage déterminé diffèrent seuls entre eux. La concurrence industrielle a donné lieu à des luttes très vives entre les inventeurs ; M. Chatelain a su résumer d'une façon impartiale les efforts de chacun d'eux.

Lorsque j'ai étudié les conditions générales de la combustion de l'acétylène et indiqué hypothétiquement la possibilité de son emploi à la fusion ou à la soudure des métaux, je ne croyais pas que la pratique suivrait de si près les indications bien vagues de la théorie. Les vitesses énormes de combustion des mélanges d'acétylène et d'oxygène semblaient un obstacle absolu à l'emploi d'un procédé de chauffage par trop dangereux ; c'est précisément en s'appuyant sur mes mesures de vitesse de propagation de la flamme, que M. Picard créait, quelques années plus tard, le chalumeau de la Société de l'acétylène dissous, point de départ de tous les appareils similaires aujourd'hui en service.

Il y a quelques années encore, on se demandait s'il était prudent de mêler, même au laboratoire, quelques litres d'acétylène et d'oxygène. Aujourd'hui, on emploie des mètres cubes de ces mélanges pour poser aux chaudières marines des pièces de plusieurs mètres carrés, sans plus s'en occuper que s'il s'agissait de réparer un vieux vêtement en drap.

Les ouvriers qui appliquent tous les jours ces procédés de soudure mettent en œuvre les phénomènes les plus surprenants de la chimie et de la physique. Il est bon de le leur dire, non seulement pour les aider à mieux faire leur besogne journalière, mais aussi, si cela est possible, pour jeter un souffle de poésie sur leur métier un peu monotone.

M. Chatelain a fait une œuvre bonne et utile en écrivant ce livre où il a montré une égale connaissance de la manipulation des appareils et de la psychologie des lecteurs. Il a assez pratiqué les uns et les autres pour pouvoir parler en toute compétence.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret délimitant le territoire dont les vins ont droit à la dénomination Banyuls. — Par décret du 18 septembre 1909, publié au *Journal officiel* du 24 septembre, l'appellation régionale *Banyuls* est exclusivement réservée aux vins récoltés et manipulés sur le territoire des communes de Cerbière, Port-Vendres, Banyuls et sur la partie de la commune de Collioure voisine des précédentes jusqu'au Ravaner.

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 Michélet, Paris, (6).

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.

CHIMISTE diplômé de la Faculté de Paris, licencié ès sciences, quelques travaux de chimie organique, références comme analyste, demande place industrie banlieue parisienne. — Ecrire Dupuis, 26, rue Denfert-Rochereau, Paris 5^e.

INGÉNIEUR-CHIMISTE licencié ès sciences, ancien chef de laboratoire et chef de fabrication, désire situation région de Paris ou du Nord. — S'adresser R. Gardinier, 93, rue de Robecq, à Rouen.

ON DEMANDE ingénieur-chimiste de 30 à 35 ans pour installer et diriger en Perse une fabrique de savon. — S'adresser à la Légation de Perse, 64, avenue Malakoff, Paris.

CHIMISTE diplômé, 35 ans, ne désirant être occupé que quelques jours par semaine, ferait, chez industriel de Paris ou banlieue, analyses de produits chimiques ou d'engrais à des conditions avantageuses. Peut aussi faire essais de produits chimiques et pharmaceutiques d'après méthodes du Codex 1908. Références de premier ordre. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, aux initiales E. P. M.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Procédé de dosage direct de deux corps coexistant sans séparation,

Par M. le D^r ATH. J. SOFIANOPOULOS, d'Athènes.

On connaît les difficultés que présente l'analyse de certains mélanges ou combinaisons de plusieurs corps ayant des propriétés chimiques analogues et appartenant à des groupes naturels, tels que ceux du fer, manganèse, nickel et cobalt ou ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux. Parmi ces difficultés, la plus fréquente est la propriété qu'ont certains corps de se précipiter avec le même réactif, ce qui entraîne des manipulations compliquées et exige l'emploi de nombreux réactifs. De plus, des pertes ont lieu pendant toutes ces opérations. C'est ce qui se produit lorsqu'on lave avec beaucoup d'eau bouillante un sel qui est un peu soluble dans celle-ci ; c'est, par exemple, le cas de la séparation du calcium et du magnésium. Dans ce cas encore, comme dans plusieurs autres, si l'on veut doser la chaux par calcination de l'oxalate, on pèse toujours, comme nous l'avons constaté, un mélange de chaux et de carbonate de calcium, quelque prolongée que soit la calcination.

En partant de ces idées, j'ai cherché un procédé permettant, sinon d'aplanir toutes les difficultés que présente l'analyse quantitative de plusieurs corps, du moins d'abrégier d'une manière sensible et beaucoup plus sûre la détermination simultanée de deux corps au moins, appartenant à une famille naturelle et se rencontrant ensemble dans la plupart des cas.

Comme principe de ce procédé, nous supposons qu'un mélange de deux sels d'un même acide a un poids qui dépend, d'une part, des équivalents des deux éléments dont on a les sels et des équivalents de ces mêmes sels constituant le mélange, et, d'autre part, de la quantité de chacun de ces éléments existant dans le mélange.

Soient p et q les équivalents des deux éléments, $p + a$ et $q + a$ les équivalents de leurs sels avec un acide donné, et x, y les quantités des éléments contenus dans le mélange considéré. Nous disons que : p unités de poids du premier de ces éléments, en se combinant avec l'acide en question, donnent un sel à équivalent $p + a$; par contre, une unité de poids du même élément donnera

NOVEMBRE 1909.

la quantité : $\frac{p+a}{p}$, et les parties x contenues dans le mélange auront un poids : $\frac{p+a}{p} x$. Par une hypothèse analogue, nous trouvons que l'autre sel possède dans le mélange un poids égal à $\frac{q+a}{q} y$. Ces deux poids doivent constituer le poids du mélange A donné par la pesée; donc nous avons :

$$\frac{p+a}{p} x + \frac{q+a}{q} y = A$$

Si nous agissons sur le mélange de deux sels au moyen d'un acide qui peut, en déplaçant le premier acide, former avec les éléments de nouveaux sels, nous obtiendrons un mélange que nous pourrions peser après évaporation de l'excès de l'acide. Il faudra toujours chercher à obtenir des sels stables, pouvant être chauffés sans la moindre transformation. Supposons, en effet, que la seconde pesée ait donné la somme B des poids des deux nouveaux sels. Nous savons que $p+b$ et $q+b$ sont les équivalents de ces nouveaux composés et alors :

$$\frac{p+b}{p} x + \frac{q+b}{q} y = B.$$

D'après cette façon de voir nous avons formé un système de deux équations qui peut donner les valeurs des deux inconnues cherchées et déterminer ainsi par deux seules pesées les quantités des deux corps constituant le mélange. La solution du système est :

$$x = Ap \frac{q+b}{(p-q)(b-a)} - Bp \frac{q+a}{(p-q)(b-a)}$$

et

$$y = Bq \frac{p+a}{(p-q)(b-a)} - Aq \frac{p+b}{(p-q)(b-a)}.$$

Cette solution s'applique généralement à tous les mélanges de deux sels métalliques quelconques, pourvu qu'on prenne les précautions expérimentales habituelles.

Nous avons cherché, dans le cours de nos expériences, si nous pouvions déterminer par le même procédé plus de deux corps, en combinant ceux-ci successivement avec un même nombre d'acides, et obtenir ainsi des composés possédant des poids différents pour chacun des acides. Admettons que nous ayons n corps à doser et que nous combinions ces corps avec n acides différents; nous obtenons le système suivant :

$$\left. \begin{aligned} \frac{k+a}{k} x + \frac{l+a}{l} y + \frac{m+a}{m} z + \dots + \frac{s+a}{s} w &= A; \\ \frac{k+b}{k} x + \frac{l+b}{l} y + \frac{m+b}{m} z + \dots + \frac{s+b}{s} w &= B; \\ \frac{k+c}{k} x + \frac{l+c}{l} y + \frac{m+c}{m} z + \dots + \frac{s+c}{s} w &= C; \\ \dots &\dots \\ \frac{k+n}{k} x + \frac{l+n}{l} y + \frac{m+n}{m} z + \dots + \frac{s+n}{s} w &= N. \end{aligned} \right\} (1)$$

Avec ce système, nous sommes conduits de prime abord à conclure que nous pouvons déterminer par n pesées la composition quantitative du mélange supposé de n corps. Nous remarquons que ce système est susceptible d'une solution à cause des lois chimiques suivant lesquelles sont formés les premiers membres des équations (1) et de nos pesées; il reste à examiner si le système peut déterminer les inconnues, c'est-à-dire s'il possède une solution unique.

A cet effet, nous remarquons que le système (1) se transforme en le suivant :

$$\left. \begin{aligned} (x+y+z+\dots+w) + a \left(\frac{x}{k} + \frac{y}{l} + \frac{z}{m} + \dots + \frac{w}{s} \right) &= A \\ (x+y+z+\dots+w) + b \left(\frac{x}{k} + \frac{y}{l} + \frac{z}{m} + \dots + \frac{w}{s} \right) &= B \\ \dots &\dots \\ (x+y+z+\dots+w) + n \left(\frac{x}{k} + \frac{y}{l} + \frac{z}{m} + \dots + \frac{w}{s} \right) &= N \end{aligned} \right\} (2)$$

et en posant

$$\left. \begin{aligned} X &= x + y + z + \dots + w \\ Y &= \frac{x}{k} + \frac{y}{l} + \frac{z}{m} + \dots + \frac{w}{s} \end{aligned} \right\} (3)$$

en le suivant

$$\left. \begin{aligned} X + aY &= A \\ X + bY &= B \\ \dots &\dots \\ X + nY &= N \end{aligned} \right\} (4)$$

Comme ces équations sont compatibles, nous avons :

$$\begin{vmatrix} 1 & a & \dots & 1 \\ a & b & \dots & n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A & B & \dots & N \end{vmatrix} = 0.$$

Or les deux premières des équations (4) déterminent les inconnues X et Y, car nous avons :

$$a - b \cong 0.$$

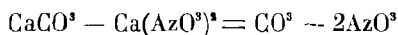
Nous en déduisons :

$$\left. \begin{aligned} X &= -\frac{Ab - Ba}{a - b} \\ Y &= \frac{A - B}{a - b} \end{aligned} \right\} (5)$$

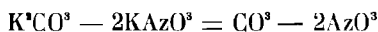
Portant ces valeurs dans les équations (3), nous avons un système de deux équations compatibles à une inconnue. Donc ce système est indéterminé, et son indétermination est du $n-2^{\circ}$ degré, car $n-2$ des inconnues x, y, z, \dots, w peuvent recevoir des valeurs arbitraires, et alors les inconnues restantes obtiennent des valeurs correspondantes déterminées.

Il s'ensuit que le système équivalent est indéterminé et que son indétermination est du $n - 2^{\circ}$ degré.

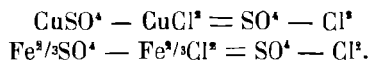
L'indétermination du système provient de ce fait que la différence des poids moléculaires des sels d'un corps donné avec deux acides est la même pour les mêmes sels d'un autre corps quelconque, et elle est égale à la différence des groupes de ces acides qui, en se combinant avec le même nombre d'atomes ou à l'équivalent des éléments, forment les sels. Par exemple, la différence :



est égale à la différence :



et pour celles-ci :



Cela étant donné, nous nous bornons à la solution d'un système des trois équations avec trois inconnues, dans lequel nous pourrions donner une valeur quelconque à l'une de ces inconnues, et nous trouverons les valeurs correspondantes des deux autres. Nous pouvons appliquer cela à l'analyse chimique en déterminant à part l'un des constituants d'un mélange ternaire. On rencontre ce dernier cas dans plusieurs circonstances et dans les analyses les plus fréquentes, telles que celles des minerais de fer, dans lesquels on procède au dosage de Fe, Mn, Al, ou dans les

minerais de manganèse, dans lesquels on veut doser les mêmes corps, et en plus Ba, Ca, Mg. Si l'on pose égale à P la quantité du métal qu'on détermine à part, le système prendra la forme :

$$\begin{aligned} \frac{k+a}{k} x + \frac{l+a}{l} y &= A - \frac{m+a}{m} P \\ \frac{k+b}{k} x + \frac{l+b}{l} y &= B - \frac{m+b}{m} P \end{aligned}$$

et la solution du système sera la suivante :

$$\begin{aligned} x &= Ak \frac{l+b}{(k-l)(b-a)} - Bk \frac{l+a}{(k-l)(b-a)} + Pk \frac{1 - \frac{l}{m}}{k-l} \\ y &= Bl \frac{k+a}{(k-l)(b-a)} - Al \frac{k+b}{(k-l)(b-a)} + Pl \frac{1 - \frac{k}{m}}{k-l} \end{aligned}$$

Si donc il y a trois corps à doser, nous opérons comme s'il n'y en avait que deux, et, sur une autre prise d'essai, nous dosons le troisième et nous appliquons les formules trouvées.

En appliquant la partie théorique à l'expérience, on voit que le plus grand avantage de notre système consiste dans la suppression de la multitude des filtrations et des lavages qui accompagnent le dosage d'un mélange des corps et qui sont, comme nous l'avons déjà dit, la cause d'erreurs non négligeables. En effet, par notre procédé, les filtrations sont réduites à une seule, la première, et le traitement se fait dans une capsule de platine, du commencement jusqu'à la fin de l'analyse. De plus, le poids de la capsule étant connu, deux seules pesées sont suffisantes pour effectuer le dosage.

Je me suis déjà servi de ce système dans un grand nombre de cas ; j'ai obtenu des résultats très satisfaisants en choisissant les corps qui doivent être pesés parmi ceux qui résistent à la température du rouge vif en général, et comme tels je préfère les oxydes provenant de la calcination des nitrates, ainsi que les fluorures et les fluosilicates. On choisira plus rarement d'autres composés parce que, parmi les oxydes métalliques, on ne distingue comme volatils à la température de l'expérience que l'acide osmique, l'acide molybdique et l'oxyde d'antimoine. Certains fluorures sont aussi exclus comme volatils.

I. Dosage du fer et de l'aluminium. — Le fer et l'aluminium contenus dans la solution de la substance à doser sont précipités par l'ammoniaque en présence d'un peu d'eau de brome et d'un excès de chlorure d'ammonium. Nous chauffons à l'ébullition

jusqu'à ce que tout le brome et l'excès d'ammoniaque soient chassés, et nous filtrons ; le précipité est porté dans une capsule de platine tarée avec la cendre du filtre, qu'on a eu soin de brûler séparément auparavant ; le tout est traité par l'acide azotique peu concentré et évaporé au bain-marie jusqu'à siccité ; le résidu, additionné d'une quantité d'acide azotique concentré, est évaporé de nouveau jusqu'à siccité ; on chauffe à la flamme jusqu'à disparition complète de vapeurs nitreuses et ensuite pendant cinq minutes au chalumeau. Nous pesons ainsi les corps sous forme d'oxydes Fe^2O^3 , Al^2O^3 .

Nous traitons ensuite au bain-marie le contenu de la capsule par l'acide fluorhydrique, et, au besoin, nous répétons le traitement une seconde fois. En évaporant alors le produit à siccité et en chauffant finalement à la flamme directe pendant au moins 20 minutes, nous obtenons un résidu qui donne, par pesée, le poids des fluorures Fe^2F^6 , Al^2F^6 . Le fer et l'aluminium seront donnés par les formules :

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 4,9507 \times \text{oxydes} - 3,0081 \times \text{fluorures}, \\ \text{Al} &= 2,2808 \times \text{fluorures} - 3,2234 \times \text{oxydes}. \end{aligned}$$

II. *Dosage du fer, de l'aluminium et du manganèse.* — Le filtratum provenant de la filtration de la silice est porté à 300 cc., dont nous prélevons 200 cc., et nous y précipitons le fer, l'aluminium et le manganèse par l'ammoniaque en présence de l'eau de brome et du chlorure d'ammonium, comme dans le cas précédent. En opérant comme s'il s'agissait du dosage du fer et de l'aluminium, nous trouvons le poids des oxydes et des fluorures, que nous multiplions par $\frac{3}{2}$ pour avoir les nombres correspondants à la totalité de la prise d'essai.

Nous traitons ensuite à l'ébullition par un excès d'oxyde de zinc les 100 cc. du filtratum primitif, et nous y dosons le manganèse à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium. En multipliant par 3 le nombre trouvé, on obtient la quantité de manganèse contenu dans la prise d'essai ; puis on transforme le poids du manganèse en oxyde Mn^2O^4 en multipliant par 1,38789, ainsi qu'en fluorure MnF^2 , en multipliant par 1,69478.

On trouvera le fer et l'aluminium par le calcul ci-après :

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 4,9507 \times (\text{oxydes} - \text{Mn}^2\text{O}^4) - 3,0081 \times (\text{fluorures} - \text{MnF}^2) \\ \text{Al} &= 2,2808 \times (\text{fluorures} - \text{MnF}^2) - 3,2234 \times (\text{oxydes} - \text{Mn}^2\text{O}^4). \end{aligned}$$

III. *Dosage du calcium, du magnésium et du baryum.* — Le liquide ne contenant que des solutions de sels de calcium et de magnésium, sauf celles des métaux alcalins, est évaporé au bain-marie

jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, et le résidu est traité deux ou trois fois par une petite portion d'une solution concentrée de carbonate d'ammonium ; on obtient ainsi les métaux alcalino-terreux sous forme de carbonates. Après filtration, on calcine le résidu sec dans une capsule de platine tarée, et on le traite par l'acide nitrique dilué ; on évapore à siccité, et l'on chauffe à la flamme jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses ; on chauffe au chalumeau pendant 10 minutes, et finalement on pèse les oxydes formés ; on transforme ensuite ces derniers en fluorures, comme il vient d'être dit, et l'on trouve par pesée le poids de ces fluorures ; les formules applicables sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= 7,20183 \times \text{oxydes} - 4,6594 \times \text{fluorures} \\ \text{Mg} &= 3,9321 \times \text{fluorures} - 5,47437 \times \text{oxydes}. \end{aligned}$$

Dans le cas où le minerai contiendrait du baryum, on sépare le dernier liquide en deux portions égales, sur l'une desquelles on opère la précipitation des carbonates comme dans le cas précédent ; dans l'autre portion, qu'on concentre au besoin, on ajoute un volume à peu près égal d'alcool à 97°-98° et un excès d'acide fluosilicique ; après un repos de 8 à 10 heures, on recueille sur un filtre préalablement taré le fluosilicate de baryum formé ; on lave avec l'alcool faible, et l'on pèse. Le poids trouvé, multiplié par 0,491186, puis par 2, donne la quantité de baryum contenu dans l'échantillon. On transforme ensuite le baryum en oxyde en multipliant par 0,54839 et en fluorure en multipliant par 0,627 ; on applique les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= 7,20183 \times (\text{oxydes} - \text{BaO}) - 4,6594 \times (\text{fluorures} - \text{BaF}^{1/2}) \\ \text{Mg} &= 3,9321 \times (\text{fluorures} - \text{BaF}^{1/2}) - 5,47437 \times (\text{oxydes} - \text{BaO}). \end{aligned}$$

Nous donnons ici le résultat de deux analyses effectuées parallèlement par notre procédé et par les dosages ordinaires. Les nombres trouvés par nous sont ceux de la première colonne, tandis que ceux de la deuxième sont trouvés par les méthodes de dosage ordinaires.

Analyse d'une pyrolusite hellénique

SiO ²	2,21 p. 100	2,21 p. 100
Fe	3,03 —	2,55 —
Mn	30,99 —	30,95 —
Al ² O ³	1,69 —	1,75 —
CaO	13,73 —	16,24 —
MgO	6,39 —	6,05 —
BaO	1,78 —	1,79 —

Analyse d'une magnésite de Lokris

SiO ²	1,71		1,71
FeCO ³	0,29	Fe ² O ³)	0,46
Al ² O ³	0,37	Al ² O ³)	
CaCO ³	2,92		3,35
MgCO ³	94,59		94,20
	99,88		99,72

IV. *Application du procédé à l'analyse des eaux.* — Après avoir précipité sous forme de carbonates les métaux alcalino-terreux contenus dans un volume d'eau dépendant de la teneur de celle-ci en chaux et magnésie, nous traitons le précipité par l'acide nitrique peu concentré dans une capsule de platine tarée, et nous opérons comme dans III. On répète le même dosage pour la partie soluble du résidu et pour la solution chlorhydrique de la partie insoluble.

Dosage de la soude et de la potasse. — Pour doser la soude et la potasse, on opère par la méthode ordinaire, et, ayant pesé sous forme de chlorures, on transforme ces chlorures en fluorures par l'acide fluorhydrique à froid; on évapore au bain-marie à siccité; on répète le traitement par l'acide fluorhydrique; on évapore de nouveau, et, après avoir chauffé pendant 10 minutes à la flamme directe, on pèse, et l'on applique les formules suivantes :

$$K^2O = 10,39 \times \text{fluorures} - 7,4646 \times \text{chlorures},$$

$$Na^2O = 6,7964 \times \text{chlorures} - 8,965 \times \text{fluorures}.$$

(Laboratoire de chimie de l'École polytechnique d'Athènes).

Sur l'emploi des huiles de houille pour l'essai des farines,

Par M. L. LOVITON,

Chimiste en chef du ministère des Finances au Laboratoire de Belfort.

Si, sur une farine quelconque, placée dans un tube à essais, on verse de la benzine ou toute autre huile de houille incolore, on peut constater immédiatement un phénomène assez remarquable : la partie blanche, amylacée, semble s'évanouir, tandis que le son et les autres matières colorées pouvant se trouver dans l'échantillon apparaissent, au contraire, dans le liquide avec une singulière intensité.

Sans chercher les raisons de ces faits, on peut les utiliser, très avantageusement, lorsqu'il s'agit, par exemple, d'apprécier

ou de classer un échantillon de farine, par rapport à des types conventionnellement établis ou imposés.

Les praticiens savent que, dans ce cas, la comparaison par simple rapprochement, ne permet pas toujours de porter un jugement satisfaisant.

Si, alors, on a recours à l'emploi de la benzine, et qu'on traite, dans les mêmes conditions, l'échantillon à examiner et les types, on obtient de nouveaux termes de comparaison, se prêtant aussitôt à un classement colorimétrique net et dépendant des proportions relatives de son et autres impuretés que le procédé aurait aisément ressortir.

Dans la pratique, on peut opérer commodément dans des tubes à essais ordinaires, avec 5 gr. de farine et 10 cc. de benzine; les observations peuvent être faites soit de suite, après simple agitation, soit après repos.

Inversement, le procédé ci-dessus peut servir à caractériser les huiles de houille.

Recherche des nitrates en présence des agents oxydants (chlorates, bromates) et des iodures et bromures,

Par M. EMM. POZZI-ESCOT,

Directeur du laboratoire national de microbiologie du Pérou.

On sait que la recherche de l'acide azotique dans une solution renfermant d'autres oxydants, tels que bromates et chlorates, ou des corps tels que les bromures, les iodures, etc., en grand excès par rapport au nitrate, est très difficile si l'acide azotique n'existe qu'en petite quantité.

Les réactions d'oxydation avec la brucine et la diphenylamine ne donnent pas de résultats.

S'il y a de fortes quantités de bromures ou d'iodures, la caractérisation par formation de vapeurs rutilantes à l'aide du cuivre et de l'acide sulfurique est souvent impossible, car les vapeurs de brome et d'iode qui se produisent simultanément donnent lieu à une coloration presque identique qui cache la première.

D'autre part, la formation de nitrosodisulfonate ferrique due à l'action de AzO sur le sulfate ferreux en solution sulfurique est complètement impossible dans l'un ou l'autre cas.

Villedieu (1) recommande, dans le cas des bromures, d'élimi-

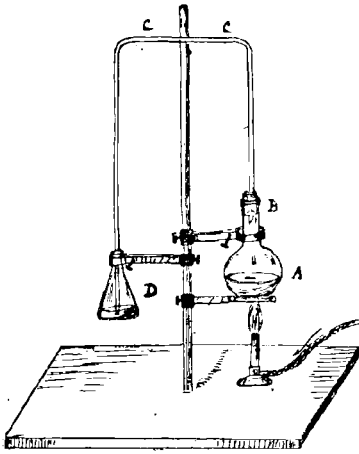
(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 352.

ner ceux-ci par le sulfate d'argent ou l'acétate de plomb ; la réaction n'en est pas moins difficile et douteuse, et, si l'on a employé le sulfate d'argent, le coût de l'essai dépasse ce qu'il est permis de faire dans un laboratoire industriel ; d'autre part, la présence des bromates, iodates et autres corps oxydants est toujours gênante.

On arrive, au contraire, très facilement à caractériser l'acide nitrique dans un cas quelconque et avec une très grande sensibilité en transformant l'azote nitrique en azote ammoniacal et caractérisant celui-ci par le réactif de Nessler.

Voici comment je recommande d'opérer : on place la solution dans une petite fiole d'Erlenmeyer ou dans un ballon à fond

rond A, avec 2 à 3 gr. de poudre de zinc et un grand excès de soude caustique ; on coiffe le ballon d'un bouchon de liège B, portant un trou et un tube C de 75 à 80 centim. de longueur, recourbé à sa moitié en forme d'U ; la branche descendante est introduite dans une fiole d'Erlenmeyer D, renfermant un peu de réactif de Nessler vieux ; on porte à l'ébullition ; l'hydrogène naissant, qui se produit au contact du zinc



et de la soude caustique, réduit le nitrate ; l'ammoniaque formée se dégage, monte avec la vapeur d'eau et l'hydrogène en excès dans le tube ascendant et se condense dans la branche descendante, toujours assez froide, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un réfrigérant ; la moindre trace d'ammoniaque est immédiatement caractérisée par le réactif de Nessler. Ce procédé est très sensible et décèle facilement 1 millig. d' AzO^3H . Il est facilement applicable dans un cas absolument quelconque, même en présence de sels ammoniacaux, qu'on élimine au préalable.

Remarques au sujet de la décomposition de l'eau oxygénée par les laits altérés,

PAR M. E. KOHN-ABREST.

On sait que le pouvoir catalyseur du lait cru vis-à-vis de l'eau oxygénée peut être mis en évidence par une foule de réactions colorées. Une des meilleures est celle que l'oxygène naissant provenant de la décomposition de l'eau oxygénée communique au gaïacol ou à la paraphénylènediamine. Le chimiste a très souvent à se prononcer sur l'état de crudité d'un lait ; parfois, son examen porte sur des laits altérés, par exemple sur des laits ayant séjourné à l'air pendant un temps plus ou moins long avant d'être analysés.

Dans le but de rechercher pendant combien de temps la réaction à l'eau oxygénée et au gaïacol donne encore des résultats positifs, nous avons fait différentes séries d'expériences avec du lait dans les conditions les plus diverses. Voici un tableau qui résume nos essais :

Début de l'expérience 10 août 1908	Lait bouilli 1 fois	Lait bouilli 2 fois	Lait stérilisé	Lait stérilisé abandonné à l'air	Lait bouilli 4 fois et abandonné à l'air.	Lait bouilli 2 fois et abandonné à l'air	Lait cru (ouvert)	Lait cru (bouché)	Lait caillé Acide lactique Activé 5 p. 100
	Réaction négative	Réaction négative	Réaction négative	Réaction négative	Réaction négative	Réaction négative	Réaction positive	Réaction positive	Réaction positive
10 août 1908	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°
14 août 1908	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°
15 août 1908	d°	d°	d°	d°	d°	d°	négative d°	d°	d°
24 août 1908	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°	d°	(faible)

1 cc. de lait est additionné de 3. cc de solution de gaïacol à 5 p. 100 et 1 à 2 gouttes d'eau oxygénée à 12 volumes ; la coloration rouge-saumon apparaît très rapidement ; elle persiste pendant 2 heures et disparaît à chaud.

