

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS :

BERTIAUX.
N. BOTTER.
CAMPREDON.
H. CORMIMBEUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.

CH. FRANCHE.
GESCHWIND.
ED. GOUTAL.
KOHN-ABREST.
G. A. LE ROY.
LINGRAND.
MAGNIER de la SOURCE
MALVEZIN.

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

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

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

VINGTIÈME ANNÉE TOME VINGTIÈME

PARIS

20, BOULEVARD RICHARD-LENOIR, 20

—
1915

TRAVAUX ORIGINAUX

Emploi du sesquichlorure de titane en analyse qualitative,

Par M. A. MONNIER, professeur à l'Université de Genève.

Le sesquichlorure de titane ($TiCl_3$) se présente sous la forme d'aiguilles violettes déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. On obtient facilement une solution de ce sel en réduisant par le zinc ou par électrolyse une solution chlorhydrique de tétrachlorure $TiCl_4$. Les fabriques de produits chimiques livrent des solutions à 15p.100 de ce réactif, au prix de 8 à 9 francs le kilogr.

L'emploi de ce corps, comme réducteur, a été conseillé par plusieurs chimistes. D'après Ebelmen (1), il réduit les sels ferriques et cuivriques en sels ferreux et cuivreux; il précipite à l'état métallique les solutions des sels de mercure, d'argent et d'or. D'après Knecht (2), le sesquichlorure de titane réduit le sulfate cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux et même de cuivre métallique; il transforme les sulfites en hydrosulfites, et il se forme un dépôt de soufre. Les dérivés azoïques, l'indigo et la plupart des matières colorantes organiques sont décolorées sous l'influence de ce réactif.

Le trichlorure de titane, d'un emploi très commode, est encore peu employé comme réactif en analyse, où il peut cependant rendre de grands services, grâce surtout à son action réductrice très énergique. Nous mentionnerons un certain nombre de réactions du sesquichlorure de titane, que nous utilisons pour caractériser certains éléments et pour rechercher quelques acides organiques.

1. ACTION DU SESQUICHLORURE DE TITANE SUR QUELQUES COMPOSÉS MINÉRAUX.

Nous utilisons une solution à 0,8p.100, qu'on prépare au moment de l'emploi ou qu'on conserve dans un flacon rempli et bien bouché.

Platine, iridium, palladium. — Les chlorures de platine, d'iridium et de palladium, en solutions neutres ou acidulées par

(1) EBELMEN. *Annales de chimie et de physique*, 1847, p. 385.

(2) KUECHT. *Bericht. chem. Gesellschaft*, 1903, p. 166.

l'acide chlorhydrique, sont réduites à chaud, avec dépôt noir de métal.

Or. — Les solutions de chlorure aurique sont immédiatement réduites à froid ; il se produit une belle coloration bleue par transparence, avec fluorescence rouge par réflexion. En laissant reposer, il se dépose, au fond du vase, un précipité gris-bleu. La réaction est sensible et caractéristique. On peut, de cette manière, caractériser l'or en présence du platine et de l'iridium, mais à condition d'opérer à froid avec une solution additionnée d'acide chlorhydrique ; dans les solutions neutres ou faiblement acides, le platine et l'iridium précipitent à froid avec l'or.

Tungstène. — Les solutions de tungstates alcalins, acidulées par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilués, donnent immédiatement, à froid, une coloration bleue intense. La réaction est très sensible et caractéristique.

Molybdène. — Les solutions acides, diluées de molybdates alcalins, donnent, à froid, une coloration brune, devenant verte ou bleue par le repos et sous l'influence de la chaleur.

Vanadium. — Les solutions acides de vanadates alcalins se décolorent et prennent, à chaud, une coloration bleu pâle.

Chrome. — Les chromates et les bichromates sont réduits à l'état de sels de chrome verts.

Sélénium. — Les solutions d'acide sélénieux sont réduites, déjà à froid, avec dépôt rouge de sélénium.