Il résulte de ces essais que le lait cru abandonné à l'air perd rapidement son pouvoir catalytique au bout de 4 à 5 jours ; lorsqu'il est bouché, la réaction est encore positive au bout de 15 jours.

Ces 15 jours écoulés, le lait est caillé ; nous avons dosé l'acidité de ce lait au bout de 15 jours, et nous avons fait, d'autre part, cailler du lait par une quantité d'acide lactique suffisante pour que l'acidité du milieu fût la même que celle du lait spontanément altéré ; les résultats vis-à-vis de l'eau oxygénée ont été identiques avec les deux laits.

Ainsi donc, la réaction de l'eau oxygénée et du gaïacol en contact avec le lait cru se produit encore au bout de 13 jours lorsque le lait caillé est conservé dans un flacon bouché.

Nous avons ensuite cherché dans quelle partie d'un lait altéré se trouvait la catalase de l'eau oxygénée.

A cet effet, nous avons traité plusieurs portions d'un même échantillon de lait par des acides divers pour produire le caillage, et nous avons obtenu les résultats suivants :

	Mélange caillé	Liquide filtré	Caillot	Ensemble chauffé 1 fois
Acide lactique, acidité 5 p. 1000	Positive	Positive	Négative	Teinte jaune sale lente à se produire.
Acide acétique, acidité 5 p. 1000	Positive	Positive	Négative	Teinte jaune sale lente à se produire.

Les liquides séparés du caillot ne donnent plus la réaction après chauffage.

Il résulte de ces expériences que la catalase de l'eau oxygénée reste dans les liquides lactique et acétique. Ajoutons qu'elle s'altère très promptement dans ces milieux acides lorsqu'on abandonne les solutions à l'air (au bout d'une heure environ).

Nous avons repris ces expériences en milieu acétique, et nous avons filtré le sérum après centrifugation de la masse ; le liquide final est très légèrement trouble et ne renferme plus de quantités appréciables de caséine insoluble ; la caséine, séparée par centrifugation, a été épuisée par l'eau pure jusqu'à neutralité complète.

On constate que, dans ces conditions, la caséine (renfermant la matière grasse) ne décompose pas l'eau oxygénée ; au contraire, le sérum filtré décompose l'eau oxygénée avec la plus grande netteté et donne la réaction saumon avec le gaïacol.

Il résulte de ces expériences que le lait en milieu acide ne se comporte pas, au point de vue de son action sur l'eau oxygénée, de la même manière que le lait frais centrifugé étudié par MM. Bordas et Touplain (1), depuis que nos expériences inédites ont été faites.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 263.

Enfin, nous avons cherché à précipiter de sa solution lactique, par l'alcool, la catalase de l'eau oxygénée. A cet effet, nous avons fait cailler du lait par l'acide lactique (acidité du milieu, 5 p.1000); après filtration, nous avons traité le liquide par un excès d'alcool; le précipité obtenu a été centrifugé, séparé du liquide, lavé à plusieurs reprises par l'alcool et desséché dans le vide; le résidu, délayé dans l'eau, ne donne pas la réaction avec l'eau oxygénée et le gaïacol.

Nous avons cherché si le catalyseur était resté dans le liquide alcoolique; mais, après départ de l'alcool dans le vide, la substance reprise par l'eau n'a pas donné la réaction.

Enfin, nous avons, sans traiter par l'alcool, évaporé dans le vide le sérum lactique; en reprenant par l'eau, l'eau oxygénée et le gaïacol, la coloration s'est produite, mais lentement.

En résumé, il résulte de ces essais que le catalyseur, dihydroperoxydase ou autre, est très fragile. On ne peut pas l'isoler par précipitation à l'alcool et évaporation de l'alcool dans le vide.

En présence du sublimé, l'action catalytique du sérum lactique n'existe plus; par contre, cette action se produit encore, avec faiblesse, il est vrai, en milieu formolé à 5 p.100 (1 cc. de sérum lactique additionné de 0 cc.10 de formol commercial).

Conclusions. — Les laits ne décomposent plus l'eau oxygénée (réaction du gaïacol) au bout de 5 jours lorsqu'ils sont abandonnés à l'air. En vase clos, cette décomposition se produit encore au bout de 15 jours.

Les laits caillés artificiellement en milieu lactique jouissent de propriétés analogues. La catalase des laits caillés en milieu lactique ou acétique se trouve dans le sérum; la caséine grasse lavée ne décompose que d'une façon très douteuse l'eau oxygénée.

Cette catalase semble très fragile; la chaleur, la présence de l'alcool, le séjour dans le vide, le contact de l'air, les milieux acides suppriment, paralysent ou abrègent son activité en présence de l'eau oxygénée et du gaïacol.

Essai de l'essence de térébenthine par le brome ; méthode de dosage du brome libre par le formiate de soude,

Par M. MANSTER.

De tout temps, on a signalé les sophistications que subit l'huile volatile de térébenthine. Les prix élevés que cette essence a atteints depuis quelques années ont rendu ces fraudes encore

plus communes, et, comme autrefois, indépendamment de l'huile de résine, c'est encore à l'huile légère de pétrole qu'a le plus souvent recours le commerce malhonnête.

Il faut reconnaître que l'huile légère de pétrole se prête admirablement à cet emploi ; essence de térébenthine et pétrole ont sensiblement même densité, dissolvent à peu près les mêmes matières ou sont dissous par les mêmes liquides. Il existe bien quelques différences, mais elles sont rarement suffisantes pour éclairer l'analyste.

Le petit nombre des méthodes d'essais qu'indiquent les traités porte à croire que leur qualité remplace la quantité et qu'il n'y a pas lieu de chercher à en allonger inutilement la liste.

Dans les analyses qu'à diverses reprises j'ai été appelé à effectuer, j'ai pu me convaincre qu'il est très délicat de se prononcer. Si le fraudeur a été un peu parcimonieux dans ses mélanges, une addition de 10 à 15 p. 100 d'huile de pétrole peut parfaitement passer inaperçue. Les moyens de contrôle m'ont paru généralement manquer de netteté ; les procédés physiques (pouvoir rotatoire, indice de réfraction) donnent évidemment des indications de grande valeur, mais ne sauraient justifier la mise en interdit de tout produit ne répondant pas exactement aux déterminations exigées.

Les essais auxquels je me suis livré ont été faits sur des produits d'origine certaine et répondant à toutes les expériences connues. Les dosages comparatifs que j'ai exécutés avec d'autres essences pures provenant du commerce m'ont démontré que la méthode que j'ai employée est susceptible d'une application générale.

Voici quelles sont les différences de solubilité de l'essence de térébenthine, de l'essence de pétrole et de l'huile de pétrole lampante dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool à 90° :

	Acide acétique cristallisable	Alcool à 90°
Essence de térébenthine.	Miscible en toutes proportions.	Soluble dans 7 volumes 5.
Essence de pétrole . . .	Miscible en toutes proportions.	Soluble dans 11 volumes.
Huile de pétrole lampante	Soluble dans 12 volumes 8.	Soluble dans 75 volumes.

Le procédé de Burton est le seul qui, dans beaucoup de cas, permette de se faire une opinion sur la pureté d'une essence, mais il est insuffisant si la proportion de pétrole ne dépasse pas 10 p. 100. De plus, l'usage indiqué de l'acide azotique à 1,40 ne permet pas de se prononcer avant 24 heures. Afin d'agir plus

rapidement, il y aurait lieu de faire usage d'un acide plus dense, et cet emploi pourrait présenter quelque danger.

J'ai trouvé dans le brome un réactif qui n'attaque pas sensiblement les pétroles dans les conditions de l'expérience, et qui, appliqué convenablement, donne des résultats toujours semblables à eux-mêmes. On connaît, en effet, différents dérivés bromés de l'essence de térébenthine, mais il ne peut s'agir ici de chercher à obtenir exactement ces produits définis.

La réaction de l'eau bromée sur l'essence de térébenthine se fait avec production d'acide bromhydrique ; il s'agit donc d'un dérivé de substitution, mais la proportion d'acide bromhydrique varie du commencement à la fin de l'opération, et même suivant les conditions de la température ambiante. De même, si, au lieu d'eau bromée, on emploie les solutions sulfocarboniques ou chloroformiques de brome, les proportions du métalloïde utilisé ne sont plus les mêmes, et la quantité d'acide bromhydrique produit est sensiblement différente.

Somme toute, en raison du brome employé et de l'acide bromhydrique produit, on peut conclure que, dans l'essai qui va suivre, il se forme des dérivés bromés de substitution et d'addition de l'essence de térébenthine, peut être même un peu de bromhydrate.

L'eau bromée peut être versée directement sur l'essence de térébenthine, mais, lorsque l'opération touche à sa fin, la masse prend une consistance tellement épaisse que l'absorption du brome ne peut plus être instantanée. Afin de remédier à cet inconvénient, il suffit d'ajouter à l'essence un peu de chloroforme, pourvu que la proportion en soit toujours la même ; j'ai pu observer, en effet, que, pour un même volume d'essence de térébenthine, la quantité de brome absorbé varie avec le volume de chloroforme mis en œuvre, bien que ce produit soit sans action sur le brome, mais simplement parce que, les conditions étant changées, les dérivés obtenus sont différents ou se trouvent formés dans des proportions tout autres.

Cette méthode a les plus grandes ressemblances avec celle qui sert à déterminer l'indice du brome des matières grasses.

Quoi qu'il en soit, si les conditions que je vais indiquer sont remplies, on emploie toujours, pour la même quantité d'essence pure, le même volume d'eau bromée.

Mode opératoire. — Dans un flacon de 120 cc., bouché à l'émeri, on mesure exactement 1 cc. de l'essence à essayer, puis 5 cc. de chloroforme ; on verse ensuite, en une seule fois, 50 cc. d'eau bromée à 3 p. 100 environ, récemment préparée ; on bouche et

l'on agite vivement; l'eau bromée se décolore rapidement; on continue à faire des additions par gouttes en agitant, et l'on s'arrête au moment où, après la dernière agitation, le mélange chloroformé, qui occupe le fond du flacon, reste légèrement teinté en jaune durant une minute.

L'essence pure exige l'emploi de 1gr.69 de brome, soit 60 cc. d'eau bromée, alors que

l'essence renfermant	1/10 de pétrole	n'en exige que	56 cc.
—	2/10	—	49 —
—	5/10	—	32 —

Dans les conditions de l'expérience, cette méthode constitue un essai de pureté de l'essence de térébenthine; elle permet, en outre, de déterminer les proportions de la fraude.

Toute l'importance du procédé réside dans la teneur en brome de la solution employée. Or, on sait avec quelle facilité le brome se volatilise; par conséquent, son titre baisse dans les solutions aqueuses, sans parler de sa transformation rapide en acide bromhydrique peu de temps après la préparation des solutions.

Au point de vue de l'abaissement du titre par volatilisation, on peut avantageusement opérer la dissolution dans un automesureur Eme de 250 cc.; on verse d'abord 198 gr. d'eau distillée, puis 6 gr. de brome, et l'on agite; on ouvre convenablement le robinet, afin de laisser écouler le liquide dans le flacon renfermant l'essence à examiner.

Si l'on ne dispose pas de cet appareil, on peut se servir d'un grand entonnoir à brome, mais, dans ce cas, au lieu de mesurer, il faut peser la solution absorbée par l'essence.

L'opération se termine par un titrage de l'eau bromée.

MÉTHODE DE DOSAGE DU BROME LIBRE PAR LE FORMIATE DE SOUDE.

On sait que le chlore se combine à l'acide formique avec production d'anhydride carbonique et d'acide chlorhydrique, Or, avec le brome, la décomposition a lieu, mais elle se fait avec une extrême lenteur lorsque la réaction arrive à sa fin, en raison de la présence de l'acide bromhydrique formé. Le formiate de soude, employé au lieu d'acide formique, donne un résultat beaucoup plus rapide, avec formation de bromure de sodium et de HBr, mais ne saurait être utilisé pour un titrage.

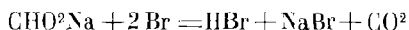
L'addition d'acétate de soude au formiate de soude favorise notablement la réaction, mais elle reste encore trop longue pour servir en analyse volumétrique.

Je me suis assuré que, pour être instantanée, la décomposition

du formiate de soude doit s'accomplir en milieu neutre, et, parmi les différents essais que j'ai effectués pour arriver à un produit capable de saturer l'acide bromhydrique libre, sans être attaqué par le brome, c'est à l'oxyde de zinc que j'ai donné la préférence.

On verse, dans un ballon de 60cc. environ, 10cc. de solution de formiate neutre de soude pur à 1gr.6125 par litre, c'est-à-dire d'un titre tel que les 10cc. de solution soient décomposés exactement par un même volume d'eau bromée à 3 p. 100, et l'on ajoute 0gr.10 d'oxyde de zinc précipité (1), puis on laisse s'écouler l'eau bromée en agitant de temps à autre et d'autant plus fréquemment qu'on approche de la fin de la réaction ; on s'arrête exactement lorsque les dernières gouttes communiquent une très légère teinte durant une minute.

2 atomes de brome se combinent avec une molécule de formiate de soude suivant l'équation suivante :



Si donc on n'avait pas à tenir compte de la quantité de brome nécessaire pour donner au liquide la coloration qui indique le terme de l'opération, et si l'eau bromée était à 3 p. 100, il en faudrait exactement 10 cc.

Du volume d'eau bromée employée, il est facile de déduire le titre, la quantité de brome non utilisée dans la réaction, c'est-à-dire fixée par 0gr.10 d'oxyde de zinc et celle nécessaire à la coloration de 10cc. d'eau distillée, étant exprimée par 0gr.018. Si, par exemple, on a eu recours à 11cc.3 pour effectuer l'opération, on en conclut que la teneur pour 100 en brome est de 2gr.814 :

$$\frac{0,30 + 0,018 \times 100}{11,3} = 2\text{gr.}814$$

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Falsification du safran. — M. ERG. COLLIN (*Annales des falsifications* d'août 1909). — A cause de son prix élevé, le safran est assez souvent falsifié ; la fraude la plus inoffensive consiste à

(1) L'oxyde de zinc est absolument sans action sur le brome, cependant il en fixe une petite quantité, qui, ajoutée à celle nécessaire pour communiquer à l'eau distillée une teinte manifeste, atteint 0gr.018 pour les quantités mises en expérience. Cette fixation est facilement vérifiable. Si l'on traite par HCl l'oxyde qui, malgré de nombreux lavages, est resté coloré, on obtient un liquide très légèrement coloré lui-même et dont la teinte disparaît peu à peu par le formiate de soude.

substituer au safran récolté dans le Gâtinais, qui est le plus réputé, des safrans provenant de la même espèce botanique, mais cultivés dans des régions différentes, tels que le safran d'Espagne ou d'Alicante et le safran oriental. Souvent on allonge le safran en négligeant de séparer les anthères des stigmates. Plus souvent on enrobe le safran avec du sirop de glucose ou du miel, qui facilitent l'adhérence aux stigmates de poudres minérales frauduleusement ajoutées au safran. On trouve aussi dans le commerce du safran auquel on a enlevé sa matière colorante ; on peut encore le mélanger avec des produits végétaux ayant avec lui quelque ressemblance, soit quant à la forme soit quant à la nuance.

La falsification du safran pulvérisé est plus commune que celle du safran entier ; elle est pratiquée très couramment dans le midi de la France, où ce produit est employé pour la préparation de la bouillabaisse. La détermination de ce genre de fraude peut être faite au moyen du microscope.

La poudre de safran étant préparée avec les filaments étroits qui constituent les trois stigmates et le style du *Crocus sativus*, on constate, lorsqu'on l'examine avec un faible grossissement (100 diamètres), la présence de nombreux débris longitudinaux assez réguliers et brisés assez carrément, dont la majorité est sillonnée par de petits faisceaux fibro-vasculaires ; les débris transversaux et irréguliers sont peu nombreux ; les grains de pollen sont très rares ; la plus grande partie des débris organisés qu'on voit ont une teinte jaune homogène.

Avec un grossissement de 300 diamètres, on observe :

1^o Des *débris épidermiques* colorés de stigmates (ES, fig. 1), formés de cellules allongées, assez régulièrement superposées, dirigées parallèlement à la longueur des stigmates ; beaucoup de ces cellules sont garnies de petites protubérances (*pr*), qui sont coniques ou présentent la forme de petits cercles concentriques ; ces protubérances sont moins nombreuses et moins apparentes à mesure qu'on s'éloigne de l'extrémité supérieure du stigmate.

Les débris épidermiques sont tantôt isolés, tantôt adhérents au tissu sous-jacent, qui est toujours sillonné de trachées ;

2^o Des *débris parenchymateux* (ST), irréguliers, représentant la section transversale des stigmates, formées de 7 à 8 assises de cellules irrégulières, dont l'ensemble est recouvert, sur chaque face, par une rangée de cellules épidermiques (*ee*, *ei*). On rencontre un plus grand nombre de débris longitudinaux du tissu stigmatique (ST'), formés d'un parenchyme de cellules longitudinales sillonné par un faisceau fibro-vasculaire (*fv*) plus ou moins large ;

3^o Des *papilles allongées* (PA), provenant de l'extrémité supérieure du stigmate, ayant la forme de doigts de gant, tantôt iso-

lées, tantôt groupées et adhérant encore à de petits débris de stigmate (ESP) ;

4° Quelques grains de pollen (PO), arrondis, mesurant 40 à 50 μ ;

5° Des débris de style, représentés tantôt par son épiderme (EST), tantôt par l'épiderme et le tissu sous-jacent (STY) ; l'épiderme du style diffère de celui du stigmate par la sinuosité des parois cellulaires, et le tissu sous-jacent diffère de celui du stigmate par l'absence de matière colorante jaune ;

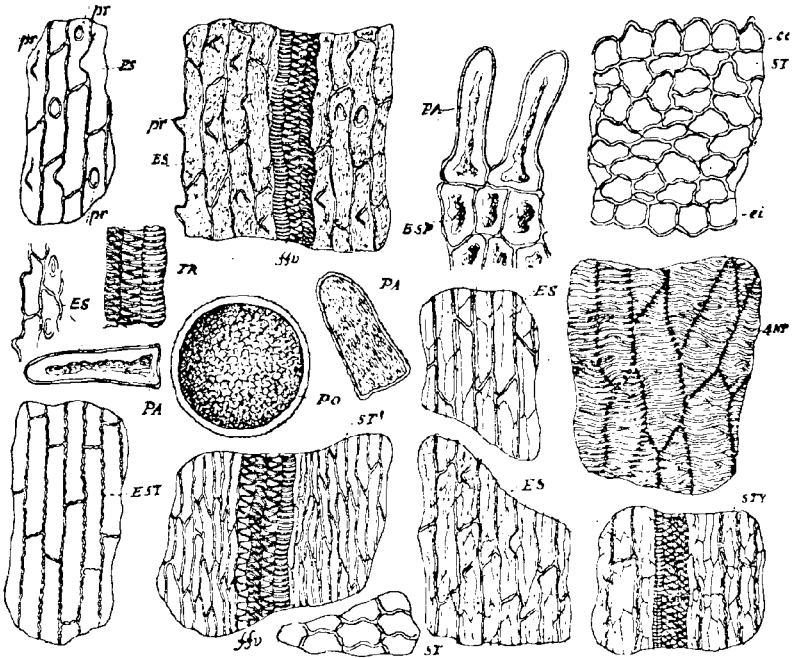


Fig. 1. — *Eléments de la poudre de safran.*

ANT, débris des étamines ; ES, épiderme du stigmate avec protubérances *pr* ; EST, épiderme du style ; ESP, extrémité du stigmate ; ST, débris transversaux du stigmate ; PA, papilles du stigmate ; PO, grains de pollen ; ST', débris longitudinaux du stigmate ; STY, débris du style.

6° Enfin, des débris d'anthers (ANT), assez rares dans le safran du Gâtinais, formés de longues cellules ponctuées dont les parois sont pourvues d'épaississements réticulés transversaux et sensiblement parallèles qui leur donnent une apparence toute spéciale.

La poudre de safran ne doit contenir ni amidon, ni cristaux, ni fibres ligneuses, ni vaisseaux ponctués, ni cellules scléreuses,

ni poils tecteurs ou glanduleux, ni canaux sécréteurs ou cellules sécrétrices.

M. Collin a eu l'occasion d'examiner, au Laboratoire central de la répression des fraudes, une poudre de safran vendue comme absolument pure, dont l'odeur, plus faible que celle du safran, était masquée par une odeur plus forte rappelant celle de la valériane, ce qui suffisait pour prouver qu'on se trouvait en présence d'un produit falsifié ; sa teinte était plus jaune et moins rouge que celle du safran ; au contact de l'acide sulfurique, elle brunissait au lieu de prendre la couleur bleu-indigo que donne le safran ; elle cédait à l'eau une matière colorante jaune bien moins vive que celle du safran ; la partie insoluble avait une teinte rougeâtre.

L'examen microscopique de la poudre permet à M. Collin de rencontrer, dans la poudre suspecte, de rares débris épidermiques garnis de protubérances et un grain de pollen de safran, ce qui prouvait que ladite poudre renfermait une très minime proportion de safran. Le restant était formé de fleurons pulvérisés de carthame, plante de la famille des Synanthérées, dont la fleur présente une teinte se rapprochant de celle du safran d'Espagne ; la matière colorante de cette fleur est composée de deux principes, dont l'un est jaune et soluble dans l'eau, tandis que l'autre est rouge, insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis. Les fleurons qui constituent cette fleur sont composés d'un long tube filiforme se déployant en un limbe à 5 divisions linéaires ; de la gorge de ce tube se détache un cylindre creux et dentelé formé par les anthères soudées, dans lequel passe un style filiforme épaissi vers le sommet.

Lorsqu'on examine à un faible grossissement (100 diamètres) la poudre de carthame, on y rencontre un grand nombre de grains de pollen et de débris colorés en rouge carminé, qui sont presque tous sillonnés par des faisceaux fibro-vasculaires, accompagnés de canaux sécréteurs remplis d'un latex très coloré.

Avec un grossissement de 300 diamètres, on découvre :

1^o De nombreux grains de pollen arrondis (*po*, fig. 2), bruns, dont la surface est finement réticulée ; sur un grand nombre de ces grains, on observe trois pores très apparents, à travers lesquels la fovilla fait saillie, sous forme de bourrelets arrondis, d'apparence grasseuse ;

2^o Des débris épidermiques du style (*EST*), couverts de petits poils (*ps*), dont la plupart sont caducs et peuvent être rencontrés tout à fait séparés de leur support, sur lequel on voit la trace de leur insertion (*ip*) ; ces poils sont courts, unicellulaires, coniques, plus ou moins effilés à leur sommet. La substance interne du style (*ST*) est formée d'un parenchyme dense, sillonné par d'étroits faisceaux fibro-vasculaires et par des canaux sécréteurs (*cs*) plus ou moins larges ;

3° Quelques *débris du stigmate (sti)*, se présentant sous forme de petites cellules de même diamètre, ayant une apparence papilleuse ;

4° De nombreux *fragments du tube et du limbe de la corolle (EFL)*, dont l'épiderme est formé de longues cellules superposées dont les parois sont minces et sinucuses. Le tissu sous-jacent, de couleur rouge-carminé, est formé de longues cellules superposées ; il est sillonné par des canaux sécréteurs et de fines trachées ; vers le sommet des divisions de la corolle, l'épiderme prend une forme papilleuse (EFLS), et l'on voit par transparence, dans les cellules du tissu sous-jacent, de petits cristaux prismatiques (*cr*) ;

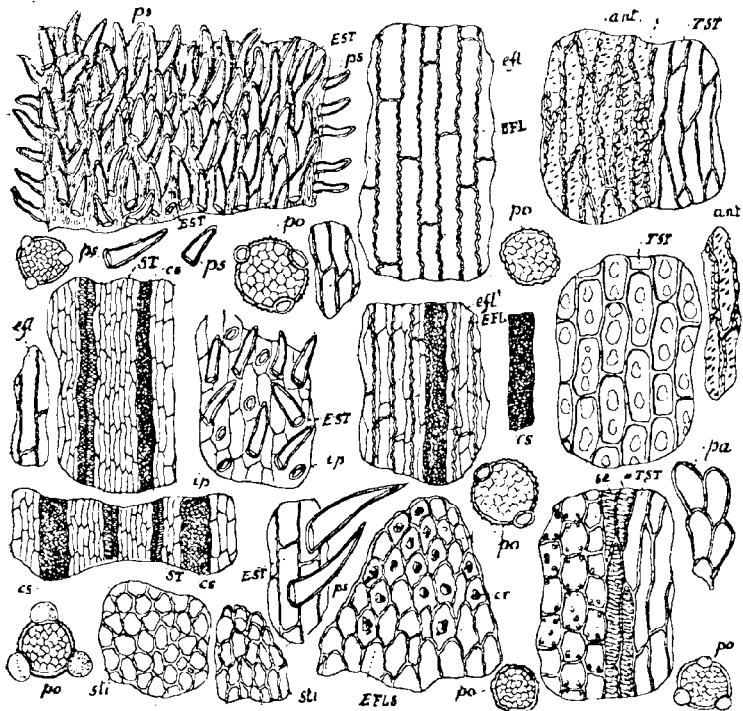


Fig. 2. — *Éléments de la poudre de fleurs de carthame.*

ant., débris des anthères ; *cs*, canal sécréteur ; *EFL*, épiderme du limbe de la corolle ; *EFLS*, épiderme du limbe de la corolle au sommet de ses dents ; *cr*, cristaux ; *ip*, point d'insertion des poils ; *po*, papille du stigmate ; *po*, grains de pollen ; *sti*, débris du stigmate ; *ST*, débris du style avec canaux sécréteurs *cs* ; *TST*, débris du tube staminal.

5° Des *débris du tube staminal (TST)*, dont la structure est très compliquée. Dans la plus grande partie de son étendue, ce tube est formé de cellules à peu près régulièrement superposées, dont

les unes sont étroites, allongées et vides de tout contenu granuleux ; les autres, plus larges et rectangulaires, sont localisées au voisinage des points de suture des étamines et renferment des granulations d'apparence huileuse. Les points de suture des étamines sont indiquées par des épaissements réticulés très apparents (*sc*). Les parois des anthères sont formées de longues cellules à parois épaissies et canaliculées (*anth*).

Connaissant les divers éléments de la poudre de carthame, M. Collin a pu constater qu'ils existaient à peu près seuls dans la poudre qu'il avait à examiner ; toutefois cette poudre renfermait des éléments caractéristiques du safran. Afin de déterminer la proportion de safran contenue dans cette poudre, M. Collin a utilisé la réaction colorée que donne, au contact de l'acide sulfurique, le résidu de l'évaporation de la teinture de safran. En effectuant la réaction avec une teinture préparée avec un mélange de 98 parties de carthame et 2 parties de safran, il a obtenu une coloration bleue un peu plus nette que celle donnée par une teinture préparée avec la poudre suspecte. Cette poudre était donc composée de 98 parties au moins de carthame et de 2 parties de safran.

En définitive, si, dans un safran suspect, on trouve beaucoup de cellules allongées, à parois ponctuées, transversalement réticulées (ANT, fig. 1), c'est que le safran contient des *étamines* qui n'ont pas été enlevées lors de la récolte.

Si un safran renferme des poils tecteurs pluricellulaires et plurisériés, c'est qu'il a été additionné de *stigmates de maïs* ou de *demi-fleurons de souci* ; dans le premier cas, les cellules incolores sur lesquelles ces poils sont insérés ne renferment pas de granulations huileuses ; dans le deuxième cas, elles en renferment abondamment ; de plus, elles sont colorées en jaune et finement striées ; en outre, les poils tecteurs sont accompagnés de poils glanduleux.

Si la poudre, traitée par l'eau, laisse beaucoup de débris colorés en rouge-carmin et sillonnés par des canaux sécréteurs, si elle contient en même temps beaucoup de grains de pollen à trois pores, on peut conclure à une addition de *carthame*.

Si la poudre présente quelques glandes octo-cellulaires semblables à celles qui se trouvent dans les labiées, c'est qu'il y a eu addition de *safran du Cap*.