Tellure. — Les solutions d'acide tellureux sont réduites plus lentement, à froid, que les solutions d'anhydride sélénieux, mais rapidement, à chaud, avec précipité noir de tellure.

Soufre. — Les solutions aqueuses, froides, d'anhydride sulfureux additionnées de sesquichlorure de titane, prennent une coloration jaune ; à l'ébullition, il se forme un précipité de soufre.

Les sulfites et hyposulfites sont également réduits, avec dépôt de soufre.

2. ACTION DU SESQUICHLORURE DE TITANE SUR QUELQUES ACIDES ORGANIQUES.

Le trichlorure de titane peut être utilisé pour la caractérisation de certains acides organiques, en effectuant les réactions sur les sels alcalins des acides. Si l'on a à examiner des acides libres, il faut neutraliser exactement la solution avec l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, puis l'évaporer à siccité ; on reprend le résidu par un peu d'eau, dans un tube à essais ; on porte à l'ébullition, et l'on fait couler le réactif, goutte à goutte, dans le liquide bouillant. La solution à examiner ne doit pas être trop diluée.

Acide formique. — Les solutions de formiates alcalins donnent, à l'ébullition, un précipité violet-noir volumineux de formiates basiques.

Acide acétique. — Même réaction. Le trichlorure de titane donne donc, avec les formiates et les acétates alcalins, une réaction analogue à celle que donnent les sels ferriques et aluminiques, et forment, à l'ébullition, des sels basiques insolubles. Le précipité, filtré, se décolore rapidement par oxydation à l'air, en devenant violet-pâle, puis tout à fait blanc.

Acide oxalique. — Les solutions d'oxalates alcalins prennent une coloration jaune; si l'on maintient l'ébullition, il se dépose un précipité jaune-brunâtre.

Acide succinique. — Le sesquichlorure de titane donne, dans les solutions bouillantes de succinates alcalins, un précipité violet-gris, volumineux.

Acide tartrique. — Les solutions de tartrates neutres donnent un précipité gris, légèrement bleuté. Les solutions de tartrates acides ne donnent qu'un trouble gris-bleu.

Acide citrique. — Le trichlorure de titane donne, dans les solutions de citrates alcalins, une réaction tout à fait caractéristique : la liqueur prend une teinte violette intense. Il convient d'ajouter peu à peu le réactif dans la solution bouillante, jusqu'à ce qu'une goutte n'augmente plus l'intensité de la coloration violet-brun; on laisse reposer pendant une ou deux minutes; la présence de l'acide citrique est caractérisée par une magnifique coloration violette. Au bout de quelques heures, le liquide se décolore à la surface, au contact de l'air; au fond du tube, la couleur se maintient pendant plusieurs jours.

Acide lactique. — Les solutions de lactates alcalins ne précipitent pas, mais prennent une coloration bleu pâle; dans les solutions très concentrées, il se produit une coloration violet-brun, qui diminue rapidement d'intensité.

Acide benzoïque. — Les solutions de benzoates alcalins donnent un précipité volumineux, de couleur brun-vert foncé.

Acide salicylique. — Les solutions de salicylates alcalins donnent un précipité jaune, un peu verdâtre.

Acide tannique. — Les solutions aqueuses de tannin donnent un précipité volumineux, de couleur rouge-orangé.

Nous insistons sur la réaction de l'acide citrique, qui est particulièrement intéressante. En effet, le sesquichlorure de titane permet de caractériser nettement cet acide, même en présence des acides formique, acétique, succinique, lactique et benzoïque.

L'acide citrique empêche la formation des précipités que nous

avons mentionnés pour ces acides; on observe seulement la coloration violette caractéristique. La présence des acides oxalique et salicylique, par contre, gêne la réaction; avec le premier de ces acides, on obtient une coloration et un trouble jaunes; avec le deuxième, un liquide limpide de couleur vert-brun.

Sur le sulfure de manganèse et le dosage de ce métal,

PAR M. A. VILLIERS.