Si l'on y trouve des poils coniques, effilés, accolés en forme de pince, il est à peu près certain qu'il y a eu addition de poudre de *fleurs d'arnica*.

Si l'on y rencontre de gros vaisseaux ponctués, accompagnés de fibres lignifiées et bordées de cristaux prismatiques, il y a indice de la présence de *bois de campêche*.

Si la poudre contient de grosses cellules régulières, à parois épaissies et ponctuées, colorées en rouge, accompagnées de cellu-

les sinueuses, incolores et de forme élégante, c'est qu'il y a eu addition de *piment des jardins*.

Si la poudre renferme de gros vaisseaux ponctués, de larges cellules pleines d'amidon sous forme d'empois, ou même de gros grains d'amidon striés, effilés à une de leurs extrémités, c'est qu'il y a eu addition de *curcuma*.

Emploi de certaines vapeurs pour la recherche de l'acide cyanhydrique dans les plantes. — M. MIRANDE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 12 juillet 1909). — Les vapeurs de mercure, de sulfure de carbone, celles des anesthésiques tels que le chloroforme, l'éther et le chlorure d'éthyle ont la propriété de suspendre la fonction chlorophyllienne des plantes; sous l'influence de ces vapeurs, les plantes qui contiennent des composés cyaniques exhalent de l'acide cyanhydrique. Lorsque les plantes sont mortes sous l'action de ces vapeurs, elles continuent pendant quelque temps à dégager de l'acide cyanhydrique, même après qu'elles sont soustraites à cette action.

Les expériences faites par M. Mirandé ont consisté à introduire un rameau de laurier-cerise sous une cloche en même temps qu'un petit godet contenant du chloroforme, et à suspendre à l'intérieur de la cloche un petit morceau de papier picro-sodé préparé selon les indications de M. Guignard (1); au bout de très peu de temps, ce papier se colore en jaune-orangé, puis en rouge, et, si l'on soulève la cloche, on perçoit l'odeur de l'essence d'amandes amères, qui domine celle du chloroforme.

L'expérience peut être faite sur des feuilles tenant encore à l'arbre, et l'on peut, en ménageant l'action du chloroforme, conserver le rameau vivant.

On obtient des résultats analogues avec l'éther, le chlorure d'éthyle, le sulfure de carbone; avec le mercure, l'action est beaucoup plus lente.

Toutes les plantes à acide cyanhydrique essayées par M. Mirandé lui ont donné des résultats identiques, et ces résultats lui paraissent ne pouvoir être obtenus qu'avec des substances capables de suspendre la fonction chlorophyllienne; toutefois, il n'affirme pas qu'il existe une relation nécessaire entre les deux phénomènes qu'il a observés.

Le dégagement d'acide cyanhydrique se produit à l'obscurité comme à la lumière.

Les feuilles sèches ne dégagent pas d'acide cyanhydrique; toutefois, si l'on ramollit dans l'eau des feuilles sèches et qu'on les

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 226.

place humides dans un tube contenant du chloroforme, on obtient un dégagement d'acide cyanhydrique peu intense et lent, et le papier picro-sodé finit par se colorer.

Cette propriété permet de rechercher l'acide cyanhydrique dans les plantes ; il suffit de mettre dans un tube un peu de chloroforme ou d'éther ; on introduit ensuite dans le tube un fragment vivant de la plante à essayer, en évitant son contact avec le liquide ; au sommet du tube, on place du papier picro-sodé, et l'on bouche le tube. La coloration rouge du papier se produit assez rapidement, si la plante contient des composés cyaniques. La réaction se produit avec une seule feuille de laurier-cerise.

M. Mirande a pu contrôler, par ce procédé, la présence de l'acide cyanhydrique dans de nombreuses plantes où l'existence de composés cyaniques est connue, et il considère cette méthode comme plus simple que celle qui consiste à faire macérer la plante et à distiller pour dégager l'acide cyanhydrique.

Influence de l'anesthésie et du gel sur le dédoublement de certains glucosides dans les plantes.

— M. GUIGNARD (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 12 juillet 1909).— Dans l'article qui précède, M. Mirande propose, pour la recherche de l'acide cyanhydrique dans les plantes, un procédé simple, rapide et sûr, consistant à soumettre ces plantes à l'action des vapeurs de substances capables de suspendre leur fonction chlorophyllienne ; or, dans sa note, M. Mirande se garde avec raison d'établir aucune relation entre le dégagement d'acide cyanhydrique et la suspension de la fonction chlorophyllienne.

Depuis plusieurs années, M. Guignard s'est livré à des expériences dont il n'a pas encore publié les résultats et qui l'ont amené à constater des faits comparables à ceux observés par M. Mirande, et il a pu déterminer la cause de ces phénomènes.

On sait que la plupart des crucifères, la moutarde par exemple, fournissent des essences sulfurées, qui ne sont pas préformées dans la plante, mais qui prennent naissance par l'action d'un ferment (myrosine) sur un glucoside (ordinairement le myronate de potasse).

Si l'on soumet des plantes entières de moutarde à l'action des vapeurs de chloroforme, l'anesthésie de la plante détermine la production de l'essence, dont l'odeur est très facilement perçue après la volatilisation du chloroforme. Ce phénomène se produit aussi bien dans l'obscurité qu'à la lumière et aussi bien avec les plantules étiolées qu'avec celles qui sont vertes.

Il en est de même avec les feuilles entières de raifort dont on a coupé le pétiole et obturé la surface de section pour éviter la sor-

tie du suc de la feuille ; sous l'influence de l'anesthésique, les organes deviennent flasques et changent de teinte ; leur surface devient humide ou laisse perler des gouttelettes dont l'odeur ne laisse aucun doute sur la présence de l'essence.

L'essence de moutarde se produit donc dans les mêmes conditions expérimentales que l'acide cyanhydrique ; ce résultat est dû à l'action qu'exerce le chloroforme sur le protoplasma de la cellule vivante ; elle est indépendante de la chlorophylle et n'a rien de commun avec la transpiration normale, ainsi que l'a prouvé M. Raphaël Dubois dans ses recherches sur les anesthésiques.

Si l'on suspend dans un vase bouché, en présence du chloroforme ou de l'éther, une feuille charnue pauvre en méats aëri-fères, comme celle d'une Cactée, on voit sourdre à sa surface de nombreuses gouttelettes de liquide ; si la plante est riche en méats aëri-fères, le phénomène peut passer inaperçu puisque l'eau chassée du protoplasma des cellules n'apparaît pas à l'extérieur ; mais les organes verts prennent une teinte qui rappelle celle des plantes gelées. Le contenu cellulaire subit une véritable déshydratation.

Dans le cas des plantes à glucosides tels que le myronate de potasse ou l'amygdaline, ces principes sont entraînés avec l'eau qui les tient en solution et arrivent au contact des ferments localisés dans des cellules spéciales, ce qui donne lieu au dédoublement produisant soit de l'essence de moutarde, soit de l'acide cyanhydrique.

En examinant au microscope les tissus anesthésiés, on constate que les cellules ont subi la plasmolyse.

D'autre part, c'est un fait bien connu que le gel détermine aussi un appel d'eau en dehors des cellules végétales et que la mort des plantes par le gel est une mort par déshydratation. S'il en est ainsi, le gel doit produire le même effet que l'anesthésie ; c'est ce que M. Guignard a constaté.

En refroidissant une feuille de raifort à l'aide du chlorure de méthyle, cette feuille prend le même aspect que sous l'influence du chloroforme et dégage bientôt, lorsque la température a remonté, une odeur très forte d'essence de moutarde.

Traitées de la même façon, les feuilles de laurier-cerise ou d'autres plantes à glucosides cyanhydriques dégagent de l'acide cyanhydrique.

On obtient les mêmes résultats avec d'autres végétaux, tels que le *Gaultheria procumbens*, qui contient aussi un glucoside donnant naissance à du salicylate de méthyle sous l'influence d'un ferment qui l'accompagne dans les tissus. Le gel et l'anesthésie des feuilles de cette plante font apparaître rapidement l'odeur toute spéciale de l'essence de winter-green.

Il y a là, en somme, une méthode générale de recherche de

certaines composés dont la formation résulte de l'action réciproque d'un ferment et d'un glucoside arrivant au contact l'un de l'autre par l'intermédiaire de l'eau.

Recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique par les papiers réactifs. — M. BARTHE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août 1909). — Il existe deux papiers réactifs qui ont été recommandés pour caractériser l'acide cyanhydrique qu'on dégage des matières qui en contiennent. L'un de ces papiers, le *papier picrosodé* de M. Guignard (1), est obtenu en trempant du papier à filtrer dans une solution obtenue à chaud de 1 gr. d'acide picrique dans 100 gr. d'eau, solution préalablement additionnée de 10 gr. de carbonate de soude; ce papier se colore en rouge en présence des vapeurs d'acide cyanhydrique

Il y a ensuite le *papier de phtalophénone* de M. Thiéry; qu'on prépare en faisant tremper une feuille de papier à filtrer dans une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 2000; on prépare, d'autre part, une solution alcoolique de phtalophénone de la manière suivante : on dissout 0 gr. 50 de phénolphtaléine dans 30 cc. d'alcool absolu; on ajoute de l'eau à cette solution jusqu'à production d'un léger louche, et l'on ajoute 20 gr. d'hydrate de soude; on projette de la poudre d'aluminium dans la solution rouge obtenue; celle-ci se décolore par suite de la réduction de la phénolphtaléine en phtalophénone; on ajoute de l'eau en quantité suffisante pour obtenir 150 cc. de solution, dans laquelle on trempe le papier imprégné de solution de sulfate de cuivre, et on le fait sécher; ce papier est coloré en rose par l'acide cyanhydrique.

M. Barthe a été appelé à rechercher l'acide cyanhydrique dans les viscères d'une femme et d'un enfant décédés dans des conditions suspectes. Les organes qui lui avaient été remis étaient en pleine putréfaction; l'estomac de la femme était vide; celui de l'enfant contenait cinq gros haricots rouges et quatre plus petits, et M. Barthe rechercha l'acide cyanhydrique dans ces haricots par le procédé de M. Guignard.

Le papier picrosodé ne présenta aucune coloration; au contraire le papier à la phtalophénone se colora en rose au bout de 5 heures.

M. Volcy-Boucher a déjà mis en garde les chimistes contre l'emploi du papier à la phtalophénone pour la recherche de l'acide cyanhydrique, ce papier s'oxydant et se colorant spontanément, selon lui, à la température du laboratoire. Les recherches de M. Barthe confirment cette opinion, et l'on doit, à ses

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 226.

yeux, s'en tenir aux indications fournies par le papier picrosodé.

Les essais faits par M. Barthe avec l'estomac de la femme et de l'enfant sont restés négatifs au point de vue de la présence de l'acide cyanhydrique ; d'autre part, l'analyse démontra l'absence de poison métallique ou d'alcaloïde végétal.

L'instruction révéla, d'ailleurs, que plusieurs personnes, qui avaient mangé des haricots semblables à ceux qu'avait absorbés l'enfant et qui provenaient du même épicier, n'avaient éprouvé aucun malaise. On apprit que le dernier repas des deux victimes avait été surtout composé de crabes.

M. Barthe constata simplement la présence, dans les organes analysés, d'alcaloïdes putréfactifs, ce qui permettait de supposer que le décès des victimes devait être attribué à une intoxication alimentaire, les symptômes observés s'accordant entièrement avec cette hypothèse.

Préparation de l'hypobromite de soude employé pour le dosage de l'urée. — MM. JOB et CLARENS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} août 1909). — La solution d'hypobromite de soude se conservant assez mal, on est obligé de la renouveler assez souvent. MM. Job et Clarens proposent le moyen d'éviter cet ennui.

Lorsqu'on traite par l'hypochlorite de soude le bromure de potassium, ce dernier se transforme en hypobromite de soude, si bien que l'eau de Javel, additionnée de bromure de potassium, réagit sur l'urée exactement comme sur la liqueur préparée en faisant réagir le brome sur la soude caustique. On peut donc, pour doser l'urée, mélanger l'eau de Javel et le bromure de potassium 5 minutes avant le dosage. Chacun des deux liquides employés se conserve très facilement. Lorsqu'on ajoute ce mélange à l'urine, l'azote de l'urée se dégage. En général, il ne faut pas plus de 4 gr. de bromure de potassium pour 20 cc. d'eau de Javel.

Cet article a donné lieu à une réclamation de M. Meillère, qui a rappelé que le mode de préparation de l'hypobromite proposé par MM. Job et Clarens a été indiqué par lui à plusieurs reprises. Pour s'en convaincre, il suffit de consulter la *Tribune médicale* du 9 janvier 1908, le procès-verbal de la séance de la *Société de biologie* du 31 mars 1900 et l'ouvrage intitulé : *Recherches de chimie médicale et pharmaceutique*, 1906, p. 70.

La formule proposée par M. Meillère consiste à faire dissoudre 2 gr. de bromure de potassium dans 50 cc. d'eau de Javel à 30 volumes de chlore actif.

Nous considérons comme un devoir de signaler la revendication de priorité de M. Meillère, tout en regrettant que beaucoup d'auteurs mettent autant d'empressement à publier des soi-disant

nouveautés sans prendre au préalable la précaution de faire les recherches bibliographiques nécessaires (*Rédaction*).

Recherche du glucose urinaire par l'acide ortho-nitrophénylpropionique. — M. BOTTU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1909). — L'acide orthonitrophénylpropionique, proposé pour la recherche du glucose dans l'urine, est un bon réactif, mais, afin de réussir, il y a des conditions à remplir pour la préparation du réactif et pour son emploi.

M. Bottu propose de le préparer de la façon suivante : on introduit dans un récipient en verre d'un litre 3gr.50 d'acide orthonitrophénylpropionique pur et en poudre, puis 50 cc. de solution aqueuse récente de soude à 10 p. 100 ; on mélange, et l'on complète le litre avec de l'eau distillée.

Pour se servir du réactif, on en prend dans un tube à essais 8 cc. environ ; on ajoute 1 cc. environ d'urine, et l'on mélange ; on chauffe modérément le haut du liquide ; lorsque la partie supérieure du liquide a subi l'ébullition, on cesse de chauffer, et l'on ajoute de nouveau, goutte à goutte, 1 cc. d'urine, en ayant bien soin de ne plus chauffer. Si l'urine est sucrée, il se forme dans le mélange de l'indigo bleu résultant de la réduction du réactif par le glucose ; la coloration bleue commence par le haut, et il se précipite des parcelles d'indigo bleu.

La réaction se produit nettement avec une urine ne contenant pas plus de 1 gr. de glucose par litre.

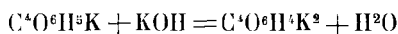
Si la réduction se produit avant la deuxième addition d'urine, on peut conclure à une teneur en glucose dépassant 10 gr. par litre.

La réaction est très sensible et très nette, même avec des urines riches en créatinine, en composés xantho-uriques et en sels ammoniacaux.

Essai du tartre brut. — M. FONZES-DIACON (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* d'octobre 1908). — Le tartre brut, lorsqu'on le retire de la vaisselle vinaire, se présente en croûtes cristallines rougeâtres, renfermant du bitartrate de potasse, du tartrate de chaux et des matières organiques. Dans l'industrie tartrière, on ne tient généralement compte de l'acide tartrique combiné à la chaux que si le lot de tartre est important ; si cette condition n'est pas remplie, on se borne à doser l'acide tartrique qui se trouve dans le tartre brut à l'état de crème de tartre.

Voici le procédé de dosage que suit M. Fonzes-Diacon : on prend un échantillon constitué par une série de prises d'essai effectuées sur divers points de la masse ; on pulvérise finement cet échantillon ; on en pèse 1 gr. 88, qu'on introduit dans un ballon jaugé d'un demi-litre avec 400 cc. d'eau distillée, et l'on

fait bouillir pendant 5 à 6 minutes ; après refroidissement, on complète jusqu'au trait de jauge ; on filtre ; on prend 50 cc. de filtratum, dans lesquels on dose la crème de tartre à l'aide de la liqueur N/10 de potasse, en présence de 5 à 6 gouttes de solution de phénolphtaléine ; la formule de la réaction



permet de calculer qu'une molécule de bitartrate de potasse pesant 188 gr. exige 56 gr. de potasse pour passer à l'état de tartrate neutre de potasse.

La prise d'essai sur laquelle on a opéré était de 1 gr. 88, mais on n'a pris, pour le dosage, que le dixième de la solution primitive, correspondant à 0 gr. 188 de tartre brut ; si ce tartre brut était du bitartrate de potasse pur, il aurait fallu verser 10 cc. de liqueur N/10 de potasse pour obtenir la neutralisation ; si le virage est obtenu avec 8 cc. 3 seulement, c'est que le tartre brut renferme $\frac{8,3}{10}$ de crème de tartre ou 83 p. 100.

Ce mode opératoire donne des résultats qui concordent avec les méthodes plus compliquées, telles que l'*actual essay* (procédé américain).

Avec les lies desséchées, on opère de la même façon, mais les résultats sont moins précis, parce qu'elles renferment d'autres produits acides.

Le dosage de l'acide tartrique total que renferme un tartre brut, tant à l'état de crème de tartre qu'à l'état de tartrate de chaux, n'est pas demandé fréquemment ; s'il est demandé, on doit appliquer la méthode de Goldenberg ou celle de Carles.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du nickel dans les aciers. — M. PRETTNER (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 411, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 525). -- Pour le dosage du nickel dans les aciers, l'auteur préfère les méthodes de Brunck et de Grossmann à la méthode électrolytique, si les précautions nécessaires sont prises.

La méthode de Brunck conduit à de bons résultats avec 24 heures de contact.

Dans la méthode de Grossmann, on dissout 1 gr. de tournures dans 20 cc. d'HCl ($D = 1.12$), puis on oxyde par 6 à 7 cc. d' $\text{AzO}^{\circ}\text{H}$ ($D = 1.20$) ; on évapore à 15 cc., et on laisse refroidir ; on ajoute 40 cc. d'une solution à 50 p. 100 de tartrate de potasse et de soude, en agitant, puis 8 à 12 cc. d' AzH° concentrée, pour dis-

soudre l'acide tartrique et rendre alcalin ; on ajoute 10 cc. d'une solution à 80 p. 100 de KOH (ce qui donne à la solution une coloration vert clair), environ 0gr.3 de sulfate d'hydrazine, afin d'empêcher l'influence de petites quantités de manganèse, et 1 gr. à 1gr.5 de sulfate de dicyandiamidine ; au bout de 24 ou 48 heures, le précipité organique de nickel est filtré sur un creuset de Gooch, lavé (pas plus de 5 fois) avec AzH^3 diluée et séché pendant 30 à 45 minutes à 120-140°. Ce précipité contient 22,5 p. 100 de nickel.

La méthode de dosage au cyanure paraît cependant, en ce qui concerne la rapidité, supérieure à ces deux méthodes, et elle peut être appliquée directement à l'analyse des aciers, sans séparation préalable du nickel.

Pour des substances contenant beaucoup de cobalt, les méthodes de Brunck et Grossmann paraissent indispensables.

P. T.

Analyse d'aciers au tungstène. — M. J.-W. HIMICHSEN (*Congrès international de chimie appliquée*, Londres, 1909, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 713). — Dans l'analyse des aciers au tungstène, on éprouve de grandes difficultés pour le dosage du phosphore. La méthode suivante donne de bons résultats.

La solution nitrique est évaporée à siccité, et le résidu est fondu avec du peroxyde de sodium ; on reprend par l'eau ; dans une partie de la solution, on précipite les trois éléments (chrome, phosphore, tungstène) par le nitrate mercurieux, puis on calcine le précipité obtenu, après lavage, etc. ; dans une autre portion, on détermine le chrome volumétriquement, et, dans une troisième, après neutralisation, on rend alcalin par AzH^3 , et l'on précipite le phosphore par le mélange magnésien ; on redissout le précipité dans l'acide nitrique, puis on sépare l'acide phosphorique par la méthode de Finkener en présence de l'acide tartrique.

P. T.

Dosage électrolytique du manganèse. — M. C.-N. OTIN (*Zeitschr. Elektroch.*, 1909, p. 386, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 715). — La totalité du manganèse des sels purs de manganèse (sulfate, nitrate, sulfate ammoniacal) peut être précipitée électrolytiquement sur une anode en formant un dépôt cohérent de peroxyde anhydre dans les conditions suivantes :

Cathode. — Spirale de platine de 17 à 18 centim. carrés de surface.

Anode. — Capsule de platine à surface dépolie.

Voltage. — Environ 4 volts.

Densité de courant. — 0,4 à 0,8 ampère par 100 centim. carrés d'anode.

Temps. — Environ 12 heures à la température ordinaire ou 2 heures à 60-65°.

Quantité de sel. — Correspondant à 0gr.3 à 1gr. de bioxyde de manganèse.

On additionne l'électrolyte de 1 à 2gr. de sulfate d'ammoniaque et de 3 à 8cc. d'alcool ; à la fin de l'électrolyse, le dépôt est lavé à l'eau, séché, jusqu'à poids constant (1 heure et demie à 4 heures) à 200-220° et pesé.

Sans addition d'alcool, le dépôt n'est pas aussi adhérent.

P. T.

Analyse du tellure. — M. R. SCHELLE (*Congrès international de chimie appliquée*, Londres, 1909, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 714). — Le tellure brut, contenant 30 à 70 p. 100 de cet élément, ainsi que du cuivre et de l'antimoine comme impuretés principales, est traité à l'ébullition par une solution de sulfure de sodium additionnée de fleur de soufre ; le cuivre reste indissous, et le tellure pur est précipité de la solution par addition de sulfite de soude.

Le sélénium, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, l'or et le platine, s'ils se trouvent en solution, ne sont pas précipités.

La précipitation est complète, et le tellure peut être dosé dans ses minerais, en les fondant avec du soufre et du carbonate de soude ou avec de l'hyposulfite de soude anhydre, reprenant par l'eau et précipitant par le sulfite de sodium.

P. T.

Détermination de traces d'argent. — M. G. S. WHITBY (*Congrès international de chimie appliquée*, Londres, 1909). — L'auteur, en recherchant une méthode de préparation de solutions colloïdales d'argent, a constaté que les solutions de sels d'argent, chauffées avec un peu de soude caustique et certains corps organiques, donnent une coloration brune ou jaune. 50cc. d'une solution contenant une partie d'argent dans 25 millions de parties de solution donnent une coloration visible

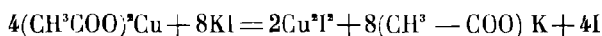
Les diverses substances organiques suivantes ont donné de bons résultats : dextrine, gomme arabique, glycérine, cellulose, amidon, sucre ; ce dernier est le plus convenable.

A 50cc. de la solution argentique, convenablement diluée, on ajoute quelques gouttes d'une solution de saccharose, et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant deux minutes ; on ajoute environ six gouttes d'une solution normale de soude caustique, et l'on chauffe encore pendant deux minutes jusqu'au développement de la coloration ; on laisse refroidir ; on trans-

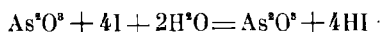
vase dans un tube de Nessler, et l'on compare avec des solutions-types de force connue, préparées avec une solution de nitrate d'argent telles que 1 cc. égale 0 gr.000001 et 0 gr.0000005 d'argent. Les types ne doivent pas être préparés plus de 12 heures à l'avance. La coloration est due à l'argent colloïdal.

P. T.

Dosage du cuivre à l'aide de l'iodure de potassium. — M. LITTERSCHEID-HAMM (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 185). — Le procédé proposé par l'auteur repose sur la propriété que possède l'acétate de cuivre de former, en présence de l'iodure de potassium, de l'iodure cuivreux insoluble et de l'iode libre d'après l'équation :



Pour connaître la quantité d'iode mise en liberté, on opère en présence d'un excès d'acide arsénieux, qui s'oxyde selon la réaction suivante :



La quantité d'acide arsénieux étant connue, on connaît la quantité d'iode formé en titrant l'excès d'acide arsénieux par une solution titrée d'iode.

On opère sur 50 cc. de solution cuivrique contenant au moins 0 gr. 1 de cuivre et exempte d' AzO^3H ; on la rend alcaline à l'aide d'une petite quantité d'ammoniaque ; on ajoute 20 cc. de solution décimale d'acide arsénieux (ou davantage si c'est nécessaire pour qu'il y en ait un excès), puis quantité suffisante d'acide acétique pour obtenir une liqueur limpide et acide ; on ajoute de l'iodure de potassium solide ; la coloration bleue du sel de cuivre disparaît, et l'on voit se former une coloration rouge due à l'iodure cuivreux ; on laisse reposer pendant une heure, et l'on complète 200 cc. ; on filtre, et l'on prélève 100 cc. du filtratum ; on sature ce liquide de bicarbonate de soude, et l'on ajoute de l'empois d'amidon ; enfin, on dose l'excès d'acide arsénieux à l'aide d'une solution décimale d'iode. 1 cc. d'acide arsénieux correspond à 0 gr.00636 de cuivre.

Recherche du mercure dans les explosifs. — M. G. W. PATTERSON (*Congrès international de chimie appliquée*, Londres, 1909, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 747). — 2 gr. de l'échantillon sont dissous dans des dissolvants organiques et électrolysés directement, ou, lorsqu'ils sont seulement partiellement solubles, extraits d'abord, puis le résidu est traité par AzO^3H , afin de détruire les matières organiques ; on reprend ensuite par l'eau, et l'on électrolyse.

On peut ainsi déceler 0 gr.000001 de mercure.

P. T.

Analyse de la magnésite. — M. F. HUNDESHAGEN (*Zeit. öffentl. Chem.*, 1909, p. 83, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 363). — 1 gr. de magnésite pulvérisée, additionné de 80 cc. d'HCl à 5 p. 100, est porté à l'ébullition pendant 15 minutes ; on filtre ; le filtratum est évaporé à siccité, repris par 30 cc. d'eau chaude contenant 4 gr. de sulfate de soude ; on ajoute alors 40 cc. d'alcool à 90°, en agitant constamment, puis on chauffe pendant 5 heures à une température de 17°5 à 20° ; le précipité cristallin de sulfate de chaux est filtré, lavé à l'alcool à 50°, dissous dans HCl chaud ; le calcium précipité est dosé sous forme d'oxalate, après séparation de la petite quantité de fer qui a pu être entraînée ; le filtratum alcoolique est évaporé ; le fer et la magnésie sont dosés comme de coutume.

On peut faire le dosage de la magnésie en opérant sur une autre prise d'essai, séparant au préalable le fer et l'alumine, puis précipitant ensemble la magnésie et la chaux sous forme de phosphates, lesquels sont filtrés, lavés, calcinés et pesés, puis déduisant la quantité de phosphate de chaux correspondant à la chaux dosée d'autre part.

La magnésie pouvant se trouver sous forme d'oxyde, d'hydroxyde et de carbonate, on dose l'hydrate en chauffant l'échantillon séché à une température de 300-350°, puis le carbonate par perte à la calcination au rouge clair.

En déduisant la quantité de magnésie correspondant à ces deux déterminations du chiffre total de la magnésie, on obtient l'oxyde de magnésie.

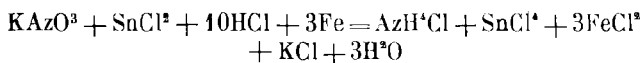
P. T.

Réduction et dosage des perchlorates. — M. W. ROTHMUND (*Zeit. f. anorg. Chemie*, 1909, p. 108, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 546). — La réduction des perchlorates est facilement effectuée par l'action des sels de titane au minimum, de vanadium et de molybdène ; la réduction par le sulfate titanique en solution acide $Ti^{IV}(SO_4)_2$ fournit une méthode simple et exacte de dosage des perchlorates.

La solution, qui peut être préparée par la réduction électrolytique du sulfate titanique dans SO_4H^+ , doit contenir 0gr.5 de titane et 2 gr. de SO_4H^+ par litre, et, pour chaque 0gr.1386 de perchlorate de potassium, on emploie 30 cc. de cette solution avec 4 cc. de SO_4H^+ . Le mélange est porté à l'ébullition pendant une heure dans un courant d'acide carbonique, dans un condenseur à reflux. Après refroidissement, l'excès de titane est oxydé par le permanganate de potassium, puis le chlore est déterminé par la méthode de Charpentier-Volhard. En présence de chlorates, on peut doser de la même façon les perchlorates, en réduisant d'abord les premiers par le sulfate ferreux, qui n'altère pas les perchlorates.

P. T.

Dosage de l'azote dans le salpêtre. — M. A. KLEIBER (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 479, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 520). — Le dosage se fait à l'aide du chlorure stanneux et de fil de clavecin. La réduction a lieu suivant l'équation :



On introduit 0gr.5 de sel, dissous dans 7gr.5 d'eau, dans un vase à distiller d'environ 1000 cc. ; on ajoute 5 gr. de chlorure stanneux commercial, 15 cc. d'HCl et environ 4 à 5 gr. de fil de clavecin ; on chauffe au bain-marie pendant 10 à 15 minutes ; on ajoute 40 cc. de solution saturée de NaOH dans 100 cc. d'eau avec un morceau de paraffine gros comme un pois ; on distille rapidement, de manière que la distillation soit terminée en 30 minutes ; on recueille le distillatum dans SO^4H^2 N/2, et l'excès de ce dernier est titré à l'eau de baryte N/4 ; on fait une correction, nécessitée par AzH^3 retenue dans l'appareil, en retranchant 0cc.2 du volume d'eau de baryte N/4 employé.

P. T.

Dosage du chlore dans les eaux d'usines à gaz. — MM. ROSANOFF et HILL (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 703). — On a constaté que l'emploi de AzO^3H pour oxyder les sulfocyanures et les hyposulfites demande plus de temps que le mélange d'eau oxygénée et de chromate de potassium et que, de plus, l'oxydation est souvent incomplète.

On pratique donc la méthode de la manière suivante : les eaux ammoniacales, purifiées de sulfure et de cyanure par l'ébullition et des ferrocyanures par précipitation avec l'alun de fer, sont diluées à 150 cc. ; on ajoute 25 à 50 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes (exempte de chlore), puis on fait bouillir pendant 15 minutes ; on ajoute 6 gouttes d'une solution à 10 p. 100 de chromate de potassium, et l'on continue l'ébullition pendant 2 minutes ; on ajoute un léger excès de carbonate de sodium ; la solution est portée à l'ébullition pendant 1 minute, filtrée et refroidie ; on complète 250 cc. ; on prélève alors une partie aliquote, qu'on titre avec une solution de nitrate d'argent N/10, après avoir neutralisé avec AzO^3H dilué ; on fait une expérience à blanc avec 10 cc. de solution de chlorure de sodium N/10 et les mêmes volumes d'eau, d'eau oxygénée et de chromate, afin de déterminer les traces de chlorures pouvant exister dans les réactifs.

P. T.

Détermination de l'indigo dans le coton teint. — M. E. KNECHT (*Journ. Soc. Dyers. and. Col.*, 1909, p. 135, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 518). — La méthode est basée sur ce fait que la cellulose est complètement

dissoute par SO^{H^*} à 80 p. 100 à une température de 35-40°; cet acide dissout aussi l'indigotine sous forme de sulfate, lequel, traité par l'eau, se dissocie en reprecipitant l'indigotine.

La méthode a été essayée en dissolvant 5 gr. de fil de coton et 0gr.2 d'indigotine pure (99,5 p. 100) dans 25 cc. de SO^{H^*} à 80 p. 100. Le tout a été lentement agité et maintenu à 40°; la dissolution a été complète en 10 minutes; on a précipité en diluant avec 120 cc. d'eau, et l'on a filtré sur un creuset de Gooch garni d'asbeste; on a séché à 110-120°, et l'indigotine a été sulfonée en chauffant à l'étuve à eau avec un peu de SO^{H^*} concentré; le dérivé sulfoné a été dissous dans l'eau et titré avec une solution de chlorure titanéux ou de permanganate de potassium.

Deux dosages au chlorure de titane ont donné 0gr.1934 et 0gr.1979 d'indigotine, au lieu de 0gr.1990. L'emploi de couleurs (violet de méthyle, safranine, bleus sulfurés) ne fausse pas les résultats, mais le bronze-manganèse doit être d'abord éliminé par le bisulfite de soude.

P. T.

Les colorants artificiels dans les matières alimentaires. — M. E.-G. KOHNOTAMM (*Congrès international de chimie appliquée*, Londres, 1909, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 739). — Aux Etats-Unis, il y a sept couleurs autorisées, lesquelles doivent être absolument pures. A l'époque où l'auteur fit ces recherches, aucun colorant des divers fabricants du monde ne réalisa les conditions de pureté exigées; 189 échantillons d'origine différente furent ainsi examinés, et il semblait qu'ils fussent offerts pour l'usage alimentaire, malgré leurs impuretés, parce qu'ils n'avaient pu trouver un autre débouché commercial. Les colorants suivants furent examinés :

Jaune naphтол S. — 64 échantillons d'une gamme s'étendant du jaune clair au brun sale furent analysés; tous contenaient du jaune de Martius (quelques-uns, plus de 1 p. 100); certains contenaient 2 et 3 p. 100 de produits de décomposition; 41 contenaient de l'arsenic en quantité notable, et 29 des métaux lourds.

Orangé I. — 28 échantillons analysés. Tous contenaient des produits de décomposition jusqu'à 50 p. 100 (?). Dans la plupart, de l' α -naphтол (dans 12 échantillons, jusqu'à 2 p. 100) Dans un échantillon, 0,5 p. 100 de plomb et fréquemment des quantités notables d'arsenic, de plomb et de fer.

Amarante. — 28 échantillons analysés. Aucun n'était pur et tous contenaient de l'arsenic en quantité notable (dans un cas 0,4 p. 100); tous contenaient d'autres matières colorantes, particulièrement du *violet acide*, des matières insolubles (jusqu'à 1,5 p. 100), et ces colorants étaient les plus chargés en chlorure de sodium.

Ponceau 3R. — 36 échantillons analysés. Ces colorants étaient les plus purs des sept couleurs autorisées.

Quoique fortement chargés en sel, pas de produits de décomposition. 12 contenaient des quantités importantes d'arsenic, et 14 contenaient des métaux lourds.

Erythrosine. — 12 échantillons examinés. 10 n'étaient pas de l'érythrosine. Des deux autres, un était pauvre en iode, et l'autre contenait de l'arsenic.

Vert brillant S. F. jaunâtre. — 13 échantillons examinés. Un seulement était exempt d'arsenic ; 9 contenaient du plomb ou du cuivre, 1 du manganèse. Aucun n'était chargé.

Acide indigo-disulfonique. — 8 échantillons analysés. Aucun n'était pur ; ils contenaient du fer jusqu'à 1,5 p. 100. Tous étaient chargés avec du sel ou du sel de Glauber. Un contenait beaucoup d'arsenic, et deux des métaux lourds.

P. T.

Dosage de la caféine dans le café. — MM. LENDRICH et NOTTBOHM (*Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1909, p. 241). — Les auteurs publient un procédé de dosage de la caféine qu'ils présentent comme nouveau et qui consiste à humecter le café avant de le traiter par un dissolvant approprié pour en extraire la caféine.

Nous croyons devoir faire observer que MM. Petit et Terrat ont communiqué à la Société de pharmacie de Paris, dans sa séance du 6 mai 1896, un travail ayant pour but de montrer l'influence exercée par l'eau dans le dosage de la caféine dans le thé. Cette communication a paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, en 1896, et nous l'avons nous-même reproduite dans ce Recueil (1896, p. 228 (*Rédaction*)).

Réaction colorée de l'acide oléique permettant de différencier les fibres animales et les fibres végétales. — A. MANEA (*Pharmaceutical Journal*, 1909, I, p. 358). — Lorsqu'on mélange des fibres végétales, de la cellulose, de la nitrocellulose, de la soie artificielle, du celluloid, de l'amidon, de la dextrine, du glucose, du lévulose ou du saccharose avec de l'acide sulfurique et de l'acide oléique, et qu'on ajoute de l'eau, il se produit une coloration rose sous l'influence de la chaleur que détermine l'eau au contact de SO_4H^2 .

On n'observe aucune coloration si l'on remplace l'acide oléique par les autres acides gras.

On peut donc caractériser l'acide oléique à l'aide de cette réaction ; on ajoute, à l'huile à analyser, du coton et SO_4H^2 ; on agite et l'on ajoute une petite quantité d'eau ; il se produit, en présence de l'acide oléique, une coloration rouge intense, qui passe au violet par l'addition d'une plus grande quantité d'eau.

Les fibres animales ne se comportent pas de la même manière, ce qui permet de les différencier d'avec les fibres végétales.

Caractères des essences de myrte (*Bulletin semestriel de Schimmel*, avril 1909, p. 75).

Pays d'origine	Densité à 15°	Pouvoir rotatoire	Indice de réfraction à 20°	Indice d'acide	Indice d'éther	Indice d'éther ap. acétylation
Corse	de 0,8828 à 0,8868	de + 23°15' à 26°46'	de 1,46644 à 1,46911	de 1,0 à 1,6	de 13,0 à 17,1	de 30,4 à 38,5
Syrie	de 0,8930 à 0,8985	de + 11° à + 14° 30'	— 1,46417	1,9 —	20,3 —	de 70,7 à 72,0
Asie Mineure	0,9138	+ 10°42'	1,46704	1,5	26,6	94,0
Espagne	0,923	de + 22° à + 25° 20'	de 1,467 à 1,470	jusq. 1,7	de 68 à 83	de 103 à 117
France	de 0,890 à 0,904	de + 15° à + 23°	de 1,465 à 1,468	jusq. 1,5	de 19 à 28	de 38 à 56

Huile de marron d'Inde. — M. MORTEN STILLESEN (*Chemiker Zeit.*, 1909, p. 497). — En épuisant par la benzine des marrons d'Inde desséchés, l'auteur a obtenu 1,5 à 3 p. 100 d'huile fixe se solidifiant à - 20° et possédant les constantes suivantes, qui la rapprochent de l'huile d'amandes et de celle de moutarde :

Poids spécifique à 15°	= 0,926
Indice de réfraction	= 1,4747
— de saponification	= 194,5
— d'iode	= 95,4
— de Reichert-Meissl	= 1,54
— de Hehner	= 92,9
— d'acétyle.	= 13,5

Cette huile est formée en majeure partie d'oléine, avec de faibles proportions de linoléine, de palmitine et de stéarine ; elle ne renferme pas de soufre.

Les marrons d'Inde contiennent vraisemblablement une très faible proportion d'une huile essentielle analogue à celle de moutarde.

Nouvelle réaction de l'adrénaline. — MM. FRANKEL et ALLERS (*Pharmaceutische Zeit.*, 1909, p. 530). — Si l'on chauffe une solution d'adrénaline avec l'acide iodique ou l'iodate de potassium et l'acide phosphorique, on obtient une coloration

rouge-rosé; cette réaction est sensible avec des solutions d'adrénaline à 1 p. 200000, et elle ne se produit pas avec des corps analogues à l'adrénaline (1).

BIBLIOGRAPHIE

Physik und Chemie der Gärungsgewerbe, von Dr OTTO MOHR (Cours de physique et de chimie à l'usage des industries de fermentation). Première partie : Physique (Paul Parey, éditeur à Berlin). — 1 vol. de 192 pages avec 182 fig. — Les progrès remarquables et continus des industries de fermentation en Allemagne sont dus en majeure partie à l'instruction technique du personnel industriel et à ses connaissances scientifiques, données surtout dans les Ecoles et cours professionnels de l'*Institut de fermentation de Berlin*, magistralement dirigé par M. le professeur Delbrück, avec le concours de ses savants collaborateurs. L'un de ces derniers, le Dr Mohr, chef de section à l'Institut et directeur de la station d'essais de combustibles, vient de faire paraître le présent volume, qui mérite d'être signalé tout spécialement, parce qu'il se distingue avantageusement des innombrables cours abrégés de physique, non seulement par la simplicité et par la clarté de l'exposition, mais surtout parce que l'explication des principes théoriques est toujours suivie d'exemples choisis dans les faits journalièrement observés dans les industries de fermentation, afin que l'élève puisse en saisir l'intérêt à la fois scientifique et pratique; les figures qui illustrent le texte sont aussi choisies dans cet ordre d'idées.

Après une courte introduction, l'auteur traite, dans un premier chapitre les principes généraux de mécanique, les propriétés générales des corps, les poids et mesures, l'énergie et le travail, la balance et la détermination du poids spécifique des corps solides, liquides et gazeux; le deuxième chapitre est consacré aux phénomènes moléculaires; le troisième chapitre traite de la chaleur; le quatrième chapitre parle de la lumière et de l'optique, et enfin les deux derniers chapitres contiennent un exposé succinct du magnétisme et des lois de l'électricité et de leurs applications pratiques.

La rédaction de chacune des parties est faite avec beaucoup de soin et disposée de façon à rendre attrayante la lecture de l'ouvrage pour tous ceux qui n'ont pas pu suivre méthodiquement les cours professés dans les diverses Ecoles de l'Institut berlinois. Une table alphabétique détaillée termine l'ouvrage, dont l'exécution matérielle est très soignée.

D. SIDERSKY.

Le vin, le vermouth, les apéritifs et le froid, 3^e édition par le Dr P. CARLES, lauréat de l'Institut, chimiste-expert des cours et tribunaux; brochure de 40 pages. Éditeurs: Bordeaux, Feret et fils, cours Intendance; Paris, L. Mulo et C^{ie}, 12, rue Hautefeuille.

(1) Nous avons vérifié cette réaction, et nous avons constaté que l'iodate de potasse seul, sans acide phosphorique, donne, avec l'adrénaline, la coloration indiquée (*Rédaction*).

Prix : 1 fr. 05 franco poste. — Cette troisième édition n'est autre que le rapport demandé à l'auteur par le bureau du Congrès international du froid tenu en 1908 à Paris. Elle met au point ce que l'on sait aujourd'hui de l'action heureuse du froid sur le vin et les autres boissons fermentées. Elle s'adresse à tous ceux qui récoltent, préparent, soignent et vendent ces boissons. Le chapitre réservé aux vermouths et aux apéritifs attirera spécialement l'attention des pharmaciens ; car tout ce qui est écrit s'applique aussi aux vins médicinaux, aux teintures alcooliques, aux extraits fluides ; on y trouvera le moyen de leur donner une limpidité stable en tous pays.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Tableau des poids atomiques pour 1909. — La Commission internationale des poids atomiques a, d'après les dernières déterminations effectuées et contrôlées, arrêté comme suit le tableau des poids atomiques pour 1909.

Ag Argent.	107,88	La Lantane	139,0
Al Aluminium	27,1	Li Lithium	7,0
Ar Argon	39,9	Lu Lutécium	174,0
As Arsenic	75,0	Mg Magnésium	24,32
Au Or	197,2	Mn Manganèse	54,93
Az Azote	14,01	Mo Molybdène	96,0
B Bore	11,0	Na Sodium	23,0
Ba Baryum	137,37	Nb Niobium	93,5
Be Béryllium	9,1	Nd Néodyme	144,3
Bi Bismuth	208,0	Ne Néon	20,0
Br Brome	79,92	Ni Nickel	58,68
C Carbone	12,00	O Oxygène	16,00
Ca Calcium	40,09	Os Osmium	190,9
Cd Cadmium	112,40	P Phosphore	31,0
Cé Césium	140,25	Pb Plomb	207,10
Cl Chlore	35,46	Pd Palladium	106,7
Co Cobalt	58,97	Pr Praséodyme	140,6
Cr Chrome	52,1	Pt Platine	195,0
Cs Césium	132,81	Ra Radium	226,4
Cu Cuivre	63,57	Rb Rubidium	85,45
Dy Dysprosium	162,5	Rh Rhodium	102,9
Er Erbium	167,4	Ru Ruthénium	101,7
Eu Europium	152,0	S Soufre	32,7
F Fluor	19,0	Sb Antimoine	120,2
Ga Gallium	69,9	Sc Scandium	44,1
Gd Gadolinium	157,3	Se Sélénium	79,2
Ge Germanium	72,5	Si Silicium	28,3
H Hydrogène	1,008	Sm Samarium	150,4
He Helium	4,0	Sr Strontium	87,62
Hg Mercure	200,0	Ta Tantale	181,0
I Iode	126,92	Tb Terbium	159,2
In Indium	114,8	Te Tellure	127,5
Ir Iridium	193,1	Th Thorium	232,42
K Potassium	39,1	Ti Titane	48,1
Kr Krypton	81,8	Tl Thallium	204,0

Tu Thullium	168,5	Y Yttrium	89,0
U Uranium	238,5	Yb Ytterbium (néoytter-	
V Vanadium	51,2	bium)	172,0
W Tungstène	184,0	Zn Zinc	65,37
X Xénon.	128,0	Zr Zirconium	90,6

Le diplôme de chimiste expert devant le Sénat. — Dans sa séance du 26 octobre 1909, le Sénat a été appelé à délibérer sur la proposition de loi adoptée par la Chambre des députés et relative à la création d'un diplôme de chimiste expert; sur la demande de M. le ministre de l'Instruction publique, qui a fait remarquer que la rédaction de la Commission sénatoriale soulevait de graves difficultés au point de vue de la législation scolaire, relativement à la constitution du jury devant lequel les candidats devront subir les épreuves de l'examen, la discussion de la proposition a été ajournée jusqu'à ce que la Commission ait entendu les observations du ministre et se soit mise d'accord avec lui.

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 Michélet, Paris (6).

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 chimiste dans un laboratoire agréé par l'Etat pour la répression des fraudes sur les matières alimentaires et les produits agricoles. — S'adresser à M. le Directeur du laboratoire de Rodez (Aveyron).

CHIMISTE connaissant l'italien, très au courant de la fabrication de la grande industrie (engrais, colle, gélatine, noir de raffinerie, acides tartrique et citrique, explosifs), demande place à l'étranger. — Adresser les offres à M. Delli Santi, 29, Chemin des Charreux, à Marseille.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Réduction de l'azote nitrique à l'état d'azote ammoniacal et nouveau procédé de dosage des nitrates,

Par M.-EMM. POZZI-ESCOT.

On a proposé depuis longtemps de déterminer l'azote nitrique après sa réduction à l'état d'azote ammoniacal, en opérant avec le zinc en milieu fortement alcalin. De nombreux procédés ont été indiqués, notamment le procédé Ulsch, qui est encore utilisé quelquefois pour doser l'azote nitrique dans les eaux ; mais en agriculture, dans les stations agronomiques, cette méthode n'est pas employée, parce qu'elle n'offre pas la précision de la méthode de réduction par le chlorure ferrique (procédé Schlœsing).

M. Salle a préconisé (1) cette méthode par réduction, qu'il croit modifier en ajoutant du sulfate ferreux au zinc, addition qui doit, dans son esprit, hâter la réduction. On notera que le sulfate ferreux seul est sans action réductrice sur les nitrates qui l'oxydent simplement ; dans le procédé de réduction de M. Salle, ce sulfate ferreux n'existe plus en milieu alcalin ; il se transforme en hydrate ferreux, qui sera lui-même oxydé ; c'est exactement ce qui a lieu dans le procédé Ulsch, sauf que celui-ci est plus avantageux, car le fer ajouté exerce réellement une action réductrice. Il est cependant plus que probable que l'addition de composés ferreux ou ferriques est plus nuisible qu'utile au procédé, à cause de l'action destructrice qu'exercent les sels de fer sur les nitrates.

Ces recherches m'engagent à publier la méthode de dosage par réduction que j'utilise. J'ai eu l'occasion d'étudier autrefois cette méthode à l'occasion de mes études relatives à l'action réductrice exercée sur les nitrates par les diastases de réduction, et l'expérience m'a montré qu'avec le zinc il est excessivement difficile d'obtenir une réduction totale des nitrates et que cette méthode ne présente pas la sécurité de la méthode de Schlœsing, qui est rapide et exacte. En résumé, l'action réductrice du zinc n'est pas en elle-même suffisante, ainsi que le montre facilement le calcul thermo-chimique.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 375.

On obtient, au contraire, d'excellents résultats en employant, comme agent de réduction, l'aluminium en fines rognures du commerce, qui est un réducteur très puissant ; il décompose déjà l'eau à froid et en l'absence de toute trace d'alcali ; il agit puissamment sur les nitrates, qu'il transforme, premièrement en *nitrites* et ultérieurement en ammoniacque ; la réduction est facile et totale, surtout *en présence d'un catalysateur comme le mercure*.

Voici comment on opère : on introduit la substance dans laquelle on veut déterminer l'azote nitrique dans le ballon d'un appareil de distillation, en ayant soin de munir le bouchon d'un tube à entonnoir ou d'un tube à brome muni d'une pince ou d'un robinet ; on ajoute 5 à 6 gr. de fines rognures d'aluminium et 2 cc. d'une solution saturée de bichlorure de mercure, enfin 150 à 200 cc. d'eau ; on agite, et l'on fixe le ballon à l'appareil de distillation. Une réaction très vive se produit bientôt ; l'hydrogène se dégage en abondance ; on ajoute alors de la potasse ou de la soude par le tube à entonnoir, et l'on distille en recevant l'ammoniacque dans une solution acide titrée ; à la fin de la réaction, on ajoute quelques cc. d'une solution d'hypophosphite de sodium destinée à détruire la petite quantité de dérivé ammoniacomercurique qui aurait pu se former.

Il est facile de voir qu'une molécule de nitrate donne une molécule d'ammoniacque et, par suite, sature un litre de solution acide normale, ce qui permet de déterminer *a priori* le volume et la nature de la solution acide à utiliser pour une prise d'essai de poids connu. Si l'on prend 1 gr. de nitrate, il faut prendre au moins 25 cc. de solution acide normale ; si l'on utilise 25 cc. de solution acide décime, le poids de la prise d'essai ne doit pas être supérieur à 1 centigr. ; enfin, chaque cc. de solution acide normale ou décime saturée correspond respectivement à 0 gr.085 ou 0 gr.0085 de nitrate de sodium, et d'une manière générale, à 0 gr.054 ou 0 gr.0054 respectivement d' $\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}$.

Cette méthode est plus exacte que celle de Schloësing ; la grande quantité de chaleur dégagée dans la réaction est une garantie qu'elle est complète ; la facilité de sa mise en œuvre, grâce au catalysateur mercure, la simplicité de la distillation de l'ammoniacque seront certainement très appréciées ; elle donne d'excellents résultats avec les terres ; elle est applicable en série, comme un simple dosage d'ammoniacque (1).

(1) Le dosage des nitrates par réduction au moyen de l'aluminium en milieu alcalin a été indiqué depuis longtemps. Cette méthode a été préconisée par MM. Wanklyn et Chapman pour le dosage des nitrates dans les eaux, travail que j'ai signalé en 1881 (voir *Moniteur scientifique*, 1881,

Les combinaisons phosphorées du vin,

Par M. le Dr P. CARLES.

Il y a bien des années que la présence des phosphates dans le vin a été signalée. C'est naturel, puisqu'il y a dans tous les fruits des phosphates, dont la plupart sont physiologiquement des réserves d'aliments pour l'embryon des graines, et, à ce titre, les phosphates doivent se trouver dans le raisin et le vin. Mais ce qui est plus récent et plus subtil aussi, c'est la mise en relief de l'espèce précise de ces combinaisons phosphatées et de leur proportion dans les vins.

Weirich et Ortlieb ont prétendu, en 1905, que ces combinaisons existaient en partie dans le vin à l'état de lécithine (1). Funaro et Barboni (de Livourne) ont émis des avis analogues. Ils prétendent avoir retiré d'une vingtaine de vins divers de 189 à 533 milligr. de lécithine par litre. Ils ajoutent que les vins blancs en fermentation moins que les vins rouges et que les types à haut degré en ont plus que les autres.

A ce sujet, Weirich blâme la pasteurisation en œnologie, parce qu'elle porte les vins à une température supérieure à 50°, limite au-dessus de laquelle, dit-il, la lécithine est décomposée.

Paturel, en France, a repris quelques mois après les mêmes essais et a ajouté que, sur les 10 p. 100 d'acide phosphorique organique, il ne s'en trouve que 4 p. 100 sous forme de lécithine. Qu'il existe dans le vin des combinaisons organiques de l'acide phosphorique, il n'y a pas lieu de s'en étonner, puisque, dans le règne végétal, on en trouve dans une foule de graines (2), dans les bourgeons, les levures, les champignons. Dans un moment, du reste, nous allons en fournir nous-même des preuves nettes et nombreuses, mais il nous paraît téméraire d'affirmer que ces combinaisons sont de la lécithine.

En opérant, en effet, sur 500 cc. de vin, les auteurs précités les ont fait évaporer d'abord en consistance sirupeuse, puis ils ont mêlé l'extrait avec du sable; ils ont desséché et enfin épuisé

p. 24). L'originalité du procédé décrit par M. Pozzi-Escot consiste dans l'addition d'un sel mercurique destiné à favoriser la réaction. X. R.

(1) La lécithine est une combinaison organique de l'acide phosphorique, dans laquelle cet acide se trouve dissimulé aux réactifs chimiques. La physiologie médicale la considère comme un des agents les plus capables d'augmenter les fonctions vitales.

(2) L'huile de fenugrec, notamment, en renferme 0,266 p. 100. Ce résultat n'est peut-être pas étranger aux facultés d'engraissement de cette graine, ainsi qu'à ses propriétés aphrodisiaques vis-à-vis de certains animaux domestiques (*Journ. pharm. et chim.*, 1886, XIV, p. 215).

par l'alcool absolu. Dans toutes ces manœuvres, on n'a jamais dépassé la température de 50°. Le produit dissous par l'alcool, calciné avec du nitre, ayant fourni de l'acide phosphorique minéral, on a conclu à la présence de la lécithine, parce que les glycérophosphates sont insolubles dans l'alcool.

Cette insolubilité est, en effet, indéniable lorsqu'il s'agit de glycérophosphates bien neutres ; mais a-t-on songé que tout glycérophosphate né dans un vin, liquide toujours acide (1), est fatalement acide lui-même, et que, dans ces conditions, ce qui se dissout dans l'alcool pur pourrait être, non de la lécithine, mais un glycérophosphate acide ? Voici, au surplus, l'expérience que nous avons faite dans cet ordre d'idées : nous avons pris du glycérophosphate neutre de chaux d'un côté, du glycérophosphate neutre de potasse, d'autre part ; après les avoir dissous ou dilués dans l'eau distillée, nous avons enlevé au premier la moitié de sa chaux par l'acide oxalique, et au second la moitié de sa potasse par l'acide tartrique (2). Il est évident que les deux sels étaient ainsi transformés en glycérophosphates acides. Les deux solutions ont été évaporées jusqu'en consistance sirupeuse, et, à ce terme, mélangées avec du sable. Après dessiccation absolue, aisée avec le sel de chaux, très longue avec l'autre, chaque sable a été traité trois fois par l'alcool absolu chaud, et l'on a filtré ; par évaporation, il est resté un faible résidu gommeux, qu'on a calciné avec du nitrate de potasse et repris par l'eau azotique. Ces derniers liquides, mélangés avec du citrate de magnésium et de l'ammoniac, ont fourni tous deux, lentement, du phosphate ammoniaco-magnésien.

Ce résultat prouve que les glycérophosphates acides se conduisent vis-à-vis de l'alcool absolu et de la calcination avec le nitre comme le feraient les lécithines.

Cette expérience nous paraît infirmer la présence des lécithines dans le vin. Elle nous semble de nature à contrarier aussi divers auteurs qui ont appelé lécithine toute substance organique soluble dans l'alcool fort, capable de fournir de l'acide phosphorique minéral après calcination et oxydation.