Lorsqu'on veut séparer le manganèse à l'état de sulfure, ce dernier doit être précipité dans certaines conditions, pour que le lavage et la filtration en soient faciles. Ce sulfure existe sous deux aspects différents, rose ou vert. Le sulfure vert, beaucoup plus dense et moins oxydable, se lave avec une extrême rapidité et convient beaucoup mieux que le sulfure rose pour le dosage du manganèse. Mais si la transformation du sulfure rose en sulfure vert s'opère quelquefois à la suite d'une digestion plus ou moins prolongée, dans beaucoup de cas elle ne se produit pas.

MM. Raab et Wessely (*Zeits. f. analyt. Chemie*, t. XLII, 1903) ont recommandé de précipiter la liqueur chaude par $(\text{AzH}_4)_2\text{S}$ et de faire digérer le précipité avec un excès d'ammoniaque au bain-marie.

On a bien ainsi du sulfure vert, à une température voisine de 100° , mais l'addition de l'ammoniaque doit précéder celle du *sulphydrate*, et l'on peut remarquer que cette addition n'est pas toujours nécessaire. On peut aussi obtenir le sulfure vert à la température ordinaire.

J'ai étudié les conditions dans lesquelles on peut obtenir par précipitation le sulfure vert, et les faits que j'ai observés me paraissent intéressants, non seulement au point de vue du dosage du manganèse, mais aussi parce qu'ils fournissent un exemple remarquable des transformations que peuvent subir les précipités, les condensations du sulfure de manganèse se produisant, *en apparence*, dans des conditions différentes de celles des condensations des autres sulfures métalliques.

J'ai montré (*Bull. de la Soc. chim. de France*, 1895) que, tandis que la condensation des précipités de sulfures métalliques est facilitée par l'élévation de température et la présence de sels étrangers dissous dans les liqueurs à précipiter, elle est, au contraire, retardée par l'alcalinité de ces liqueurs. Il semble donc que, pour obtenir le sulfure vert à la température ordinaire, on doive précipiter le sulfure de manganèse en liqueur neutre et saturée de sels tels que les sels ammoniacaux ou alcalins. Or,

dans ces conditions, on obtient, au contraire, un sulfure rose non verdissant, tandis qu'une liqueur neutre et contenant peu de sels étrangers, additionnée d'ammoniaque, donne un sulfure rose qui, au bout d'un temps plus ou moins long, se transforme spontanément, à la température ordinaire, en sulfure vert.

Cette contradiction apparente avec les faits observés sur d'autres sulfures s'explique facilement.

Le sulfure vert est du sulfure à son degré maximum de condensation ; sa production par la transformation du sulfure rose a lieu avec dégagement de chaleur et déshydratation. On ne peut le transformer inversement en sulfure rose. Quant à ce dernier, il existe sous plusieurs degrés de condensation. La variété la moins condensée tend à se transformer en sulfure vert ; mais elle peut aussi se transformer en un sulfure rose de condensation intermédiaire, qui est stable et ne verdit ni à froid, ni à la température du bain-marie.

On peut comparer les sulfures de manganèse aux oxydes de cuivre précipités par un alcali. L'oxyde bleu, hydraté, se transforme rapidement en oxyde noir anhydre, qui représente le plus haut degré de condensation ; mais j'ai montré qu'on peut, par la congélation du liquide dans lequel s'est formé le précipité, obtenir une variété d'oxyde hydraté, généralement cristallisé, d'un degré de condensation intermédiaire entre celui de l'hydrate gélatineux et celui de l'oxyde noir, et ne se transformant pas, sinon après plusieurs années, en oxyde noir, après fusion de la glace. La variété de sulfure de manganèse rose stable peut être rapprochée de cette dernière.