Lécithine et pasteurisation. — Quant à l'affirmation que la pasteurisation détruit la lécithine du vin parce que celle-ci est décomposable au-dessus de 50° et que, pour ce motif, un vin pasteu-

(1) L'acidité moyenne d'un vin est de 4 gr. par litre exprimée en SO^2H^2 .

(2) Voir pour cela les moyens de préparation que nous avons donnés pour la préparation des glycérophosphates acides médicinaux. (*Journ. pharm. et chim.*, 1899, p. 307, et *Répertoire de pharmacie*, 1899, p. 489).

risé n'est plus du vin, il nous semble que ce sont des déductions au moins risquées.

Si l'on consulte les maîtres modernes, on les trouve beaucoup moins affirmatifs au point de vue de la fragilité de la lécithine vis-à-vis de la chaleur. M. Chassevant, agrégé de la Faculté de médecine de Paris, n'en dit mot dans son *Précis de chimie physiologique* (1), et les suppléments du *Dictionnaire de Wurtz* pas davantage.

Le professeur A. Gautier écrit (*Chim. biol.*, t. II, p. 337) : « A l'état libre, c'est une substance qui s'altère rapidement et surtout si on la chauffe » ; et (*id.*, t. III, p. 342) : « La lécithine brunît vers 70° et commence à se décomposer. L'eau la gonfle en une espèce d'empois, puis l'acidifie lentement. Mais on peut faire bouillir pendant quelque temps cette solution sans l'altérer sensiblement ».

Au surplus, pour la préparer, Gobley, qui l'a découverte en France, traitait le jaune d'œuf par l'alcool bouillant, et l'extrait huileux alcoolique où elle passait pouvait résister à 12 heures d'ébullition dans l'eau ; mais HCl faible la décomposait (2).

De ces faits il résulte : 1° que, s'il y a des combinaisons organiques phosphorées dans les vins, il y a plus de chance que ce soient des glycérophosphates acides (3) que des lécithines ; 2° que, si, dans le nombre de ces combinaisons organiques, se trouvent des lécithines, on n'est pas autorisé à dire que la chaleur de la pasteurisation les décompose, même partiellement.

En tout état de cause, il nous a paru intéressant de voir quelle est, dans la Gironde surtout, la dose habituelle d'acide phosphorique contenue dans les vins, soit sous forme minérale, soit sous forme organique.

Voici comment nous avons opéré :

1° Pour avoir l'acide phosphorique *minéral* seul, on a ajouté à 50 cc. de vin 10 cc. de liqueur citro-magnésienne de Joulie, puis 12 à 15 cc. d'ammoniaque ; au bout de 24 heures, on a filtré, lavé le résidu avec l'eau ammoniacale, puis avec l'alcool à 50° ammoniacal, et enfin on a dosé l'acide phosphorique avec l'urane par la méthode des volumes à l'ordinaire.

Au point de vue physiologique, d'ailleurs, ces faits ont moins d'importance qu'on ne le suppose, parce que, si la lécithine fait

(1) Félix Alcan, éditeur, 1905.

(2) *Dictionnaire Wurtz*, p. 212 ; Lécithine.

(3) On voudra bien ne pas oublier que la glycérine est un élément constituant de toutes les liqueurs fermentées.

partie du groupe et si elle est atteinte dans sa constitution, c'est pour se transformer en d'autres composés organiques voisins.

2° Pour doser l'acide phosphorique *total*, c'est-à-dire minéral et organique à la fois, 50 cc du même vin ont été versés dans une capsule de platine avec 1 gr. 50 de bicarbonate de soude et 0 gr. 50 d'azotate de potasse ; en présence de ces sels, l'extrait obtenu, doucement chauffé à feu nu, se boursouffle et se consume lentement ; on dirait un serpent de Pharaon ; lorsque, en chauffant au rouge, la majeure partie du charbon a disparu, on arrose le résidu avec quelques gr. d'AzO³H au dixième, et l'on calcine de nouveau ; enfin on redissout dans l'eau chlorhydrique au dixième, et l'on précipite l'acide phosphorique, qu'on dose à l'urane comme plus haut.

En défalquant le premier nombre du second, on a, par différence, l'acide phosphorique organique.

Voici des résultats ainsi obtenus :

Acide phosphorique dans les vins girondins,

Vins rouges (1)

MÉDOC.	Total	Minéral	Organique
Margaux G. V.	0.380	0.369	0.020
— C.	0.285	0.280	0.005
— P.	0.330	0.290	0.040
Pauillac M. R.	0.400	0.380	0.020
— L.	0.390	0.380	0.010
— M. A.	0.310	0.300	0.010
— M.	0.350	0.320	0.030
Bourgeois S.	0.235	0.230	0.005
Saint-Estèphe L.	0.320	0.300	0.020
Moulis bourgeois.	0.250	0.200	0.050
<i>Moyenne</i>	0.345	0.324	0.021
LIMOURNAIS			
Ch. L. F.	0.440	0.420	0.020
P.	0.310	0.270	0.040
Bourgeois	0.380	0.340	0.040
<i>Moyenne</i>	0.376	0.343	0.033
BLAYAIS			
Bourgeois A.	0.280	0.230	0.050
Bourgeois B.	0.250	0.210	0.040
GRAVES			
L'Aognan H. B.	0.480	0.430	0.050
— H. G.	0.350	0.310	0.040
— C.	0.430	0.370	0.060
Gradignan L.	0.450	0.390	0.010
<i>Moyenne</i>	0.415	0.373	0.040

(1) La plupart de ces vins sont des vins de 1903.

PALUS GIRONDEINS (1)

Montferrand Saint-Cl.	0.610	0.590	0.020
Lalresne L. A.	0.590	0.460	0.130
Ambès bourgeois.	0.490	0.440	0.050
Bassens —	0.520	0.450	0.070
Macau L. —	0.400	0.400	0.000
Blanquefort B.	0.350	0.330	0.020
Ludon E.	0.330	0.330	0.000
Bouillac B.	0.350	0.260	0.090
<i>Moyenne</i>	0.470	0.428	0.442

TYPES D'ANNÉES RÉUSSIES

Haut-Bailly (Gironde)	0.340	0.310	0.030
Pomard 1889 (Côte-d'Or)	0.400	0.330	0.070

Vins blancs

Rive gauche

SAUTERNAIS (grands vins).

	Total	Minéral	Organique
Château X. 1906.	0.510	0.460	0.050
— Y. —	0.560	0.520	0.040
— Z. —	0.500	0.460	0.040
— R. —	0.650	0.600	0.050
— G. —	0.510	0.490	0.020
— G. 1907	0.390	0.370	0.020
Bourgeois —	0.500	0.470	0.030
<i>Moyenne</i>	0.517	0.484	0.033

GRAVES

C. 1903	0.215	0.200	0.015
C. 1907	0.220	0.190	0.030
<i>Moyenne</i>	0.217	0.195	0.022

Rive droite

Sainte-Croix-du-M. 1908	0.370	0.370	0.000
— 1907	0.320	0.320	0.000
— 1906	0.370	0.320	0.050
— L. O. 1908	0.460	0.430	0.030
— L. O. 1893	0.370	0.340	0.030
— L. A. 1907	0.490	0.440	0.050
Paillet F. E. 1907	0.310	0.300	0.010
Loupiac C. 1907	0.330	0.280	0.050
<i>Moyenne</i>	0.377	0.350	0.027

MONTBAZILLAC (Dordogne) (2)

1899	0.520	0.470	0.050
1900	0.400	0.370	0.030

(1) On désigne sous le nom de palus (marais) les alluvions anciennes de la Garonne.

(2) Ces vins, comme les crus de Sauternes et de Sainte-Croix-du-Mont, sont des vins doux à haut degré, non seulement parce qu'ils proviennent de raisins surmûris, mais aussi parce que leur suc a été concentré par suite de l'action du *Botrytis* ou pourriture noble.

1904	0.665	0.640	0.025
<i>Moyenne</i>	0.528	0.493	0.035

VIN BLANC SEC *commun*

pris dans le commerce. . .	0.155	0.150	0.005
----------------------------	-------	-------	-------

RELEVÉ DES MOYENNES.

ROUGES

Médoc	0.345	0.324	0.021
Libournais	0.376	0.343	0.033
Blayais	0.265	0.220	0.045
Graves	0.415	0.375	0.040
Palus	0.470	0.428	0.042

BLANCS

Sauternais	0.517	0.481	0.036
Sainte-Croix-du-Mont . . .	0.377	0.350	0.027
Graves	0.217	0.195	0.022

CONCLUSIONS. — 1° La généralité des vins renferment à la fois de l'acide phosphorique minéral et organique.

2° Il est plus que douteux que ce dernier y existe, comme on l'a dit, sous la forme de lécithine. Il est très probable, au contraire, qu'il s'y trouve à l'état de glycérophosphate acide de potasse ou de chaux, ainsi que nos expériences l'établissent.

3° Dans les vins girondins, la combinaison organique phosphorée, dosée sous la forme d'acide phosphorique, constitue le dixième environ de l'acide phosphorique total, ou le cinquième environ si le dosage est fait à l'état de glycérophosphates salins.

4° Dans les vins rouges, la dose d'acide minéral est variable selon les régions : elle va de 0,590 à 0,235 par litre, et celle de l'acide phosphorique organique de 0,130 à 0,005.

5° Dans les vins blancs, les doses d'acide minéral oscillent de 0,600 à 0,190, et celles de l'acide organique de 0,050 à 0,000.

6° Les maxima d'acide minéral se trouvent dans les vins rouges palus et dans les vins blancs Sauternes, tandis que les maxima d'acide organique reparaissent dans les rouges palus.

Tous ces résultats doivent être pris en sérieuse considération lorsqu'on envisage les divers éléments nutritifs des vins girondins et même certains côtés de leur action physiologique, si hautement appréciée à côté de celle des vins de tout pays.

Dosage de l'azote total dans l'urine,

Par M. HUGUER.

On a déjà proposé bien des procédés pour le dosage de l'azote total des urines, et cela dans le but d'abrégier la durée de l'opération. Dans les nombreuses recherches que j'ai entreprises, j'ai fait varier les conditions de mes expériences, et je suis parvenu à proposer le procédé suivant, qui donne des résultats semblables au procédé classique.

On emploie les réactifs suivants :

- 1^o Acide sulfurique pur ;
- 2^o Solution de persulfate de sodium à 20 gr. pour 100 cc. ;
- 3^o Solution de soude caustique à l'alcool (D = 30 B°) ; (la lessive de soude du commerce contient de l'ammoniaque) ;
- 4^o Solution de phtaléine du phénol.

Les appareils suivants sont nécessaires :

- 1^o Pipette de 5 cc. ;
- 2^o Matras de 500 cc. ;
- 3^o Tube à brome à pointe effilée et recourbée.

Mode opératoire. — Dans le matras de 500 cc., on introduit 5 cc. d'acide sulfurique pur ; on place le matras incliné sur une tôle perforée ; on chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à émettre des vapeurs ; on fait alors arriver, goutte à goutte, dans le matras le mélange de :

Urine.	10 cc.
Solution de persulfate	25 —

Lorsque le liquide a fini de s'écouler, on continue de chauffer jusqu'à ce que le mélange, qui a noirci, soit devenu complètement incolore ; on arrête le feu, et l'on ajoute 10 cc. d'eau distillée et 2 gouttes de phénolphtaléine ; on neutralise avec précaution avec la solution de soude ; on dilue la liqueur, de manière à obtenir un volume de 100 cc.

Ce liquide représente l'urine diluée au dixième ; on l'emploie pour faire un dosage de l'urée au moyen de l'hypobromite de soude.

Disparition de l'acide sulfureux,

Par M. le Dr HUBERT, de Béziers.

Beaucoup de chimistes ont eu l'occasion de constater la disparition de l'acide sulfureux en exécutant son dosage peu de temps après son addition à un vin ou à un moût. M. Martinand attribue

ce déficit à une oxydation; nous pensons que cette raison n'est pas la vraie, car nous avons toujours trouvé une teneur en sulfates presque semblable, avant et après addition d'acide sulfureux; lorsqu'il y avait une légère différence, elle ne correspondait pas à la diminution observée.

Il est du reste peu probable que l'oxydation s'effectue aussi rapidement. Nous pensons plutôt qu'il y a combinaison avec un ou plusieurs corps à fonction aldéhydique, cette combinaison se produisant plus facilement que l'oxydation. On peut se rendre compte du phénomène en ajoutant, par exemple, une petite quantité d'urotropine (hexaméthylène-tétramine) à un moût limpide, mais sulfité. Le dosage de l'acide sulfureux total est diminué instantanément. La combinaison formée n'est pas dédoublée par le traitement alcalin.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage des nitrates dans les eaux chlorurées par le réactif modifié de Grandval et Lajoux. — L. FARCY. (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1909, p. 598). — MM. Perrier et Farcy ont publié dans ce recueil (1) des tables de correction à appliquer lorsqu'on dose les nitrates par le procédé de MM. Grandval et Lajoux dans les eaux chargées de chlorures. M. Farcy fait remarquer qu'on peut éviter l'emploi de ces tables et obtenir des résultats exacts en modifiant le réactif de MM. Grandval et Lajoux; à un volume d'acide sulfophénique (SO⁴P³ 37 parties et phénol 3 parties), on ajoute 1 volume et demi d'HCl et 1 volume et demi d'eau; on chauffe au bain-marie pendant 1/2 heure. On opère le dosage comme suit: le résidu d'évaporation des nitrates à doser est arrosé de 1 cc. de réactif et porté au bain-marie pendant 1/4 d'heure; on termine comme dans la méthode de MM. Grandval et Lajoux, en alcalinisant les liqueurs par l'ammoniaque et pratiquant l'essai colorimétrique.

Dans les expériences qu'a faites M. Farcy, il a constaté qu'on peut, dans une eau contenant 50 centigr. de chlorure de sodium par litre, obtenir, à l'aide du réactif ci-dessus, des résultats dans lesquels le rapport entre le nitrate réel et le nitrate apparent est de 1,03. Avec une eau contenant 5 gr. de chlorure de sodium par litre, le rapport était de 1,25.

On peut donc, pour doser les nitrates dans des eaux renfermant des chlorures, soit opérer avec le réactif de MM. Grandval.

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

et Lajoux modifié comme il a été dit ci-dessus, soit se servir des tables de correction indiquées dans ce recueil.

Si l'eau renferme des bromures ou des iodures ou des nitrites, le réactif modifié est inférieur à celui de MM. Grandval et Lajoux.

Dans l'article publié dans ce Recueil (1909, p. 213), MM. Perrier et Farcy avaient pensé qu'on pouvait expliquer de la manière suivante la décoloration qu'on observe : l'acide sulfurique décompose les chlorures ; il se produit HCl, qui agit sur les phénols en formant des dérivés chlorés ne se colorant que peu ou pas du tout par l'ammoniaque.

Aujourd'hui M. Farcy a reconnu que la décoloration est due à la formation d'eau régale et à un entraînement mécanique d'acide nitrique, ainsi que l'ont établi MM. Lombard et Laffore (1). Les essais personnels auxquels il s'est livré lui ont permis de constater l'exactitude des faits avancés à ce sujet par ces expérimentateurs.

L'amidon dans les moutardes de table. — M. E. COLLIN (*Annales des falsifications* de mai 1909). — M. Collin a examiné des échantillons de graines de moutarde authentiques de diverses provenances (moutardes d'Alsace, de Sicile, de Hollande, de Russie, de Bombay et de Bourgogne) et des échantillons de moutarde de table représentant les diverses marques commerciales.

Graines de moutarde. — De chacun des échantillons de graines qu'il avait en sa possession, M. Collin a prélevé une centaine de graines, qu'il a fait macérer pendant quelques jours dans du vinaigre fort. En écrasant sur une lame de verre les graines ramollies, il a séparé le tégument de l'amande ; il a pu ainsi distinguer celles dont l'amande était mûre et jaunâtre et celles qui étaient encore vertes, par conséquent incomplètement mûres. Les téguments ont été plongés dans une solution iodo-iodurée à 2 p. 100, qui a coloré en bleu les grains d'amidon.

M. Collin a ainsi constaté que, le plus souvent, le tégument des graines mûres était exempt d'amidon ou n'en renfermait qu'une quantité négligeable ; dans quelques graines, les grains d'amidon étaient un peu plus nombreux, tantôt isolés, tantôt agglomérés en certains points ; dans les téguments qui recouvraient des amandes verdâtres, la proportion d'amidon était plus sensible, mais pas au point de communiquer à ces téguments, plongés dans la solution iodée, une teinte sensiblement différente de celle que possédaient les enveloppes exemptes d'amidon. Il n'y a eu modification de teinte que pour quelques téguments provenant de graines de Hollande encore légèrement vertes, qui

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1909, p. 321.

contenaient une proportion assez considérable d'amidon ; cette enveloppe avait pris une teinte grisâtre au contact de la solution iodée.

Dans un lot de graines de la même espèce, M. Collin a trouvé des téguments ne renfermant qu'une proportion insignifiante d'amidon, tandis que des plages très étroites d'un même tégument étaient gorgées d'une multitude de granules très petits.

Les grains d'amidon de moutarde ont des dimensions très variables ; les plus petits ont un diamètre de 1,5 à 2 μ , les plus gros 20 μ , les moyens de 8 à 10 μ ; leur contour est net, généralement ovale ou arrondi, parfois irrégulier, mais exceptionnellement polyédrique. Ils sont localisés non pas dans les cellules de l'assise scléreuse, mais dans l'assise de cellules géantes qui sépare l'enveloppe scléreuse de l'enveloppe externe ou mucilagineuse.

Dans aucune des préparations qu'il a faites, M. Collin n'a rencontré une seule fois le fait signalé par M. Grélot (1) que, « dans les graines de moutarde immergées dans l'acide acétique à « 5 p. 100 pendant quelques jours, la plupart des cellules de « l'enveloppe scléreuse laissent parfois apercevoir, au milieu de « leur cavité, un grain d'amidon nettement coloré en bleu par « l'iode ». La présence d'un grain d'amidon dans la cavité de chacune des nombreuses cellules scléreuses de l'enveloppe donnerait à la préparation une teinte grise appréciable à l'œil nu.

Les amandes ont été examinées séparément, après trituration dans un mortier avec un peu de vinaigre et en présence de la solution iodée. Dans les amas de matières albuminoïdes qui remplissaient les cellules des cotylédons, M. Collin a observé aussi des grains d'amidon offrant exactement les mêmes caractères que ceux du tégument. Ces grains sont toutefois moins abondants et plus petits ; ils sont généralement isolés, rarement réunis en groupes, où ils affectent les mêmes dimensions. Les amandes verdâtres en contiennent un peu plus que les amandes mûres. M. Collin n'a observé aucune différence entre la pâte d'amandes immergées dans l'eau et la pâte d'amandes plongées dans le vinaigre.

Dans aucune de ses préparations M. Collin n'a retrouvé l'amidon régénéré signalé par M. Grélot.

Moutardes de table. — Dans les échantillons de moutarde de table qu'il a examinés, M. Collin a constamment trouvé les grains d'amidon de la moutarde, mais dans des proportions qui, même pour les plus riches en principe amylicé, excluent toute intervention frauduleuse. Lorsque les graines ont été sélectionnées, la proportion d'amidon est réduite à son minimum et tellement peu appréciable qu'on n'en trouve pas dans toutes les préparations.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 275.

Dans d'autres échantillons, préparés avec des graines non blutées, dans lesquels les téguments avaient été repassés plusieurs fois sous la meule et finement broyés, M. Collin a retrouvé une plus forte proportion d'amidon.

Après avoir pris des moutardes de table à peu près exemptes d'amidon et les avoir additionnées de proportions différentes d'amidon, M. Collin peut estimer que, dans les moutardes les plus riches en amidon, la proportion est au maximum de 1 p. 1000.

M. Grélot a avancé que la présence d'un amidon en quelque sorte régénéré dans la moutarde peut, dans certains cas, communiquer à des moutardes de table une apparence permettant de croire à une addition frauduleuse d'amidon. M. Collin a observé des différences assez sensibles, mais ne pouvant être attribuées qu'aux soins et à l'habileté apportés dans l'émulsion de la matière grasse, à la présence ou à l'absence et au degré de ténuité des téguments et du curcuma qu'on fait intervenir en faible proportion dans la préparation de certaines moutardes ; dans tous ces produits, il lui a été impossible d'en trouver un seul présentant les caractères d'une moutarde additionnée de 1 p. 100 d'amidon.

En insistant sur la présence fréquente de l'amidon dans les moutardes de table, M. Grélot a été bien inspiré ; il a ainsi éveillé l'attention des experts.

La recherche de l'amidon dans les moutardes de table ne peut être faite qu'au moyen du microscope ; toutefois les commerçants peuvent, par un procédé très simple, se rendre compte de la qualité et de la pureté d'une moutarde quelconque : on délaie la moutarde à essayer, et l'on en prélève ensuite plusieurs échantillons de la grosseur d'un grain de millet ; on étend chacun de ces échantillons sur une lame de verre ; on verse sur la lame une ou deux gouttes de solution iodo-iodurée à 2,5 p. 100, sans délayer ; on recouvre avec une lamelle de verre mince ; on écrase ; chaque masse est blanchâtre au centre et limitée par un cercle jaunâtre si la moutarde n'a pas été additionnée d'amidon. Lorsque la moutarde a été additionnée de 1 p. 100 seulement d'amidon de riz, le contour des masses écrasées sur les masses de verre est grisâtre, et cette teinte est plus accusée si la proportion d'amidon est plus considérable.

Recherche du lait de vache dans le lait d'ânesse.

— M. GRIMBERT (Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 25 juillet 1909). — L'addition du lait de vache au lait d'ânesse est assez difficile à déceler par les procédés ordinaires d'analyse, surtout si la proportion de lait de vache n'est pas considérable.

On sait que le lait d'ânesse diffère du lait de vache par sa

teneur en matière grasse (5 à 12 gr. par litre, tandis que le lait de vache en contient en moyenne 40 gr.) ; par contre, le lait d'ânesse est plus riche en lactose (64 gr.), le lait de vache n'en renfermant que 50 gr. en moyenne. D'autre part, la caséine n'est pas de même nature.

Si le fraudeur additionne le lait d'ânesse de lait de vache écrémé, ou même débarrassé de son beurre par centrifugation, la falsification devient assez difficilement décelable d'une manière certaine.

On peut néanmoins reconnaître la présence du lait de vache dans le lait d'ânesse en mettant à profit cette particularité que le lait d'ânesse, comme le lait de femme, ne renferme pas d'anaer-oxydase ; on sait qu'en ajoutant au lait de vache de l'eau gaïacolée à 1 p. 100 et quelques gouttes d'eau oxygénée, on obtient une coloration rouge due à la formation de tétragaïaquinone. Cette réaction, attribuée à la présence dans le lait de vache d'un ferment oxydant indirect ou anaer-oxydase, fait totalement défaut dans le lait de femme et dans le lait d'ânesse.

Si l'on veut rechercher la présence du lait de vache dans le lait d'ânesse, on prend donc 10 cc. de lait, qu'on additionne de 5 cc. d'une solution de gaïacol à 1 p. 100, puis, sans mélanger, de 10 gouttes d'eau oxygénée ; si le lait d'ânesse est pur, il ne se produit aucune coloration. Une coloration rouge se produit s'il y a addition de lait de vache, et la réaction est encore sensible avec un lait d'ânesse ne renfermant que 5 p. 100 de lait de vache.

Cette réaction perd sa valeur si le lait de vache ajouté au lait d'ânesse a été chauffé vers 100°.

Quoi qu'il en soit, cette réaction doit être tentée chaque fois qu'on a à essayer un lait d'ânesse ; si elle est positive, elle permet de conclure à une addition de lait de vache ; si elle est négative, elle doit être complétée par un dosage du beurre et du lactose ; on peut tenir comme suspect tout lait d'ânesse renfermant plus de 12 gr. de beurre et moins de 60 gr. de lactose par litre.

A propos du dosage du lactose, M. Grimbert rappelle que le lait d'ânesse, comme le lait de femme, renferme une substance azotée, *dextrogyre*, encore indéterminée, dont on ne peut se débarrasser par les méthodes usuelles de défécation (réactif acétopicroïque, réactif mercurique de Patein et Dufan), ce qui rend impossible le dosage polarimétrique du lactose ; on est obligé de recourir au dosage par la liqueur cupro-potassique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Solubilité de l'or métallique dans l'acide chlorhydrique en présence de matières organiques. — N. AWERKIEN (*Apoteker Zeitung*, 1909, p. 102). — D'après l'auteur, l'or métallique, finement divisé, peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique, à froid, plus rapidement à chaud, en présence de substances organiques, telles que alcool méthylique, alcool amylique, chloroforme, alcool éthylique, chloral hydraté, phécol, saccharose, glycérine, formol.

Dosage du citral dans l'essence de citron. — M. BENNETT (*The Analyst*, 1909, p. 14). — 20 cc. d'essence de citron sont additionnés de 20 cc. d'une solution N/2 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool à 80°, de 8 cc. de solution normale de potasse alcoolique et de 20 cc. d'alcool fort, puis introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux ; on fait bouillir pendant une demi-heure ; après refroidissement, on lave le réfrigérant et l'on mêle l'eau de lavage au contenu du ballon ; le liquide obtenu est additionné de 250 cc. d'eau, puis rendu neutre à la phénolphatéine ; on titre alors avec l'acide sulfurique N/2 en présence du méthylorange comme indicateur. Le nombre de cc. d'acide employés, retranché du nombre obtenu dans une expérience semblable exécutée sans essence, donne la quantité d'hydroxylamine combinée avec le citral. Ce nombre, multiplié par 0,076, donne le poids du citral.

Comme on saisit assez difficilement la réaction finale lorsqu'on met le méthylorange dans le liquide, on peut procéder à la touche sur des gouttes de méthylorange placées sur une assiette.

Les essences de citron pures contiennent ordinairement de 4 à 5 p. 100 de citral.

Essai rapide de la poudre d'ipéca. — M. VANDERMEULEN (*Annales de pharmacie de Louvain* de juillet 1909). — L'auteur énumère les divers procédés qu'il a utilisés pour essayer la poudre d'ipéca.

1° *Procédé de la Pharmacopée belge.* — Ce procédé (qui ressemble beaucoup à celui du Codex français de 1908) a donné une teneur en alcaloïde de 2,27 p. 100 pour une poudre déterminée ;

2° *Procédé de la Pharmacopée hollandaise.* — Ce procédé consiste à prendre 7 gr. 50 de poudre, qu'on introduit dans une fiole de 150 cc. avec 75 cc. d'un mélange formé de 45 cc. d'éther et de 30 cc. de chloroforme ; on agite, et l'on ajoute 10 cc. d'ammo-

niaque ; on agite fréquemment, et on laisse en contact pendant 3 heures : on filtre sur un filtre couvert, et l'on prélève dans un matras 50 cc. de liqueur éthero-chloroformique, qu'on évapore à siccité : on dissout le résidu dans quelques cc. d'alcool ; on ajoute 10 cc. d'HCl N/10, et l'on filtre sur un filtre mouillé ; on rince le matras et le filtre avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre et ne précipite plus par le réactif de Mayer ; on ajoute quelques gouttes de solution d'hématoxyline, et l'on titre l'excès d'acide avec la solution de soude N/10 ; en retranchant des 10 cc. d'HCl employés le nombre de cc. de soude nécessaires pour avoir la coloration violacée et en multipliant la différence par 0,0245, on a le poids des alcaloïdes de 5 gr. de poudre d'ipéca ; on multiplie par 20 pour avoir le pourcentage.

Ce procédé a donné, pour la même poudre, 2,33 p. 100 d'alcaloïdes ;

3° *Procédé au réactif de Mayer.* — Ce procédé consiste à prendre 2 gr. 50 de poudre, qu'on mêle avec 10 cc. d'eau et 2 à 3 gouttes d'HCl dilué ; on ajoute 30 cc. d'alcool à 94° ; on bouche le ballon, et l'on fait digérer au bain-marie pendant une demi-heure ; après refroidissement, on filtre sur une capsule ; on lave le ballon et le filtre avec trois fois 10 cc. d'alcool ; on vérifie si les dernières gouttes précipitent encore par le réactif mercuriopotassique ; en cas de précipitation, on continue le lavage à l'alcool ; on ajoute 20 cc. d'eau et 2 gouttes d'HCl dilué ; on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 2 cc. ; on reprend par l'eau et l'on ramène le volume à 50 cc., dont on prend 10 cc., auxquels on ajoute du réactif de Mayer (13 gr. 53 de chlorure mercurique, 49 gr. 67 d'iodure potassique et q. s. d'eau pour un volume de 1.000 cc.) jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus ; le nombre de cc. de réactif employé, multiplié par 0,000166, donne la teneur en alcaloïdes de 0 gr. 50 de poudre d'ipéca ; on a le pourcentage en multipliant par 200.

Ce procédé a donné, pour la poudre essayée, un pourcentage de 2,31 d'alcaloïdes.

C'est ce dernier procédé que préfère l'auteur, parce qu'il est rapide, peu coûteux, d'un maniement facile et d'une grande exactitude.

Huile de raisin. — M. FACCHINI (*Gazzetta Società chimica italiana*, 1909, p. 173). — L'huile extraite des pépins de raisin constitue un sous-produit d'une bonne utilisation. On peut l'employer à la fabrication des savons, à l'éclairage et au graissage. L'huile obtenue à froid peut même servir à l'alimentation.

D'après Benedikt et Leukowitch, cette huile devrait être classée parmi les huiles hydroxylées à indice d'acétyle faible (inférieur à 25). Son indice d'iode en fait une huile demi-siccative.

Sa recherche dans les autres huiles présente quelques difficultés. Son addition à une huile de crucifère élève l'indice d'iode et, par conséquent, l'indice thermosulfurique; ajoutée dans une proportion de plus de 10 p. 100 à l'huile d'olive, elle élève l'indice d'acétyle, abaisse le point de fusion des acides gras et rend douteuse la réaction de l'élaïdine.

Voici les constantes de cinq échantillons :

1. Huile de Pouille à chaud.
2. Huile de Pouille à froid.
3. Huile de pépins noirs et blancs pressés à froid, non distillée.
4. La même après distillation.
5. Huile de Saint-Daniel (Udine), par expression à froid.

	1	2	3	4	5
Densité à 15°.....	0,9262	0,9260	»	»	0,9258
Indice d'acidité.....	7,9	3,3	4,3	4,2	3,9
— de saponification..	189,8	195,5	192,3	193,4	192,9
			194,9		
— d'iode (Vijs).....	130,4	130,5	140,4	140,4	139,3
— de Henner.....	92,6	»	»	»	93,7
— de Reichert-Meissl.	0,4	»	0,35	»	»
— d'acétyle.....	24,7—25	24,2—24,5	23,2—23,6	23—24,1	»
— de réfraction N_D ..	1,4769	1,4472	1,4759	1,4760	»

A. D.

Recherche des corps gras dans la vaseline. —

M. A FERRARO (*Bolletino chimico farmaceutico*, 1909, p. 439). — Les solutions de fuchsine décolorées par l'ammoniaque se recolorent en rouge plus ou moins foncé sous l'action des acides gras, tandis que la vaseline neutre est sans action sur ce réactif.

Pour rechercher l'addition de corps gras à la vaseline, il suffit de mélanger environ 20 gr. de la matière à essayer avec 5 gr. d'une solution aqueuse saturée de fuchsine décolorée par l'ammoniaque. Une coloration indique la présence de matières grasses. On opère à froid, afin d'éviter la volatilisation de l'ammoniaque, qui déterminerait la recoloration du réactif.

Etude chimique de la résine de jalap. —

MM. POWER et ROGERSON (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 7). — En traitant la résine de jalap par divers dissolvants neutres, on obtient des produits qui indiquent la nature très complexe de cette substance; mais aucun des produits amorphes obtenus ne constitue une espèce homogène.

L'éther de pétrole dissout 1,9 p. 100 d'une matière qui donne des réactions colorées analogues à celles des phytostérois.

Par l'éther, on obtient 9,7 p. 100 d'un extrait dont on a pu isoler un alcool de formule $C^{21}H^{32}O^2(OH)^2$, *ipurganol*, cristallisable.

Le chloroforme extrait 24,1 p. 100 : l'acétate d'éthyle 22 p. 100 ; l'alcool 38 p. 100. Les formules données jusqu'à ce jour à ces divers produits sont inexactes. A. D.

Réaction du sang des syphilitiques. — M. SCHÜRMAN (Pharmaceutische Zeit., 1909, p. 309). — On prend 0 cc. 1 de sang, qu'on amène au volume de 3 à 4 cc. avec une solution physiologique de chlorure de sodium ; on ajoute une goutte de perhydrol, et, après agitation, 0 cc. 5 du réactif suivant :

Phénol	0 gr. 50
Solution de perchlorure de fer à 5 p. 100.	0 gr. 62
Eau distillée	34 gr. 50

On obtient une teinte brun-noirâtre, et le mélange épaisse par l'agitation.

Avec le sang normal, on obtient une légère coloration verte, qui disparaît par agitation ou qui devient légèrement bleu-verdâtre, et le mélange reste très limpide.

Recherche du formol dans le lait. — SHREWSBURY et KNAPP (Pharmaceutical Journal, 1909, I, p. 394). — A 5 cc. de lait ajouter 10 cc. d'un mélange récent de 0 cc. 1 d'AzO²H pur avec 100 cc. d'HCl pur ; agiter vigoureusement et tenir au bain-marie à 50 degrés pendant 10 minutes ; refroidir rapidement à 15 degrés. Une coloration violette plus ou moins intense indique la présence du formol. La sensibilité de cette réaction est de 0,2 à 6/1000000. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité théorique et pratique sur les fraudes et falsifications, par F. MONIER, procureur de la République près le tribunal de la Seine ; F. CHESNEY, juge d'instruction au tribunal de la Seine, et E. ROUX, chef du service de la répression des fraudes au Ministère de l'Agriculture, avec préface de M. le Dr BORDAS, chef du service des laboratoires du Ministère des Finances. 2 vol. (Librairie Larose et Tenin, 22, rue Soufflot, Paris). Prix des 2 volumes : 20 fr. — Ce traité, qui est l'œuvre des trois personnalités les plus compétentes et les plus qualifiées : deux magistrats et un technicien, tous trois chargés de l'application de la loi sur les fraudes, est assurément le meilleur et le plus complet de ceux qui traitent ces questions si délicates de la recherche des falsifications.

L'ouvrage est divisé en cinq parties :

Dans le livre I, les auteurs s'occupent des tromperies sur les marchandises et les falsifications des denrées alimentaires, substances

médicamenteuses, etc. ; de la vente et de la mise en vente de ces denrées et substances ; de la vente et de la mise en vente des produits propres à effectuer la falsification ; des pénalités, de la récidive, etc.

Le livre II est consacré aux poursuites, à la procédure, aux prélèvements d'échantillons, aux enquêtes, à l'instruction, à l'expertise contradictoire, aux syndicats professionnels, à l'inspection des pharmacies, aux formalités applicables à la constatation des délits commis par les fournisseurs des armées, etc.

Le livre III concerne les fraudes prévues par des lois spéciales (beurres, margarines, engrais, vins, etc.). Les dispositions nombreuses, complexes, relatives aux vins et spiritueux y sont examinées avec les développements qu'elles comportent.

Le livre IV, est consacré à la partie scientifique, à l'examen des fraudes et des falsifications dont sont l'objet les denrées alimentaires et les produits divers, aux moyens de les constater, etc.

Le livre V contient tous les documents législatifs et réglementaires relatifs aux fraudes et aux falsifications. Or on comprend aisément combien il est essentiel, pour tous ceux qui s'occupent des fraudes alimentaires, d'avoir constamment sous la main tous les textes de lois, décrets, etc., qu'ils ont besoin de consulter. Pour leur éviter de longues et pénibles recherches, MM. Monier, Chesney et Roux ne se sont pas contentés de réunir ces textes dans le second volume : ils les ont fait suivre d'une table méthodique, établie avec un soin minutieux, et une table chronologique, qui rendent les investigations très simples et très rapides.

La lecture du livre IV intéressera plus particulièrement les chimistes, qui y trouveront exposées avec clarté et précision les conditions dans lesquelles s'effectue actuellement la recherche des fraudes ; on y traite tout d'abord du prélèvement, qui est un premier point très important, car il est nécessaire que ce prélèvement soit valable à la fois au point de vue légal et au point de vue technique. A ce dernier titre, on peut se demander, comme le font d'ailleurs les auteurs, s'il ne serait pas utile de confier à des techniciens, tout au moins à des spécialistes ayant reçu une instruction spéciale, le soin d'effectuer ces prélèvements, base de toute l'action future. Cela eût été évidemment désirable, mais l'organisation d'un tel service et sa généralisation à toute la France entraîneraient des dépenses considérables qui y ont fait renoncer. Le prélèvement opéré par des agents administratifs n'ayant pas de connaissances spéciales donne d'ailleurs, pratiquement, des résultats très suffisants.

Le prélèvement doit encore réaliser deux conditions : 1° Il doit être effectué de manière que les quatre échantillons soient bien homogènes et représentent réellement la moyenne du produit prélevé ; 2° il doit être conservé dans des conditions telles qu'il ne subisse ni altérations, ni modifications rendant l'expertise finale impossible en lui enlevant toute valeur. Ces conditions de conformité et de conservation font l'objet de nombreuses circulaires du service des fraudes, qui en reconnaissent toute l'importance. Il y a là, pour certains produits alimentaires, de grosses difficultés pratiques.

Après le prélèvement vient l'analyse administrative, qui a pour but d'effectuer le classement en échantillons bons et en échantillons suspects. On reconnaît dans toute cette partie les grandes qualités de

méthode grâce auxquelles notre distingué collègue Roux a su organiser si rapidement et avec des ressources relativement restreintes, un service qui fonctionne dans toute la France.

Enfin, intervient le rôle des techniciens chargés des expertises. Celles-ci sont confiées à des chimistes qui doivent avoir non seulement des connaissances scientifiques étendues, mais aussi une grande expérience. Ces chimistes ne sont malheureusement pas très nombreux ; aussi a-t-on pensé à en former en instituant un enseignement complémentaire spécial, ainsi qu'un diplôme. Ce projet est pendant devant le Sénat.

Le rôle des experts est différent de celui des chimistes administratifs. Ces derniers font un triage des échantillons qui leur sont soumis, et, pour cela, ils prennent comme base les données analytiques moyennes que fournissent les produits alimentaires de bonne qualité ; leur travail a nécessairement une allure un peu mécanique ; ils passent à un crible uniforme les données analytiques auxquelles ils ont été conduits, et le résultat de leur travail consiste à séparer les produits réellement bons des produits suspects.

Le rôle de l'expert est ensuite de rechercher si ces produits suspects sont des produits fraudés ou simplement des produits purs qui, par suite de certaines circonstances naturelles, présentent des anomalies de composition. S'il se bornait à faire un travail mécanique analogue à celui du chimiste administratif, c'est-à-dire à repasser à un crible plus fin les *minima* de composition des produits purs, au lieu des *moyennes*, il méconnaîtrait ses devoirs. Il doit examiner attentivement les pièces du dossier qui lui sont soumises, rechercher les causes des anomalies de composition qu'il a constatées et voir si ces causes sont naturelles ou résultent d'une manœuvre frauduleuse. On conçoit que ce travail exige une grande expérience.

L'excellent travail de MM. Monier, Chesnay et Roux, qui nous a amené à faire ces observations, contribuera à faciliter la tâche des chimistes s'occupant des questions de falsifications ; nous lui souhaitons tout le succès qu'il mérite.

X. R.

L'Énergie ; par le Dr W. OSTWALD, traduit de l'allemand par E. PHILIPPI. — 1 vol. in-16 de la *Nouvelle collection scientifique*, dirigée par Emile BOREL, professeur à la Sorbonne. (Félix Alcan, éditeur, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix : 3 fr. 50. — Ce volume est le sixième d'une collection qui s'est présentée sous les apparences les plus heureuses, tant par le choix des œuvres qui la composent que par son exécution typographique.

Le professeur Ostwald est bien connu du monde savant par les idées personnelles qu'il a émises sur *l'Énergie*, et par la voie nouvelle dans laquelle il a orienté cette question, qui semblait, avant lui, confinée dans les sciences physiques.

D'après lui, la domination du principe d'énergie s'étend à tous les domaines de la science. Sa définition est que : l'énergie est du travail, ou tout ce qui se produit par le travail ou pourrait se changer en travail. Dans tous les changements, la quantité de l'énergie reste invariable. Toutes les opérations vitales ne sont que des opérations d'énergie ; l'art, la morale, l'économie sociale, sont également des

manifestations de ce principe; il intervient dans tous les phénomènes, et les transformations des différentes espèces d'énergie les unes dans les autres sont des faits intéressants au plus haut degré.

Ce sont ces questions que M. Ostwald a su mettre en évidence en faisant connaître l'histoire du développement et du contenu d'un concept qui est l'incarnation la plus vivante du savoir humain.

Guide de l'inspecteur des pharmacies, par Roux, chef du service de la répression des fraudes, et GUIGNARD, directeur de l'École de pharmacie de Paris. (Maloine, éditeur, 25 et 27, rue de l'École-de-Médecine, Paris). — MM. Roux et Guignard ont été heureusement inspirés en publiant ce petit manuel; il sera très bien accueilli de tous les pharmaciens inspecteurs et même des inspecteurs adjoints, qui y trouveront brièvement, mais clairement indiqué, comment ils doivent remplir la mission qui leur est confiée.

Le volume est divisé en deux parties, dont la première comprend les recommandations, les instructions et les conseils donnés aux deux catégories d'inspecteurs. La deuxième partie comprend tous les textes qui régissent la matière et sur lesquels s'appuient les commentaires qui constituent la première partie.

Cette première partie comprend, d'abord, un aperçu du nouveau régime de l'inspection et des attributions des inspecteurs; vient ensuite un exposé général des conditions d'exercice de la pharmacie, en même temps que des droits et des devoirs des pharmaciens, des médecins, des vétérinaires, des sages-femmes, des dentistes, des herboristes, des épiciers, des droguistes, des dépositaires d'eaux minérales naturelles ou artificielles.

Cet exposé est suivi de plusieurs chapitres consacrés aux obligations créées aux pharmaciens et autres personnes par les textes qui régissent le commerce des substances vénéneuses en général, par les décrets spéciaux relatifs à la saccharine, à l'opium et à l'essence d'absinthe, et par les dispositions qui visent particulièrement les eaux minérales, ainsi que la préparation et la vente des sérums.

Enfin, les inspecteurs trouveront dans le livre de MM. Roux et Guignard un dernier chapitre contenant des observations générales sur la pratique des inspections.

Annuaire du Bureau des longitudes pour l'année 1910. — 4 vol. de 900 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — Cet excellent recueil renferme cette année, après les documents astronomiques, des tableaux relatifs à la physique et à la chimie. On y trouve : éléments magnétiques, correction et comparaison des baromètres et des thermomètres, dilatation des liquides, tensions de vapeur, élasticité et frottement des solides, viscosité des gaz, longueurs d'ondes, solubilité, etc.

Cet ouvrage est familier aux techniciens, physiciens, mathématiciens qui ont ainsi sous les yeux la liste des constantes usuelles. Les notices de cette année sont celle de M. Baillaud sur la Réunion du Comité international de la carte photographique du ciel, et celle de M. Lallemand sur les Marées de l'écorce terrestre.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté agréant le laboratoire municipal de Nice pour l'analyse des denrées alimentaires. — Par arrêté de M. le Ministre de l'Agriculture du 30 octobre 1909, le laboratoire municipal de Nice est agréé pour l'analyse des denrées alimentaires et des produits agricoles prélevés par application de la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes..

Le ressort de ce laboratoire comprend le département des Alpes-Maritimes.

Par suite de cette décision, se trouvent modifiés les ressorts du laboratoire municipal de Toulon et du laboratoire départemental des Bouches-du-Rhône, à Marseille. Le ressort du premier de ces laboratoires comprend les départements du Var et des Basses-Alpes; celui du deuxième laboratoire comprend les départements des Bouches-du-Rhône, du Vaucluse et de la Corse.

Pérou. — Nous apprenons que le gouvernement péruvien vient de décider la création d'un Institut pour la préparation de vaccins et de sérums, qui sera annexé au laboratoire de microbiologie de notre collègue M. Pozzi-Escot et confié à sa direction.

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 Michel, Paris (6).

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.

OCCASION A vendre une série de poids complète (100 gr.) pour balance de précision, en état de neuf, avec gros poids platinumés et les divisions en platine. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1909.

	Pages		Pages
Acétate de chaux ; analyse de l'acétate de chaux commercial, par M. Gladling . . .	398	— ; sa recherche dans les aliments, par MM. Annich et Priess . . .	223
Acide antimonique ; son dosage en présence de l'acide arsénique et de l'acide vanadique, par M. Edgar . . .	389	Acide carbonique ; son dosage dans les gaz en présence d'autres gaz absorbables par les alcalis, par MM. Lunge et Rittener . . .	70
Acide arsénique ; son dosage en présence de l'acide antimonique et de l'acide vanadique, par M. Edgar . . .	389	Acide chlorique ; sa recherche qualitative et son dosage colorimétrique, par M. Fages Virgili . . .	85
Acide azoteux ; sa recherche et son dosage dans l'eau, par M. Tabuteau . . .	47	— ; sa recherche en utilisant l'urine comme reactif, par M. Fages Virgili . . .	129
Acide azotique ; sa recherche et son dosage dans l'eau, par M. Tabuteau . . .	47	— ; sa recherche et son dosage dans l'urine, par M. Fages Virgili . . .	170
— ; influence des chlorures sur son dosage dans les eaux, par MM. Pernier et Farcy . . .	213	Acide chromique ; son dosage iodométrique en présence de l'acide vanadique et du fer, par M. Edgard . . .	270
— ; même sujet, par M. Mac-cille . . .	303	Acide cinnamique ; sa recherche dans les aliments, par M. Scoville . . .	201
— ; même sujet, par M. Farcy . . .	338 et 454	Acide cyanhydrique ; son dosage dans l'eau de laurier-cerise, par MM. Guérin et Gonnét . . .	266
— ; même sujet, par M. Sabatini . . .	366	— ; sa recherche dans les plantes, par M. Mirande . . .	427
— ; sa recherche en présence des bromures, par M. Ville-dieu . . .	332	— ; même sujet, par M. Guignard . . .	428
— ; son dosage, par M. Salle . . .	375	— ; sa recherche toxicologique par les papiers réactifs, par M. Barthe . . .	430
— ; son dosage au moyen du nitron, par MM. Franzen et Sohmann . . .	388	Acide formique ; son dosage volumétrique, par MM. Dobriner et Ostwald . . .	399
— ; son dosage colorimétrique, par M. Syme . . .	389	Acide glycolique ; réaction sensible, par M. Denigès . . .	304
— ; sa recherche en présence des agents oxydants (chlorates, bromates) et des iodures et bromures, par M. Pozzi-Escot . . .	413	Acide humique ; son dosage dans les tanins, par M. Albert . . .	313
— ; son dosage dans le sulfate, par M. Kleiber . . .	438	Acide lactique ; réaction sensible, par M. Denigès . . .	304
— ; son dosage à l'état d'ammoniaque, par M. Pozzi-Escot . . .	445	Acide malique ; son dosage, par M. Coles . . .	35
Acide benzoïque ; son dosage dans les conserves alimentaires, par M. Wiley . . .	30	Acide oléique ; réaction colorée de l', par M. Manea . . .	440
— ; sa recherche dans les boissons fermentées et les laits, par M. Robin . . .	53	Acide phosphorique ; son dosage par le phosphomolybdate, par M. Pellet . . .	7
— ; sa recherche dans les aliments, par M. Scoville . . .	201		
— ; sa recherche dans les aliments, par Mme Janescu . . .	352		
Acide borique ; son dosage			

Pages	Pages
— ; son dosage dans les céréales, par M. Carles	57
— ; son dosage colorimétrique, par MM. Pouget et Chouchak	125
— ; sa recherche dans les roches, par M. Lidoff	309
Acide salicylique ; son dosage dans les conserves alimentaires, par M. Wiley	30
— ; sa recherche dans les boissons fermentées et les laits, par M. Robin	53
— ; recherche de l'acide salicylique libre dans le salicylate de bismuth, par M. Harri- sson	74
— ; caractères du salicylate de fer, par M. Hopfgartner	194
Acide sulfureux ; son dosage dans les conserves alimentaires, par M. Wiley	30
— ; son dosage dans les vins, par MM. Blarez et Chelle	66
— ; action de l'hexaméthylène-tétramine sur les vins contenant de l'acide sulfureux, par M. Huberl	453
Acide sulfurique ; sa purification par le froid, par M. Morancé	351
Acide tartrique ; son dosage dans les produits tartriques, par M. Carles	483
— ; même sujet, par M. Fonzes-Diacon	432
Acide tungstique ; sa séparation d'avec la silice, par M. Nicolardot	64
— ; son dosage dans les minerais, par MM. Hutchin et Tonks	353
Acide urique ; réaction caractéristique, par M. Ganassini	159
Acide vanadique ; son dosage iodométrique en présence de l'acide chromique et du fer, par M. Edgard	270
— ; son dosage en présence de l'acide arsénique et de l'acide antimonique, par M. Edgard	389
Acidimétrie ; dosage volumétrique de l'acidité libre en présence du cuivre et des autres métaux	27
Acier ; dosage de l'azote par M. de Osa	22
— ; dosage du vanadium, par MM. Campbell et Woodhams	23
— ; dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel, par M. Blair	24
— ; dosage du nickel, par MM. Grossmann et Heilborn	354
— ; dosage du nickel, par M. Pretfner	433
— ; analyses d'aciers au tungstène, par M. Himichsen	434
Adrénatine (réaction de l') ; par M. Comessati	160
— ; même sujet, par MM. Gunn et Harri- sson	204
— ; même sujet, par MM. Fran- kel et Allers	441
Albuminoïdes ; leur recherche au moyen de la formal-déhyde, par M. Liebermann	78
Alcaloïdes ; réactions colo- rées produites par l'hypobromite de soude, par M. Dehn et Silas	112
Alcool éthylique ; recher- che de l'alcool méthylique, par M. Hinkel	120
— ; réaction sensible, par M. Azzarello	160
Alcool méthylique ; sa recher- che dans l'alcool éthy- lique, par M. Hinkel	120
— ; sa recherche, par MM. Do- briner et Ostwald	359
Aldéhyde formique ; son dosage dans les conserves alimentaires, par M. Wiley	30
— ; son dosage dans le lait, par M. Jones	160
— ; sa recherche dans le lait, par MM. Shrewsbury et Knapp	462
Aldéhydes ; caractérisation de quelques aldéhydes au moyen des naphthols, par M. Denigès	189
Alimentaires (matières) : recher- che de l'acide benzoïque, par Mlle Jonescu	352
— ; recherche du fluor, par M. Rosset	365
Alumine ; son dosage dans les phosphates, par M. Glad- ding	386
Aluminium ; analyse de la poudre d'aluminium, par M. Kohn- Abrest 96 et	177
— ; dosage de l'aluminium métallique, par M. Kohn- Abrest	285
Amidon ; sa séparation du glycogène, par M. Piettre	206
— ; sa présence dans les mou- tar- des de table, par M. Collin	455
Amines aromatiques ; réac- tions colorées produites par l'hypobromite de soude, par MM. Dehn et Silas	412
Analyses électrolytiques ; dispositif pour les effectuer rapidement, par M. Filippo	390
Analyse organique (em- ploi du peroxyde de so-	

Pages	Pages
	— ; réaction microchimique, par M. Denigès. 146
	— ; réactif sensible pour sa recherche, par M. Covelli 194
	— ; dosage volumétrique de petites quantités d'arsenic, par MM. Andrew et Farr. 389
	— ; influence de sa présence dans les analyses électrolytiques, par M. Thomson. 390
	Asa foetida : ses caractères, par M. Helstrom 203
	Atoxyl : sa différenciation d'avec l'arsacétine, par M. Lubat 105
	Azote ; son dosage dans le fer et l'acier, par M. de Osa. 22
	— ; modification du procédé de Kjeldahl, par M. Corradi. 29
	— ; azotimètre à correcteur barométrique, par M. Herman. 109
	— ; son dosage par la méthode Mitscherlich, par M. Merre 358
	— ; son dosage dans le salpêtre, par M. Kleiber. 438
	Bain d'huile , par M. Bosart. 401
	Baryum ; analyse du bioxyde de baryum, par M. Ghwala. 68
	Baume du Pérou ; son essai par M. Dieterich 196
	Baume de tolu ; recherche de la colophane, par MM. Perrot et Gorris. 106
	— ; son essai, par M. Dieterich 196
	Belladone (titrage des extraits de) ; par M. Ruop. 201
	Berbérine ; sa recherche microchimique, par M. Bauer. 395
	Beurre ; recherche du coco, par M. Cohn 76
	— ; recherche du beurre de coco, par MM. Matthes et Ackermann 229
	Beurre de cacao ; son analyse, par M. Halphen 254
	Bibliographie ; Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, par Campredon 40
	— ; Les explosifs et leur fabrication, par Molina 41
	— ; Traité des fraudes, par Courcelle et Ricard. 44
	— ; Les densités des solutions sucrées, par Sidersky 42
	— ; Chimie des parfums et fabrication des essences, par Piesse 43
	— ; L'œuf de poule, par Lescardé. 43
	— ; Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier, par Ladenburg 79
	— ; Analyse des laits, par Hinnard 79
diu en), par M. Pozzi-Escot 5	
Analyse qualitative ; séparation des métaux précipités par l'hydrogène sulfuré, par M. Bollenbach 107	
Analyse quantitative procédé de dosage direct de deux corps sans séparation, par M. Sofianopoulos. 405	
Aniline ; sa caractérisation, par M. Peset 227	
Antipyrine ; sa caractérisation, par M. Primot 306	
Anti-oïne ; sa séparation d'avec l'étain, par M. Parrajotow 382	
— ; sa séparation des solutions de sulfo-antimonite de sodium, par M. Schulle. 383	
Appareils ; nouveau dispositif d'uréomètre, par M. Pozzi-Escot 52	
— ; appareil pour le dosage du beurre dans le lait, par M. Rieter 54	
— ; azotimètre à correcteur barométrique, par M. Herman 109	
— ; régulateur de chauffage électrique, par MM. Regaud et Foulland 141	
— ; électrodes rotatives pour analyses électro-chimiques. 454	
— ; appareil pour mesurer l'hydrogène dégagé lors de l'attaque des métaux par les acides, par M. Kohn-Abrest. 177	
— ; appareil à épuisement intermittent ou continu, par M. Vigreux. 325	
— ; appareil pour le dosage des fluorures dans les aliments, par M. Rosset 365	
Argent ; son dosage électrolytique, par M. Williams 149	
— ; son dosage à l'état de chromate, par MM. Gouch et Bosworth 383 et 384	
— ; son dosage, par MM. Mawrow et Mollow 383	
— ; son dosage dans les lingots d'or, par M. Taylor. 384	
— ; détermination de traces d'argent, par M. Whitby. 435	
Argon ; son extraction de l'air au moyen du carbure de calcium 456	
Arsacétine ; sa différenciation d'avec l'atoxyl, par M. Labat. 105	
Arsenic ; ses réactions microchimiques applicables en médecine légale, par M. Denigès 49	