La variété la moins condensée se transforme en sulfure rose stable d'après les lois ordinaires, et l'on obtient une séparation nette du manganèse, si l'on opère sur une liqueur aussi peu alcaline que possible et contenant une forte proportion de sels étrangers. C'est dans ces conditions qu'on doit se placer, si l'on ne cherche pas à former le sulfure vert (toujours préférable pour les séparations, quel que soit le degré de condensation du sulfure rose). Mais si l'on veut obtenir à froid le sulfure vert, il faut empêcher la variété stable de sulfure rose de se former, en évitant la présence de sels étrangers, c'est-à-dire en chassant la majeure partie de l'acide en excès, dont la neutralisation ultérieure par l'ammoniaque donnerait un sel ammoniacal, et en alcalinisant par l'ammoniaque la liqueur diluée, la quantité d'ammoniaque étant en raison des sels étrangers contenus dans la liqueur. Si l'on ne rendait la liqueur ammoniacale qu'après avoir précipité par le sulphydrate d'ammoniaque, on aurait tou-

jours à froid du sulfure rose stable. Ce n'est qu'en l'absence de sels étrangers et en liqueur neutre étendue que, sans addition préalable d'ammoniaque, on obtient à froid du sulfure verdisable.

En faisant, au contraire, la précipitation de la liqueur à une température voisine de 100°, et en laissant digérer au bain-marie, on obtient toujours du sulfure vert, si l'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur chaude avant de verser le sulfhydrate. Il est à remarquer que, vers 100°, cette addition d'ammoniaque est inutile en l'absence de sels étrangers, ou en présence de très grandes quantités de ces derniers, et que la présence de quantités moyennes de sels étrangers rend, au contraire, possible, en l'absence de l'ammoniaque, la formation de sulfure rose, stable même à 100°. On peut faire, pour la précipitation à 100°, la même remarque que pour la température ordinaire, sur l'ordre dans lequel doit être faite l'addition de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque.

En tenant compte de ces observations, on peut toujours obtenir le sulfure de manganèse, soit à froid, soit à chaud, sous la forme d'un précipité vert, très dense, quelquefois même sous la forme de cristaux vert foncé, presque noirs, brillants, visibles à l'œil nu.

Les résultats précédents ont été vérifiés sur un grand nombre d'essais. Je ne citerai que les suivants, qui montrent la différence des résultats obtenus, suivant qu'on effectue la précipitation à froid ou à chaud, suivant la proportion d'un sel étranger dissous (AzH^4Cl), suivant l'alcalinité et suivant l'ordre dans lequel on verse l'ammoniaque et le sulfhydrate. Ces essais ont été faits avec une solution au dixième de sulfate de manganèse cristallisé.

1° 5 cc. de $MnSO^3$ au $\frac{1}{10}$ + 75 cc. d'eau + 5 cc. de $(AzH^4)^2S$:

A froid (21°), précipité gris après 1 h. 1/2, verdâtre après 2 heures, vert le lendemain ; vers 100°, gris de suite, puis verdâtre, vert après 10 minutes, complètement transformé après 35 minutes.

2° 5 cc. de $MnSO^4$ au $\frac{1}{10}$ + 10 cc. de AzH^4Cl au $\frac{1}{10}$ + 65 cc. d'eau + 5 cc. de $(AzH^4)^2S$:

Le précipité obtenu à froid (19°-22°) ou vers 100° et maintenu à cette température reste rose dans les deux cas.

— Dans le même mélange, si l'on ajoute 10 cc. de AzH^3 avant le sulfhydrate :

A froid (22°), précipité gris après 15 minutes, verdâtre après 20 minutes, vert après 45 minutes, complètement transformé en 4 h. 1/2.

Vers 100°, verdit de suite, complètement transformé en 15 minutes.

— Les 10 cc. d' AzH^3 sont ajoutés après le sulfhydrate :

Le précipité reste rose, qu'il soit formé à froid ou vers 100°.

3^e 5 cc. de MnSO_4 au $\frac{1}{10}$ + 25 cc. de AzH^4Cl au $\frac{1}{10}$ + 5 cc. de $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$:

Le précipité obtenu soit à froid (17^o-22^o), soit vers 100^o, reste rose.

— *Dans le même mélange, si l'on ajoute 10 cc. de AzH^3 avant le sulfhydrate :*

Le précipité obtenu à froid (17^o-22^o) reste rose.