Pages	Pages
— ; A Text book of botany and pharmacognosy, par Kraemer	79
— ; Bulletin scientifique et commercial de la maison Roure-Bertrand	282
— ; Agenda Durod	280
— ; Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers	80
— ; Technologie et analyse des huiles, graisses et cires, par Lewkowitch	122
— ; Traité d'analyse chimique quantitative, par Frésenius	161
— ; L'industrie des parfums, par Otto	162
— ; Guide pratique pour l'analyse du lait, par Perrin	162
— ; Manuel pour la répression des fraudes, par Lemercier	163
— ; Traité d'analyse chimique industrielle, par Post et Neumann	232
— ; La chimie industrielle moderne, par Beltzer	233
— ; Manuel pour le chimiste métallurgiste de l'industrie du fer, par Orthez et Jouve	233
— ; Les sucrédanés de la soie, par Chaplet et Roussel	234
— ; Détermination des roches, par Granderge	235
— ; Alfa et papier d'alfa, par Montessus de Ballore	235
— ; Le passé, le présent et l'avenir de l'éclairage, par Guarini	236
— ; Traité d'analyse des huiles minérales, des graisses, des goudrons et bitumes, par Holde	280
— ; Manuel du chimiste métallurgiste pour l'industrie des métaux autres que le fer, par Nissenon et Pohl	280
— ; Les nouveautés chimiques pour 1909, par Poulenc	281
— ; Législation et jurisprudence sur les fraudes, par de Borssat	281
— ; Le vieillissement mécanique des vins et des cognacs, par Carles	282
— ; Les bases physico-chimiques de la chimie analytique, par Herz	316
— ; Les découvertes modernes en physique, par Manville	317
— ; Fabrication des engrais chimiques, par Fristch	317
— ; Essai d'une théorie de la vulcanisation, par Weber	318
— ; Distillation des déchets de bois industriels, par Harper	361
— ; Précis de l'analyse des apprêts, par Hinard	362
— ; La réfractométrie et ses applications, par Sidersky	401
— ; Analyse du caoutchouc et de la gutta percha, par Pontio	402
— ; Soudure autogène et aluminothérapie, par Chatelain	403
— ; Physik und chemie der Gaerungsgewerbe, par Otto Mohr	442
— ; Le vin, le vermouth, les apéritifs et le froid, par Carles	443
— ; traité sur les fraudes et falsifications, par Monnier, Chesnay et Roux	462
— ; l'énergie, par Ostwald	464
— ; guide de l'inspecteur des pharmacies, par Roux et Guignard	465
— ; annuaire du bureau des longitudes pour 1910	465
Bichlorure de mercure ; essai des comprimés de sublimé, par M. Fiora	118
— ; son dosage rapide, par M. Liversedge	226
Bière ; recherche du fluor, par M. Flamand	73
— ; recherche du caramel, par M. Jagerschmid	394
— ; dosage de la glycérine, par M. Grunhut	395
Bioxyde de baryum ; voyez <i>Baryum</i>	
Blendes ; analyse des blends d'Oklahoma, par M. Merrill	308
Brome ; sa recherche rapide en présence d'un grand excès de chlore, par M. Denigès	188
— ; recherche des nitrates en sa présence, par M. Villédieu	352
— ; dosage du brome libre par le formiate de soude, par M. Mansier	417
Cadmium ; sa différenciation d'avec l'uranium au moyen de la thiosmanite, par M. Lemaire	5
Café ; café sans caféine, par MM. Lendrich et Murdfield	28
— ; les acides organiques du café, par M. Gorter	39
— ; dosage de la caféine, par MM. Lendrich et Notthohm	440
Caféine ; son dosage dans le café, par MM. Lendrich et Notthohm	440

Pages	Pages		
Caoutchouc ; dosage des résines, par MM. Chapiet et Roussel	34	Cire d'abeilles ; recherche de la résine et de la cérésine	75
— ; son titrage, par M. Budde	157	— ; son essai d'après le Codex, par M. Le Naour	369
— ; analyse des caoutchoucs durcis, par M. Hübnér	311	Citral ; son dosage dans l'essence de citron, par M. Bennett	459
Caramel ; sa recherche dans les vins spiritueux et bières, par M. Jagerschmid	394	Cobalt ; réaction microchimique, par M. Pozzi-Escot	207
Cellulosiques (produits) ; dosage de l'humidité, par M. Schwalbe	77	— ; dosage du nickel en sa présence, par M. Sauchez	348
Cérésine ; sa recherche dans la cire d'abeilles	75	Coca ; dosage de la cocaïne, par M. de Jong	359
— (dosage de la paraffine dans la), par MM. Marcusson et Schlüter	77	Cocaïne ; sa recherche microchimique et sa séparation de l' α -cocaïne et la β -cocaïne, par M. Mühe	28
Charbon ; dosage du soufre, par M. Holliger	271	— ; son dosage dans la coca, par M. de Jong	359
Charcuterie (produits de la) ; caractérisation de la viande de cheval, par M. Piettre	206	Coco ; sa recherche dans le beurre, par M. Cohn	76
— ; dosage des matières grasses, par M. Perrier	367	— ; présence d'une nouvelle cholestérine qui se retrouve dans le beurre additionné de coco	76
Chaux ; son dosage volumétrique en présence de la silice soluble, par M. Balthazar	387	— ; sa recherche dans le beurre, par MM. Matthes et Ackermann	229
Chimistes ; les chimistes officiels en Belgique et en Angleterre	80	Coke ; dosage du soufre, par M. Holliger	271
— ; le diplôme de chimiste-expert devant le Sénat	444	Colophane ; réaction colorée permettant de la déceler dans les savons, la gomme laque, la résine de jalap, etc., par M. Boester	14
Chlorate de potassium ; recherche de traces de perchlorate, par MM. Klobbie et Wissey	72	— ; sa recherche dans le baume de tolu, par MM. Perrot et Goris	106
— ; sa recherche qualitative et son dosage colorimétrique, par M. Fages Virgili	95	— ; nouvelle réaction colorée, par M. Sins	140
— ; sa recherche en utilisant l'urine comme réactif, par M. Fages Virgili	129	Colorants ; les colorants artificiels dans les matières alimentaires, par M. Kohn-tamm	439
— ; sa recherche et son dosage dans l'urine, par M. Fages Virgili	170	Congrès de chimie appliquée de Londres 1909	123 et 164
— ; sa recherche toxicologique, par M. Fages Virgili	289	Congrès international pour la répression des fraudes	319
Chlore ; recherche rapide du brome en présence d'un grand excès de chlore, par M. Deniges	488	Congrès du froid	321
— ; son dosage dans les eaux d'usines à gaz, par MM. Rosanoff et Hill	438	Conserves alimentaires ; dosage des antiseptiques, par M. Wiley	30
Chlorure de magnésium ; son dosage dans l'eau, par M. Pfeiffer	357	— ; dosage du plomb dans la soudure et l'étamage des boîtes pour conserves alimentaires, par M. Della-Grose	245
Cholestérine ; réaction colorée, par M. Eifschütz	207	Copals ; leurs caractères, par MM. Tschirek et Engel	200
Chrome ; son dosage dans l'acier, par M. Wair	24	Coumarine ; réactions permettant de la différencier d'avec la vanilline, par M. Kahn	157
Ciments ; leur analyse, par M. Grimm	26	Cryogénine ; sa caractérisation, par M. Primot	306
— ; ciment résistant aux acides	72		

Pages	Pages		
Cuivre ; méthodes adoptées pour l'analyse des produits cupriques par la Société suisse des chimistes analystes.	58	Essence de lavande ; ses falsifications, par M. Delphin.	204
— ; dosage des sulfocyanures et des ferrocyanures dans les solutions cyanurées de cuivre, par M. Green.	151	— ; fausse essence de lavande.	279
— ; recherche des sels de cuivre en milieu sulfurique, par M. Denigès.	219	Essence de menthe ; ses caractères, par M. Rabak.	401
— ; essai des composés cupriques employés en viticulture, par M. Fonzes Diacon.	379	Essence de myrte ; ses caractères.	441
— ; son dosage à l'aide de l'iode de potassium, par M. Littercheil-Hamm.	436	Essence de térébenthine ; recherche du pétrole, par M. Frey.	278
Diphénylamine ; son dosage, par M. Dreger.	396	— ; son essai par le brome, par M. Mansier.	417
Eau ; recherche et dosage des nitrates et des nitrites, par M. Tabuteau.	17	Essences ; leur dosage dans les liqueurs, par M. Vandam.	174
— ; influence des chlorures sur le dosage des nitrates dans les eaux, par MM. Perrier et Farcy.	213	Etain ; son dosage électrolytique, par M. Williams.	149
— ; même sujet, par M. Marcille.	303	— ; même sujet, par M. Puschin.	153
— ; même sujet, par M. Farcy.	338 et 454	— ; son dosage dans le fer blanc.	226
— ; même sujet, par M. Sabatini.	366	— ; sa séparation d'avec l'antimoine, par M. Parrajotow.	382
— ; dosage du chlorure de magnésium, par M. Pfeiffer.	357	Eucaine ; séparation de la cocaïne de l'eucaine- α et β , par M. Mühe.	28
— ; recherche de faibles quantités de carbonate de soude, par M. Flamand.	391	— ; réaction différentielle des eucaines- α et β , par M. Gaudussio.	203
Eau oxygénée ; son essai, par MM. Coblenz et May.	39	Farine ; dosage de l'acide phosphorique, par M. Carles.	57
— ; sa recherche dans le lait en utilisant l'urine comme réactif, par M. Fages Virgili.	129	— ; emploi des huiles de houille pour leur essai, par M. Loviton.	412
— ; sa recherche, par M. Rothernfosser.	193	Fécule ; sa recherche médico-légale par l'emploi de la lumière polarisée, par M. Herman.	75
— ; dosage de l'acidité, par M. Endemann.	359	Fer ; dosage de l'azote, par M. de Osa.	22
— ; le gaiacol et la quinine, réactifs de l'eau oxygénée, par M. Denigès.	380	— ; résistance des solutions ferreuses à l'oxydation par l'air, par M. Warynski.	45
Eau de laurier-cerise ; dosage de l'acide cyanhydrique, par MM. Guérin et Gonet.	266	— ; son dosage dans les matières réfractaires, par M. Stormer.	155
Ebullition ; point d'ébullition des métaux, par M. Watts.	149	— ; nouvelle réaction des protosels de fer, par MM. Richaud et Bidot.	220
Elémi ; caractères de l'élémi d'Afrique.	194	— ; son dosage iodométrique en présence des acides vanadique et chromique, par M. Edgar.	270
Ergot de seigle ; son essai chimique, par M. Wood.	359	— ; dosage du protoxyde de fer dans la magnétite, par M. Gage.	386
Essence de citron ; son essai, par M. Parry.	231	— ; son dosage dans les phosphates, par M. Gladding.	386
— ; dosage du citral, par M. Bennett.	459	Fer blanc ; dosage de l'étain.	226
Essence de feuilles de laurier ; sa composition.	400	Ferro-alliages ; leur analyse, par M. Nicolardot.	62
		Ferrocyanures ; leur dosage dans les solutions cyanurées de cuivre, par M. Green.	151
		Ferro-siliciums ; leur analyse, par M. Nicolardot.	62

Pages		Pages
	Fibres textiles ; réaction colorée de l'acide oléique permettant de différencier les fibres animales des fibres végétales, par M. Manéa . . .	440
	Fluor ; sa recherche dans la bière, par M. Flamand . . .	73
	— ; sa recherche dans les substances alimentaires, par M. Rosset . . .	365
	Formol : voyez <i>Aldéhyde formique</i>	
	Gaïacol ; son emploi comme reactif de l'eau oxygénée, par M. Denigès . . .	380
	Glucose ; sa recherche, par MM. Dobriner et Ostwald . . .	394
	Glycérine (identification de petites quantités de), par M. Denigès . . .	221
	— ; son dosage dans le vin et la bière, par M. Grunhut . . .	395
	Glycogène ; sa séparation de l'amidon et sa caractérisation dans les produits de la charcuterie renfermant de la viande de cheval, par M. Piettre . . .	206
	Gomme ; son dosage dans le sirop de gomme, par M. Auguet . . .	267
	Gomme adragante ; sa falsification, par M. Scoville . . .	232
	Gomme laque ; (recherche de la colophane dans la), par M. Förster . . .	14
	Houille ; dosage du soufre, par M. Holliger . . .	271
	Huile camphrée ; son essai, par M. Richardson . . .	230
	Huile de coton ; sa recherche, par M. Garnier . . .	209
	— ; même sujet, par M. Ronnet . . .	269
	— ; action de la chaleur sur ses constantes physiques, par MM. Fulmer et Manchester . . .	276
	Huile d'ergot ; ses caractères, par M. Rathje . . .	497
	Huiles de noyaux ; leurs caractères . . .	496
	Huile de marron d'Inde ; ses caractères, par M. Morten Stillisen . . .	441
	Huile d'olive ; recherche de l'huile de sésame, par M. Labat . . .	20
	— ; même sujet, par M. Hoton . . .	102
	— ; même sujet, par M. Fleig . . .	132
	— ; recherche de l'huile de coton, par M. Garnier . . .	209
	— ; même sujet, par M. Ronnet . . .	269
	Huile de raisin ; ses caractères, par M. Facchini . . .	460
	Huile de Salvadoria , par M. Hooper . . .	495
	Huile de sésame ; ses réactions, par M. Labat . . .	20
	— ; sa recherche dans l'huile d'olive, par M. Labat . . .	20
	— ; même sujet, par M. Hoton . . .	102
	— ; sa caractérisation par les réactions colorées au moyen des aldéhydes aromatiques, par M. Fleig . . .	132
	Huiles minérales ; détermination des matières asphaltiques, par M. Lecoq . . .	37
	Hydrogène ; son dosage en présence de l'oxyde de carbone et du méthane, par M. Nesmjelow . . .	398
	Indigo ; sa détermination dans le coton teint, par M. Knecht . . .	438
	Inosite ; sa présence et sa recherche dans les vins naturels, par M. Perrin . . .	182
	— ; même sujet, par M. Meillère . . .	375
	— ; l'inosite chez les animaux et les végétaux, par M. Meillère . . .	376
	Iode (emploi des burettes à pince pour les titrages à l'), par MM. de Koninck et Lejeune . . .	494
	— ; son dosage dans l'iodothy-mol, par M. Cornbœuf . . .	228
	— ; son dosage dans le sirop d'iode de fer . . .	340
	Iodothymol ; dosage de l'iode, par M. Cornbœuf . . .	228
	Ipécacuanha ; composition chimique de ses cendres, par M. Blake . . .	396
	— ; essai rapide de sa poudre, par M. Vandermeulen . . .	459
	Jalap (recherche de la colophane dans la résine de), par M. Förster . . .	44
	— ; son essai, par M. Cowie . . .	199
	— ; étude chimique de la résine de jalap, par MM. Power et Rogerson . . .	464
	Jusquiane (titrage des extraits de), par M. Rupp . . .	204
	Kirsch ; leur composition et la nature des composés évanés qu'ils renferment, par MM. Rocques et Lévy . . .	138
	Lactose (recherche du sucre de canne dans le), par MM. Beythien et Friedrich . . .	119
	Lait ; recherche des acides salicylique et benzoïque, par M. Robin . . .	53

Pages	Page s
— ; dosage du beurre, par M. Bielar	34
— ; inconvénients de l'emploi du bichromate de potasse pour sa conservation, par M. Monvoisin	403
— ; caractérisation du mouillage, par M. Wauters	420
— ; recherche de l'eau oxygénée en utilisant l'urine comme réactif, par M. Fages Virgili	429
— ; recherche du mouillage, par M. Gornalba	459
— ; dosage du formol, par M. Jones	460
— ; défection du lait pour le dosage du lactose, par M. Carrez	467
— ; action de la lumière sur le lait additionné de bichromate de potasse, par M. Gascard	491
— ; recherche de l'eau oxygénée, par M. Rothenussner	493
— ; recherche du mouillage des laits altérés, par MM. Kling et Roy	215
— ; les diastases du lait et la réaction à la paraphénylène-diamine, par MM. Bordas et Touplain	265
— ; remarques au sujet de la décomposition de l'eau oxygénée par les laits altérés, par M. Kohn-Abrest	415
— ; recherche du formol, par MM. Shrewsbury et Knapp	462
Lait d'ânesse (recherche du lait de vache dans le lait d'), par M. Grimbert	457
Lanoline ; son dosage dans les savons, par M. Braun	201
Lévuiose ; le réactif à la résorcine chlorhydrique ne caractérise pas uniquement ce sucre, par M. Pieraerts	230
Liqueurs ; dosage des essences, par M. Vandam	174
Litharge ; sa composition, par MM. Remington et Hartley	311
Loi sur les fraudes ; décret délimitant le territoire de la Champagne	81
— ; arrêtés agréant des laboratoires officiels	82 et 466
— ; décret relatif à l'application de diverses réglementations en Algérie	163 et 184
— ; décret délimitant le territoire ayant droit à la dénomination Cognac	236
— ; arrêté nommant des experts du service de la répression des fraudes. 237 et	363
— ; décret délimitant la région ayant droit à la dénomination Armagnac	283
— ; décret délimitant la région ayant droit à la dénomination Banyuls	404
Magnésite ; son analyse, par M. Hundeshagen	385
Magnétite ; dosage du protoxyde de fer, par M. Gage	385
Manganèse ; son dosage électrolytique, par M. Otin	434
Matières alimentaires ; colorants artificiels employés pour leur préparation, par M. Kolmatamm	439
Matières organiques ; leur destruction pour les recherches toxicologiques, par M. Kerbosch	193
Mercuré ; sa recherche dans les explosifs, par M. Patterson	436
Métaux (point d'ébullition des), par M. Watts	149
Méthane ; son dosage en présence de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, par M. Nesmjelow	398
Méthylpentoses ; leur recherche en présence des pentoses, par M. Rosenthaler	313
Miel ; moyen de distinguer le miel naturel du miel artificiel, par M. Utz	157
Molybdène ; son dosage dans l'acier, par M. Blair	24
— ; son dosage dans la molybdénite, par MM. Gilbert, Jannasch et Wasowicz	63
Molybdénite ; son analyse, par MM. Gilbert, Jannasch et Wasowicz	68
Morphine ; moyens de la distinguer de l'oxydimorphine, par M. Hoshida	418
Moutarde ; présence de l'amidon dans la moutarde de table, par M. Collin	455
Mouts de raisin ; variations des proportions de glucose et de lévulose, par M. Mestre	185
Naphtol-α ; nouvelle réaction, par M. Dané	147
Naphtols ; leur emploi pour caractériser quelques aldéhydes, par M. Denigès	489
Nickel ; son dosage dans l'acier, par M. Blair	24
— ; son dosage électrolytique, par M. Schumann	106
— ; son dosage volumétrique, par M. Johnson	154
— ; réaction micro-chimique, par M. Pozzi-Escot	207

Pages	Pages		
— ; son dosage en présence du cobalt, par M. Sanchez . . .	348	— (emploi des burettes à pince pour les titrages au), par MM. de Konarek et Lejeune . . .	191
— ; son dosage dans Baeyer, par MM. Grossmann et Heilborn . . .	354	Persulfates ; leur recherche, par M. Rothenfusser . . .	193
— ; son dosage dans les aciers, par M. Pretlner . . .	433	— ; dosage de l'oxygène actif, par MM. Dobruca et Ostwald . . .	388
Nicotine ; son dosage à l'état de silico-tungstate, par MM. Bertrand et Javillier . . .	165	Pétrole ; sa recherche dans l'essence de térébenthine, par M. Frey . . .	278
Nitrate d'ammoniaque ; son emploi dans l'analyse des métaux, par M. Loviton . . .	325	— ; réaction colorée permettant de différencier les pétroles d'origines diverses, par M. Aragon . . .	279
Nitrates , voyez <i>Acide azotique</i> .		— ; différenciation des pétroles d'origines diverses, par M. Schwartz . . .	393
Nitrites , voyez <i>Acide azoteux</i> .		Pettenkofer (réaction de), par M. Guerin . . .	21
Noix vomique ; recherche de sa falsification au moyen des grignons d'olive, par M. Juillet . . .	261	Peroxyde de sodium ; son emploi en analyse organique, par M. Pezm-Escot . . .	5
— ; recherche de sa falsification au moyen du corozo, par MM. Planchon et Juillet . . .	296	Phénol ; causes de son rougissement, par M. Gibbs . . .	278
Or ; son dosage électrolytique, par M. Williams . . .	149	Phénols ; réactions colorées produites par l'hyprobromate de soude sur divers composés phénoliques, par MM. Dein et Silos . . .	112
— ; influence du borax dans les essais d'or, par M. Glennell . . .	310	— ; leur caractérisation par l'acide sulfurique formolé, par M. Pouget . . .	307
— ; dosage de l'argent dans les lingots d'or, par M. Taylor . . .	384	Phénolphthaléine ; son dosage dans les préparations pharmaceutiques, par M. Kollo . . .	397
— ; son dosage dans les lingots de cuivre, par M. Hunt . . .	385	Phosphates ; dosage du fer et de l'alumine, par M. Gladding . . .	386
— ; sa solubilité dans l'acide chlorhydrique en présence des matières organiques, par M. Awerkien . . .	459	Platine ; destruction des creusets de platine . . .	28
Oxyde de carbone ; son dosage en présence de l'hydrogène et du méthane, par M. Nesmijelow . . .	398	Plomb ; son dosage dans l'étamage et la soudure des boîtes de conserves alimentaires, par M. Della Croce . . .	245
Oxydimorphine ; moyens de la distinguer de la morphine, par M. Hoshida . . .	118	Poids atomiques ; tableau des poids atomiques pour 1909 . . .	443
Ozokérite ; (dosage de la paraffine dans l') ; par MM. Marcusson et Schlüter . . .	77	Potasse ; solution incolore de potasse alcoolique, par M. Halla . . .	156
Palladium ; son dosage électrolytique, par M. Williams . . .	149	Potassium ; alliages liquides de sodium et de potassium, par M. Jaubert . . .	1
Papier à filtrer ; sa conservation et son influence sur certains dosages, par M. de Koninck . . .	392	— ; sa recherche, par M. de Koninck . . .	388
Paraffine ; dosage de l'ozokérite et de la cérésine, par MM. Marcusson et Schlüter . . .	77	Poudres insecticides ; leur essai, par M. Grub . . .	74
Peinture ; composition d'une peinture sous-marine, par M. Carbonelli . . .	195	Prix ; concours de la Société industrielle d'Amiens . . .	83
Pentoses ; recherche des méthylpentoses en leur présence, par M. Rosenthaler . . .	313	Quinine ; sa séparation de la strychnine, par M. Mühs . . .	28
Perchlorates ; leur dosage, par M. Rothmund . . .	437	— ; sa caractérisation au moyen	
Permanganate de potasse ; stabilité de ses solutions titrées, par M. Collitt . . .	456		

Pages		Pages
	de l'eau oxygénée, par M. Denigès	380
	Résine ; sa recherche dans les savons, par M. Förster	14
	— ; sa recherche dans la cire d'abeilles	75
	Résine de jalap (recherche de la colophane dans la), par M. Förster	44
	— ; son essai, par M. Cowie	199
	— ; ses caractères, par MM. Power et Rogerson	461
	Résine de scammonée , par M. Cowie	199
	Rhodium ; son dosage électrolytique, par M. Williams	149
	Saccharine ; son dosage dans les conserves alimentaires, par M. Wiley	30
	Safran ; composition du safran et de divers safrans falsifiés, par M. Parkes	198
	— ; recherche de ses falsifications, par M. Collin	421
	Salicylate de bismuth (recherche de l'acide salicylique libre dans le), par M. Harri-son	74
	Sang ; sa recherche dans l'urine, par M. Semal	202
	— ; réaction du sang des syphilitiques, par M. Schürmann	462
	Sapocrésol ; dosage de l'eau dans ses solutions, par M. Spalteholz	278
	Savons . dosage de la lano-line, par M. Braun	201
	— ; dosage des acides gras, par MM. Fendler et Frank	314
	Savons de coco ; leur analyse, par M. Cordier	100
	Scammonée (résine de) ; son essai, par M. Cowie	199
	Scopolamine ; ses réactions, par M. Riocard	119
	Silicates ; leur analyse, par M. Drechsel	155
	Silice ; sa séparation d'avec l'acide tungstique, par M. Nicolardot	64
	Sirop de gomme ; dosage de la gomme, par M. Auguet	267
	Sodium ; alliages liquides de sodium et de potassium, par M. Janbert	1
	Soie ; analyse des tissus de soie naturelle et de leurs imitations, par M. Coppetti	47
	— ; différenciation des soies artificielles, par M. Schwalbe	156
	— ; détermination de leur charge, par M. Heermann	400
	Soufre ; méthodes adoptées par la Société suisse des chimistes analystes pour l'ana-lyse des sulfures commer-ciaux	59
	— ; essai des sulfures employés par les viticulteurs, par M. Fonzes-Diacon	223
	— ; son dosage dans les char-bons, par M. Holliger	271
	Strychnine ; sa séparation d'avec la quinine, par M. Mühe	28
	Sublimé ; voyez <i>Bichlorure de mercure</i>	
	Sucre ; recherche du sucre de canne dans le sucre de lait, par MM. Beythien et Fried-lich	119
	— ; sur les erreurs qu'on com-met en analysant par le pro-cédé Clerget les produits de sucrerie de betterave et de canne et les mélasses, par M. Pellet	248
	— ; cause d'erreur dans la détermination du coefficient de pureté apparent des solu-tions sucrées, par M. Pellet	301
	— ; leur dosage par le réactif cupro-lactique, par M. Car-rez	332
	— ; leur dosage par le réactif de Bonnans, par M. Maillard	342 et 370
	— ; son dosage dans la viande, par M. Baur	360
	Sucre de lait ; voyez <i>Lactose</i>	
	Sulfocyanures ; leur dosage dans les solutions cyanurées de cuivre, par M. Green	151
	Tartres ; dosage de l'acide tartrique, par M. Carles	183
	— ; même sujet, par M. Fonzes-Diacon	432
	Tellure ; analyse du tellure brut, par M. Schelle	435
	Terres ; dosage de l'acidité, par M. Süchting	276
	— ; dosage de l'acidité et de l'acide humique, par M. Albert	313
	— ; dosage colorimétrique des nitrates, par M. Syme	389
	Thiosinamine ; son emploi pour la différenciation des sels d'uranium et de cad-mium, par M. Lemaire	6
	Tissus ; analyse des tissus de soie naturelle et de soies d'imitation, par M. Coppetti	47
	— ; son essai, par M. Dieterich	196
	Tourteaux de lin ; leur essai, par M. Collin	256
	Tropacocaine (réaction de la), par M. Reichard	396
	Tungstène ; son dosage, par M. Tschilikin	387
	Uranium ; sa différenciation	

Pages		Pages
	d'avec le cadmium au moyen de la thiosiamine, par M. Lemaire	6
	Urine ; dosage de l'albumine, par M. Jolles	36
	— ; nouvel uréomètre, par M. Pozzi-Escot	52
	— ; identification micro-chimique de l'urotropine, par MM. Denigès et Labat	104
	— son emploi pour la recherche des oxydants, par M. Fages-Virgili	129
	— ; recherche des acides biliaires, par M. Jolles	158
	— ; recherche de l'acide urique, par M. Ganassini	159
	— ; recherche et dosage des chlorates, par M. Fages-Virgili	170
	— ; recherche du sang, par M. Semal	202
	— ; recherche de l'indican dans l'urine, par M. Primavera	202
	— ; même sujet, par M. Sal-kowski	203
	— ; recherche de l'urobiline, par MM. Blanc et Rameau	217
	— ; recherche rapide de la bile dans l'urine, par MM. Pelissier et Schaibelé	223
	— ; recherche du sucre à l'aide de l'acide o-nitrophénylpropionique, par M. Weitbrecht	229
	— ; dosage de l'acide urique, par M. Sicurani	231
	— ; recherche des diverses matières albuminoïdes, par MM. Blanc et Rameau	294
	— ; dosage de l'urée par l'hypobromite de soude, par M. Florence	305
	— ; préparation de l'hypobromite de soude employé pour le dosage de l'urée, par MM. Job et Clarens	431
	— ; recherche du glucose par l'acide orthonitrophénylpropionique, par M. Bottu	432
	— dosage de l'azote total, par M. Huguet	453
	Urotropine ; sa recherche microchimique dans l'urine, par MM. Denigès et Labat	104
	Vanadium ; son dosage dans les aciers, par MM. Campbell et Woodhams	23
	— ; même sujet, par M. Blair	24
	Vanilline ; réactions permettant de la différencier d'avec la coumarine, par M. Kahn	157
	— ; son emploi comme réactif de l'antipyrine et de la cryogénine, par M. Primito	306
	Valéline ; recherche des graisses, par M. Ferraro	461
	Viande ; dosage du sucre, par M. Baur	360
	— ; dosage de la graisse, par M. Baur	361
	Viande de cheval ; sa caractérisation dans les produits de la charcuterie, par M. Piettre	206
	Vin ; dosage de l'alcool par la cryoscopie, par M. Mestrezat	41
	— ; recherche des acides benzoïque et salicylique, par M. Robin	53
	— ; recherche des colorants de la houille dans les vins blancs, par M. Truchon	58
	— ; dosage de l'acide sulfureux, par MM. Blarez et Chelle	66
	— ; détermination des bases volatiles, par MM. Dutoit et Duboux	91
	— ; dosage rapide des acides fixes organiques et des acides volatils, par M. Pozzi-Escot	99
	— ; dosage des éthers, par M. Chelle	148
	— ; présence et recherche de l'inosite dans les vins, par M. Perrin	182
	— ; même sujet, par M. Meillère	375
	— ; variations des proportions de glucose et de lévulose, par M. Mestre	185
	— ; dosage des acides volatils, par M. Malvezin	210
	— ; dosage de l'extrait sec, par M. Paturel	329
	— ; moyens de distinguer les vins blancs des vins de raisins rouges vinifiés en blanc	381
	— ; recherche du caramel, par M. Jagerschmid	394
	— ; dosage de la glycérine, par M. Grunhut	395
	— ; nature et proportions de ses combinaisons phosphorées, par M. Carles	447
	— ; influence de l'hexaméthylène-tétramine sur le dosage de l'acide sulfureux, par M. Hubert	453
	Vinaigre ; son analyse, par MM. Brode et Lange	276
	Yohimbi (écorce de) ; sa recherche dans les préparations médicamenteuses, par M. Griebel	277
	Zinc (réaction colorée des sels de), par M. Campe-Cerdan	205
	Zirconium ; étude analytique du zirconium métallique, par MM. Wedekind et Lewis	355

TABLE DES AUTEURS.