Le précipité obtenu vers 100^o devient immédiatement gris, verdâtre en 5 minutes, vert après 10 minutes, complètement transformé en 30 minutes.

— *Les 10 cc. d' AzH^3 sont ajoutés après le sulfhydrate :*

Le précipité formé vers 100^o reste rose, aussi bien que celui formé à froid.

— *On ajoute AzH^3 avant le sulfhydrate, mais 20 cc. au lieu de 10 cc. :*

Le précipité obtenu à froid (22^o-26^o) devient gris après 3 h. 1/2, verdâtre après 7 heures, transformé le lendemain.

4^o Les deux mélanges suivants contiennent une forte proportion de AzH^3Cl , soit :

5 cc. de MnSO_4 au $\frac{1}{40}$ + 75 cc. de AzH^4Cl au $\frac{1}{40}$ + 5 cc. de $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$

5 cc. de MnSO_4 au $\frac{1}{40}$ + 70 cc. d'eau + 25 gr. de AzH^4Cl crist. (proportion voisine de la saturation à 20^o) :

Le précipité obtenu vers 100^o, même sans addition d' AzH^3 , devient rapidement gris, puis vert et est complètement transformé après 15 minutes.

Dans ces deux mélanges, le précipité formé à froid (24^o) reste rose, même après addition de 10 cc. de AzH^3 avant le sulfhydrate. Si l'on ajoute une quantité double d' AzH^3 dans le premier mélange, le précipité obtenu à froid (26^o) verdit après 3 ou 4 heures.

VÉRIFICATION DES SACCHARIMÈTRES,

Par M. D. SIDERSKY.

Pour vérifier l'échelle graduée d'un saccharimètre à lumière blanche, il ne suffit pas de voir si l'intervalle compris entre le point 0^o et le point 100^o répond bien à la rotation produite par le poids normal de sucre pur dissous dans 100 cc. d'eau distillée, à 20^o, en supposant exacte la division de l'intervalle en 100 parties égales. Certes, l'échelle elle-même est bien divisée et les traits sont exactement distancés ; mais cela ne veut pas dire que les déplacements correspondants des coins du compensateur produisent bien les épaisseurs correspondantes des lames de quartz. Les deux coins de quartz dont est formé le compensateur présentent *quatre surfaces* dont il faut vérifier la *planéité* ; car, si l'une de ces surfaces est concave ou convexe, même très légèrement, la graduation sera forcément inexacte. Les chimistes, et principalement les chimistes de sucrerie, doivent donc

s'assurer, non par des moyens physiques qui leur font généralement défaut, mais par des essais chimiques appropriés, que les quatre surfaces des lames de quartz du compensateur sont toutes planes et que, conséquemment, les épaisseurs variées de la paire de lames, réalisées par les différents déplacements de l'échelle graduée, sont bien proportionnelles aux divisions indiquées.

Pour réaliser cette vérification de la graduation saccharimétrique, il suffirait de préparer et de polariser trois solutions de sucre raffiné, correspondant au poids normal en usage, au demi-poids normal et au quart du poids normal, pour voir si l'on obtient exactement les valeurs 100, 50 et 25 de l'échelle graduée. Nous n'avons pas à insister sur tous les soins à apporter dans les observations saccharimétriques ; ils sont connus de nos collègues. Mais il n'en est pas de même de la préparation des solutions, à laquelle il faut apporter les soins minutieux des essais physiques ; le chimiste d'une fabrique de sucre peut cependant effectuer ces solutions avec les moyens modestes dont il dispose dans son laboratoire : *balance, thermomètre, ballons jaugés, sucre raffiné, eau distillée, etc.*

Il faut d'abord commencer par vérifier les ballons jaugés, lesquels doivent contenir, pour 100cc., les poids suivants d'eau distillée, pesée dans l'air, avec des poids de cuivre :

99gr.808, à 15° ;

99gr.717, à 20° ;

99gr.608, à 25° ;

Pour préparer les solutions sucrées, on prendra du sucre raffiné du commerce, le meilleur qu'on puisse trouver, qu'on réduira en poudre et dans lequel on dosera l'humidité et les cendres ; on prendra, pour les matières organiques, 1,75 fois le poids des cendres ; ces trois éléments (humidité, cendres et matières organiques) seront défalqués de 100 ; le reste représentera le sucre pur. Ce titrage donnera environ 99,85p.100 pour le bon raffiné, et, comme la pesée sera faite au centigramme seulement, un écart de 0,01 à 0,02p.100 n'influencera pas la précision des essais à effectuer.