Pages	Pages
ACKERMANN et MATTHES. Les parties non saponifiables du beurre de coco ; leur présence dans le beurre additionné de beurre de coco	
229	
ALBERT. Dosage de l'acidité et de l'acide humique dans les terres.	313
ALLERS et FRANKEL. Nouvelle réaction de l'adrénaline	444
ANDREW et FARR. Dosage volumétrique de petites quantités d'arsenic	389
ARRAGON. Réaction colorée du pétrole	279
AUGUET. Dosage de la gomme dans les sirops	267
AWERKIEN. Solubilité de l'or dans l'acide chlorhydrique en présence de matières organiques	459
AZZARELLO. Réaction sensible de l'alcool	160
BALTHAZAR. Dosage volumétrique de la chaux en présence de silice soluble	387
BARTHE. La recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique	430
BAUER. Recherche microchimique de la berbérine	395
BAUR. Dosage du sucre dans la viande	360
— Dosage de la graisse dans la viande	361
BENNETT. Dosage du citral dans l'essence de citron	459
BERTRAND et JAVILLIER. Dosage de la nicotine	165
BEYTHIEN et FRIEDRICH. Recherche du sucre de canne dans le sucre de lait	119
BIDOT et RICHAUD. Nouvelle réaction des protoseis de fer	220
BLAIR. Dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel dans l'acier	24
BLAKE. Composition chimique des cendres d'ipécacuanha	396
BLANC et RAMEAU. Recherche de l'urobiline dans l'urine	217
— Recherche des matières albuminoïdes dans l'urine	294
BLAREZ et CHEMLE. Dosage de l'acide sulfureux dans les vins.	66
BOLLENBACH. Séparation des métaux précipités par l'hydrogène sulfuré.	107
BORDAS et TOUPLAIN. Les diastases du lait.	265
BOSART. Bain d'huile.	401
BOSWORTH et GOUGH. Dosage de l'argent à l'état de chromate	383
BOTTU. Recherche du glucose urinaire par l'acide ortho-nitrophénylpropionique	432
BRAUN. Dosage de la lanoline dans les savons.	204
BRODE et LANGE. Analyse du vinaigre.	276
BUDDE. Titrage du maoutchouc	157
CAMPBELL et WOODHAMS. Dosage du vanadium dans l'acier	23
CAMPO CERDAN. Réaction colorée des sels de zinc	205
CARBONELLI. Peinture sous-marine	195
CARLES. Dosage de l'acide phosphorique dans les céréales	57
— Dosage de l'acide tartrique dans les produits tartriques	183
— Les combinaisons phosphorées du vin	447
CARREZ. Défection du lait pour le dosage du lactose	187
— Dosage des sucres par le réactif cuprolactique	332
CHAPLET et ROUSSET. Analyse des caoutchoucs résineux	31
CHELLE. Dosage des éthers dans les vins	148
CHELLE et BLAREZ. Dosage de l'acide sulfureux dans les vins	66
CHOUCHAK et POUGET. Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique	125
CHWALA. Analyse du bioxyde de baryum	68
CLARENS et JOB. Préparation de l'hyppomrite de soude pour le dosage de l'urée	431
CLENNELL. Influence du borax dans les essais d'or	310

Pages	Pages
COBLENTZ et MAY. Essai de l'eau oxygénée	39
COHN. Recherche de l'huile de coco dans le beurre	76
COLLIN. Essai des tourteaux de lin	256
— Falsification du safran	421
— L'amidon dans les montardes de table	455
COLLITT. Stabilité des solutions titrées de permanganate de potasse	456
COMESSATI. Réaction de l'adrénaline	460
COOLE. Dosage de l'acide malique	35
COPPETTI. Analyse des tissus de soie naturelle et de leurs imitations	47
CORDIER. Analyse des savons de coco	100
CORNALBA. Recherche du mouillage du lait	459
CORNBERG. Dosage de l'iode dans l'iodothymol	228
CORRADI. Dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl modifié	29
COVELLI. Réactif sensible de l'arsenic	164
COWIE. Essai de la résine de jalap et de la résine de scammonée	499
DANE. Nouvelle réaction du naphтол-α	147
DEHN et SILAS. Réactions colorées produites par l'hypobromite de soufre sur les composés phénoliques et les composés aromatiques azotés	112
DELLA CROSE. Dosage du plomb dans la soudure et dans l'étamage des boîtes pour conserves alimentaires	245
DELPHIN. Falsification de l'essence de lavande	204
DENIGES Réactions microchimiques de l'arsenic applicables en médecine légale	49
— Réactions microchimiques de l'arsenic	146
— Recherche rapide du brome en présence d'un grand excès de chlore	188
— Les naphтоls pour caractériser quelques aldehydes	189
— Recherche des sels de cuivre en milieu sulfurique	219
— Identification de petites quantités de glycérine	221
— Réaction sensible des acides lactique et glycolique	304
— Le galacol et la quinine, réactifs de l'eau oxygénée	380
DENIGES et LABAT. Identifi-	
cation microchimique de l'urotropine dans l'urine	104
DIETMICH. Baume de tolu et baume du Pérou	196
DOBRINER et OSTWALD. Recherche de l'alcool méthylique	359
— Dosage de l'oxygène actif dans les persulfates	388
— Recherche du glucose	394
— Dosage volumétrique de l'acide formique	399
DRECHSEL. Analyse des silicates	155
DREGER. Dosage de la diphénylamine	396
DUBOUX et DUTOIT. Détermination des bases volatiles dans le vin	91
DUTOIT et DUBOUX. Détermination des bases volatiles dans le vin	91
EDGAR. Dosage iodométrique de l'acide vanadique, de l'acide chromique et du fer dans un mélange de ces trois composés	270
— Dosage des acides arsénique, antimonique et vanadique	339
ENDEMANN. Dosage de l'acidité de l'eau oxygénée	359
ENGEL et TSCHIRCH. Copais	200
FAGCHINI. Huile de raisin	460
FAGES VIRGILI. Recherche quantitative et dosage colorimétrique des chlorates	85
— Emploi de l'urine pour la recherche des oxydants	129
— Recherche et dosage du chlorate de potasse dans l'urine	170
— Recherche toxicologique des chlorates	289
FARCY. Sur le dosage de petites quantités de nitrates	338 et 154
FARCY et PERRIER. Influence des chlorures sur le dosage des nitrates dans les eaux	213
FARR et ANDREW. Dosage volumétrique de petites quantités d'arsenic	389
FENDLER et FRANK. Dosage des acides gras dans les savons	314
FERRARO. Recherche des graisses dans la vaseline	461
FILIPPO. Analyses électrolytiques rapides	390
FLORA. Essai des comprimés de sublimé	118
FISCHER et RINGE. Argon retiré de l'air au moyen du carbure de calcium	156

Pages	Pages		
FLAMAND. Recherche du fluor dans la bière	73	de l'acide cyanhydrique dans l'eau de laurier-cerise	266
— Recherche de faibles quantités de carbonate de soude dans les eaux	391	GORIS et PERROT. Recherche de la colophane dans le baume de tolu	106
FLEIG. Caractérisation de l'huile de sésame par ses réactions colorées avec les aldéhydes aromatiques	132	GORTER. Les acides organiques du café	39
FLORENCE. Dosage de l'urée par l'hypobromite de soude	305	GOUCH et BOSWORTH. Dosage de l'argent à l'état de chromate	383
FÖRSTER. Réaction colorée de la colophane permettant de rechercher cette substance dans les savons, la gomme laque, la résine de jalap, etc.	14	GREEN. Dosage des sulfocyanures et des ferrocyanures dans les solutions cyanures de cuivre	151
FONZES-DIACON. Essai des sulfures employés par les viticulteurs	223	GRIEB. Essai des poudres insecticides	74
— Essai des composés cupriques employés en viticulture	379	GRIMM. Analyse des ciments	26.
— Essai du tartre brut	432	GROSSMANN et HEILBORN. Dosage du nickel dans l'acier	354.
FOUILLAND et REGAUD. Régulateur de chauffage électrique	141	GRUNHUT. Dosage de la glycérine dans le vin et la bière	395
FRANK et FENDLER. Dosage des acides gras dans les savons	314	GUÉRIN. Sur la réaction de Pettenkoffer	21
FRANKEL et ALIERS. Nouvelle réaction de l'adrénaline	441	GUÉRIN et GONNET. Dosage de l'acide cyanhydrique dans l'eau de laurier-cerise	266.
FRANZEN et SOHMANN. Dosage de l'acide nitrique au moyen du nitron	388	GUIGNARD. Influence de l'anesthésie et du gel sur le doublement de certains glucosides dans les plantes	428
FREY. Recherche du pétrole dans l'essence de térébenthine	278	GRIEBEL. Recherche de l'écorce de yohimbi dans les préparations médicamenteuses	277
FRIEDRICH et BEYTHIEN. Recherche du sucre de canne dans le sucre de lait	119	GRIMBERT. Recherche du lait de vache dans le lait d'ânesse	457
FULMER et MANCHESTER. Action de la chaleur sur les constantes physiques de l'huile de coton	276	GUNN et HARRISSON. Réaction de l'adrénaline	204
GAGE. Dosage du protoxyde de fer dans la magnétite	386	HALPHEN. Analyse du beurre de cacao	254
GANASSINI. Réaction caractéristique de l'acide urique	159	HARRISSON. Recherche de l'acide salicylique libre dans le salicylate de bismuth	74
GARNIER. Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive	209	HARRISSON et GUNN. Réaction de l'adrénaline	204
GASCARD. Action de la lumière sur le lait additionné de bichromate de potasse	191	HARTLEY et REMINGTON. Composition de la litharge	311
GAUDISSIO. Réaction différentielle des eucaines α et β	203	HEERMANN. Détermination de la charge des soies	400
GIBBS. Causes du rougisement du phénol	278	HEILBORN et GROSSMANN. Dosage du nickel dans l'acier	354
GILBERT, JANNASCH et WASOWICZ. Analyse de la molybdénite	68	HELSTROM. Asa foetida	203
GLADDING. Dosage du fer et de l'alumine dans les phosphates	386	HERMAN. Recherche médico-légale de la fécule par l'emploi de la lumière polarisée	75
— Analyse de l'acétate de chaux commercial	398	— Azotimètre à correcteur barométrique	109
GONNET et GUÉRIN. Dosage		HILL et ROSANOFF. Dosage du chlore dans les eaux d'usines à gaz	438
		HIMICHSEN. Analyse d'aciers au tungstène	434
		HINKEL. Recherche de l'alcool	

Pages	Pages		
méthylque dans l'alcool éthylique	120	che de traces de perchlorate dans le chlorate de potassium	72
HOLLIGER. Dosage du soufre dans les charbons	271	KNAPP et SHREWSBURY. Recherche du formol dans le lait	462
HOOPER. Huile de Salvadora	195	KNECHT. Détermination de l'indigo dans le coton teint	438
HOPFGARTNER. Salicylate de fer	494	KOHN-ABREST. Analyse de la poudre d'aluminium	96
HOSHIDA. Moyen de distinguer la morphine de l'oxydimorphine	418	— Appareil destiné à mesurer l'hydrogène dégagé lors de l'attaque des métaux par les acides	177
HOTON. Valeur de la réaction de l'huile de sésame	102	— Dosage de l'aluminium métallique	285
HUBENER. Analyse des caoutchoucs durcis	311	— Décomposition de l'eau oxygénée par les laits altérés	415
HUBERT. Influence de l'hexaméthylène-tétramine sur le dosage de l'acide sulfureux dans les vins	453	KOHNOTAMM. Les colorants artificiels dans les matières alimentaires	439
HUGUET. Dosage de l'azote total dans l'urine	454	KOLLO. Dosage de la phénolphaléine dans les préparations pharmaceutiques	397
HUNDESHAGEN. Analyse de la magnétite	385	KONINCK (de). Recherche du potassium	388
HUNT. Dosage de l'or dans les lingots de cuivre	385	— Conservation du papier à filtrer ; son influence sur certains dosages	392
HUTCHIN et TONKS. Dosage de l'acide tungstique dans les minerais pauvres	353	KONINCK (de) et LEJEUNE. Emploi des burettes à pince pour les titrages au permanganate et à l'iode	191
JAGERSCHMID. Recherche du caramel dans les vins, les spiritueux et la bière	395	LABAT. Réaction de l'huile de sésame	20
JANNASCH, GILBERT et WASSOWICZ. Analyse de la molybdénite	68	— Recherche de l'huile de sésame dans l'huile d'olive	20
JAUBERT. Alliages liquides de sodium et de potassium	1	— Différenciation de l'atoxyl et de l'arsacétine	105
JAVILLIER et BERTRAND. Dosage de la nicotine	165	LABAT et DENIGES. Identification microchimique de l'urotropine dans l'urine	104
JOB et CLARENS. Préparation de l'hypobromite de soude pour le dosage de l'urée	431	LANGÉ et BRODE. Analyse du vinaigre	276
JOHNSON. Dosage volumétrique du nickel	154	LECOCCQ. Détermination des matières asphaltiques dans les huiles minérales	37
JOLLES. Dosage de l'albumine dans l'urine	36	LEJKUNE et DE KONINCK. Emploi des burettes à pince pour les titrages au permanganate et à l'iode	191
— Recherche des acides biliaires dans l'urine	158	LEMAIRE. Nouvelle réaction différentielle des sels d'uranium et de cadmium	6
JONES. Dosage du formol dans le lait	460	LE NAOUR. Essai de la cire d'abeilles	369
JONESCU (Dlle). Recherche de l'acide benzoïque dans les aliments	352	LENDRICH et MURDFIELD. Café sans caféine	28
JONG. Dosage de la cocaïne dans la coca	359	LENDRICH et NOTTBOHM. Dosage de la caféine dans le café	440
JUILLET. Falsification de la noix vomique au moyen des grignons d'olive	261	LÉVY et ROCQUES. Composition des kirschs et nature des composés cyanés qu'ils renferment	438
JUILLET et PLANCHON. Falsification de la poudre de noix vomique par le corozo	296	LEWIS et WEDEKIND. Etude du zirconium métallique	355
KERBOSCH. Destruction des matières organiques	493		
KLEIBER. Dosage de l'azote dans le salpêtre	438		
KLING et ROY. Recherche du mouillage des laits altérés	215		
KLOBBIC et WISSEY. Recher-			

Pages	Pages		
JUDOFF. Recherche de l'acide phosphorique dans les roches	309	MESTRE. Variations des proportions de glucose et de lévulose dans les moûts de raisin.	185
LIEBERMANN. Recherche des matières albuminoïdes au moyen de la formaldéhyde	78	MESTREZAT. Dosage de l'alcool par la cryoscopie	41
LIFSCHÜTZ. Réaction colorée de la cholestérine.	201	MIRANDE. Emploi de certaines vapeurs pour la recherche de l'acide cyanhydrique dans les plantes	427
LITTERSCHEID-HAMM. Dosage du cuivre à l'aide de l'iodure de potassium.	436	MOLLOU et MAWROW. Dosage de l'argent	383
LIVERSEDGE. Dosage rapide du chlorure mercurique.	226	MONVOISIN. Inconvénients de l'emploi du bichromate de potasse pour la conservation des échantillons de lait	103
LOVITON. Emploi du nitrate d'ammoniaque dans l'analyse des métaux	325	MORANIÉ Purification de l'acide sulfurique par le froid.	351
— Emploi des huiles de houille pour l'essai des farines	412	MORTEN-STILLESSEN Huile de marrons d'Inde	441
LUNGE et RITTENER. Dosage de l'acide carbonique dans les mélanges contenant d'autres gaz absorbables par les alcalis	70	MÜHE. Séparation de la quinine et de la strychnine	28
MAILLARD. Dosage des sucres par le réactif de Bonnans 342 et	370	— Recherche microchimique de la cocaïne	28
MALVEZIN. Dosage des acides volatils dans le vin	210	— Séparation de la cocaïne et de l'eucaine α et β	28
MANCHESTER et FULMER. Action de la chaleur sur les constantes physiques de l'huile de coton.	276	MURDFIELD et LENDRICH. Café sans caféine	28
MANEA. Réaction colorée de l'acide oléique permettant de différencier les fibres animales et les fibres végétales	440	NESMJELOW. Dosage simultané de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane.	398
MANNICH et PRIESS. Recherche de l'acide borique dans les aliments.	225	NICOLARDOT. Analyse des ferro-alliages	62
MANSIER Essai de l'essence de térébenthine par le brome; dosage du brome libre par le formiate de soufre.	417	— Séparation de l'acide tungstique et de la silice	64
MARCILLE Dosage des nitrates dans les eaux chlorurées.	303	NOTTBOHM et LENDRICH. Dosage de la caféine dans le café	440
MARCUSSON et SCHLÜTER. Dosage de la paraffine dans la cérésine et l'ozokerite.	77	OSA. Dosage de l'azote dans le fer et l'acier.	22
MATTHES et ACKERMANN. Les parties non saponifiables du beurre de coco; leur présence dans le beurre additionné de beurre de coco	229	OSTWALD et DOBRINER. Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique	359
MAY et COBLENTZ. Essai de l'eau oxygénée.	39	— Dosage de l'oxygène actif dans les persulfates	388
MAWROW et MOLLOU. Dosage de l'argent	383	— Recherche du glucose	394
MEILLÈRE. Présence de l'inosite pour caractériser les vins naturels	375	— Dosage volumétrique de l'acide formique	399
— L'inosite chez les animaux et les végétaux.	376	OTIN. Dosage électrolytique du manganèse	434
MERRE. Dosage de l'azote par la méthode Mitscherlich	358	PARKES Safrans falsifiés	198
MERRILL. Analyse des blends d'Oklahoma.	308	PARRAJOTOW. Séparation de l'antimoine et de l'étain	382
		PARRY. Essai de l'essence de citron	231
		PATTERSON. Recherche du mercure dans les explosifs	436
		PATUREL. Dosage de l'extrait sec des vins.	329
		PELLET. Dosage de l'acide phosphorique par le phosphomolybdate	7
		— Sur les erreurs qu'on commet en analysant par le procédé Clerget les produits de	

Pages		Pages
248	sucrière de betterave et de canne et les mélasses.	
301	— Cause d'erreur dans la détermination du coefficient de pureté apparent des solutions sucrées	
223	PELLISSIER et SCHAIBÉLÉ. Recherche rapide de la bile dans l'urine.	
367	PERRIER. Dosage des matières grasses dans les produits de la charcuterie.	
213	PERRIER et FARCY. Influence des chlorures sur le dosage des nitrates dans les eaux	
182	PERRIN. Présence et recherche de l'inosite dans les vins	
106	PERROT et GORIS. Recherche de la colophane dans le baume de tolu	
227	PESET. Recherche de l'aniline.	
357	PEIFFER. Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau	
230	PIERAERTS. Le réactif à la ré-orceine chlorhydrique ne caractérise pas uniquement le lévulose	
206	PIETTRE. Séparation et dosage du glycogène et de l'amidon. Caractérisation de la viande de cheval dans les produits de la charcuterie	
296	PIANCHON et JUILLET. Falsification de la poudre de noix vomique par le corozo.	
125	POUGET et CHOUGHAK. Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique.	
307	POUGNET. Caractérisation des phénols par l'acide sulfurique formolé.	
461	POWER et ROGERSON. Essai de la résine de jalap.	
5	POZZI-ESCOT. Emploi du peroxyde de sodium pour l'analyse organique	
52	— Nouvel uréomètre	
99	— Dosage des acides organiques et des acides fixes dans les vins	
207	— Nouvelle réaction microchimique du cobalt	
413	— Recherche des nitrates en présence des agents oxydants et des iodures et bromures.	
445	— Dosage de l'azote nitrique.	
433	PRETTNER. Dosage du nickel dans les aciers	
225	PRIESS et MANNICH. Recherche de l'acide borique dans les aliments.	
202	PRIMAVERA. Recherche de l'indican dans l'urine	
	PRIMOT. Vanilline, réactif de	
	l'antipyrine et de la cryogénine	306
	PUSCHIN. Dosage électrolytique de l'étain	153
	RABAK. Essence de menthe	401
	RAMEAU et BLANC. Recherche de l'urobilin dans l'urine	217
	— Recherche des matières albuminoïdes dans l'urine	294
	RATHJK. Huile d'ergot	197
	REGAUD et FOUILLAND. Régulateur de chauffage électrique.	141
	REICHARD. Réaction de la tropacocaïne.	396
	REMINGTON et HARTLEY. Composition de la litharge	311
	RICHARDSON. Essai de l'huile camphrée	230
	RICHAUD et BIDOT. Nouvelle réaction des protoxides de fer.	220
	RIETER. Dosage du beurre dans le lait	54
	RIOCHARD. Réactions de la scopolamine	119
	RITZNER et LUNGE. Dosage de l'acide carbonique dans les mélanges contenant d'autres gaz absorbables par les alcalis	70
	ROBIN. Recherche des acides benzoïque et salicylique dans les boissons fermentées et les laits.	53
	ROCQUES et LÉVY. Composition des kirschs et nature des composés cyanés qu'ils renferment	138
	ROGERSON et POWER. Essai de la résine de jalap.	461
	RONNET. Caractérisation de l'huile de coton	269
	ROSANOFF et HILL. Dosage du chlore dans les eaux des usines à gaz	438
	ROSENTHALER. Recherche des méthylpentoses en présence des pentoses	313
	ROSSET. Nouvel appareil pour le dosage du fluor dans les matières alimentaires.	365
	ROTHENFUSSER. Recherche de l'eau oxygénée et des persulfates	193
	ROTHMUND. Dosage des perchlorates.	437
	ROUSSET et CHAPLET. Analyse des caoutchoucs résineux	31
	ROY et KLING. Recherche du mouillage des laits altérés	215
	RUPP. Titrage des extraits de jusquiame et de belladone	201
	SABATANI. Influence des chlorures sur le dosage des nitrates dans les eaux	366

	Pages		Pages
SALKOWSKI. Recherche de l'indican dans l'urine.	203	sage des nitrates et des nitrites dans l'eau.	17
SALLE. Dosage de l'azote nitrrique.	375	TAYLOR. Dosage de l'argent dans les lingots d'or.	384
SANCHEZ. Dosage du nickel en presence du cobalt.	348	THOMSON. L'arsenic dans l'électrolyse.	390
SANS. Nouvelle réaction colorée de la colophane.	140	TONKS et HUTCHIN. Dosage de l'acide tungstique dans les minerais pauvres.	353
SCHAIBÉLÉ et PELLISSIER. Recherche rapide de la bile dans l'urine.	223	TOUPLAIN et BORDAS. Les diastases du lait.	265
SCHÜRMAN. Réaction du sang des syphilitiques.	462	TRUCHON. Recherche des colorants de la houille dans les vins blancs.	58
SCHÜLTEK et MARCUSSON. Dosage de la paraffine dans l'ozokérite et la cérésine.	77	TSCHILIKIN. Dosage du tungstène.	387
SHELLE. Analyse du tellure.	435	TSCHIRCH et ENGEL. Copals.	200
SCHULTE. Séparation de l'antimoine des solutions de sulfantimonite de sodium.	383	UTZ. Moyen de distinguer le miel naturel du miel artificiel.	157
SCHUMANN. Dosage électrolytique du nickel.	106	VANDAM. Dosage des essences dans les liqueurs.	174
SCHWALBE. Dosage de l'humidité dans les produits celluloseux.	77	VANDERMEULEN. Essai de l'ipéca.	439
— Différenciation des soies artificielles.	156	VIGREUX. Appareil à épuisement intermittent ou continu.	325
SCHWARTZ. Différenciation des pétroles d'origines diverses.	393	VILLEDIEU. Recherche des nitrates en présence des bromures.	352
SCOVILLE. Acides benzoïque ou cinnaïnique dans les aliments.	201	WARYNSKY. Résistance des solutions ferreuses à l'oxydation par l'air.	45
— Gomme adragante falsifiée.	232	WASOWICZ, GILBERT et JANNASCH. Analyse de la molybdénte.	68
SEKAL. Recherche du sang dans l'urine.	202	WATTS. Point d'ébullition des métaux.	149
SHREWSBURY et KNAPP. Recherche du formol dans le lait.	462	WEDEKIND et LEWIS. Etude du zirconium métallique.	355
SICURANI. Dosage de l'acide urique dans l'urine.	231	WEITBRECHT. Recherche du sucre dans l'urine à l'aide de l'acide o-nitrophénylpropionique.	229
SILAS et DEHN. Reactions colorées produites par l'hypobromite de soude sur les composés phénoliques et les composés aromatiques azotés.	112	WHITBY. Détermination de traces d'argent.	435
SOFIANOPOULOS. Procédé de dosage direct de deux corps sans séparation.	405	WILEY. Dosage des antiseptiques dans les conserves alimentaires.	30
SOHMANN et FRANZEN. Dosage de l'acide nitrique au moyen du nitron.	388	WILLIAMS. Dosage électrolytique de l'or, de l'argent, de l'étain, du palladium et du rhodium.	149
SPALTEHOLZ. Dosage de l'eau dans les solutions de sapocrésol.	278	WISSEY et KLOBBIC. Recherche de traces de perchlorate dans le chlorate de potassium.	72
STORMER. Dosage du fer dans les matières réfractaires.	155	WOOD. Essai chimique de l'ergot de seigle.	359
SÜCHTING. Dosage de l'acidité dans les terres.	270	WOODHAMS et CAMPBELL. Dosage du vanadium dans les aciers.	23
SYME. Dosage colorimétrique des nitrates.	389		
TABUTEAU. Recherche, et. de.			