Rappelons qu'il y a trois poids normaux en usage :

A. — *Poids normal français*, de 16gr.29 ;

B. — *Poids normal international*, de 20gr. ;

C. — *Poids normal allemand*, de 26gr.

à dissoudre dans 100cc. métriques, jaugés à la température de 20°. Ce jaugeage donne des écarts de volume minimes aux températures de 15° ou de 25°, et il n'y a pas lieu de s'en occuper.

Suivant le poids normal du saccharimètre employé, on pèsera trois quantités de sucre raffiné, représentant le poids normal entier, le demi-poids normal et le quart du poids normal, et l'on introduira chaque pesée dans un ballon de 100cc., taré à l'avance et muni d'un bouchon de liège; on dissoudra la pesée avec de l'eau distillée froide, ayant la température ambiante. On placera le ballon sur la balance; on ajoutera de l'eau distillée jusqu'un peu au-dessous du trait de jauge et l'on complètera le poids indiqué dans le tableau suivant, en ajoutant la dernière gouttelette avec le bout d'un papier buvard roulé.

Poids de 100 cc. des solutions sucrées (dans l'air) à		15°.	20°.	25° .
A.)	Solution de 16 gr. 29 de sucre dans 100 cc. d'eau	106gr.21	106gr 08	105gr.95
	1/2 { Solution de 8 gr. 15 de sucre dans 100 cc. d'eau	103gr.06	102gr.97	102gr.84
	1/4 { Solution de 4 gr. 08 de sucre dans 100 cc. d'eau	101gr.52	101gr.42	101gr.29
B.)	Solution de 20 gr. de sucre dans 100 cc. d'eau	107gr.61	107gr.48	107gr.35
	1/2 { Solution de 10 gr. de sucre dans 100 cc. d'eau	103gr.78	103gr.66	103gr.55
	1/4 { Solution de 5 gr. de sucre dans 100 cc. d'eau	101gr.89	101gr.79	101gr.66
C.)	Solution de 25 gr. de sucre dans 100 cc. d'eau	109gr.90	109gr.77	109gr.63
	1/2 { Solution de 13 gr. de sucre dans 100 cc. d'eau	104gr 93	104 gr.80	104gr.68
	1/4 { Solution de 6 gr. 50 de sucre dans 100 cc. d'eau	102gr.43	102gr.34	102gr.21

Il est recommandable de choisir l'une des trois températures indiquées pour procéder à la vérification de la graduation saccharimétrique. Toutefois, dans le cas où il serait impossible d'opérer à l'une des températures pour lesquelles les poids ont été calculés, on ne s'écartera pas beaucoup de la vérité en calculant les poids par interpolation. Soit, par exemple, le poids normal A (16gr.29), à la température de 23°; les 100 cc. du poids normal entier pèseront 106gr.; pour le demi-poids normal, les 100 cc. pèseront 102gr.89, et pour le quart du poids normal, 101gr.35.

Chacune des trois solutions ainsi préparées, exactement complétée de manière à obtenir le poids correspondant indiqué dans le tableau ci-dessus, sera rendue homogène par retournement du ballon bouché, et polarisée à la température ambiante. Si

l'échelle graduée est exacte, les observations donneront les trois points cherchés de l'échelle examinée.

Le saccharimètre étant un instrument de physique de haute précision, il ne faut pas songer à vérifier sa graduation par nos moyens ordinaires : *traits de jauge, pipette et dilution de solutions normales.*

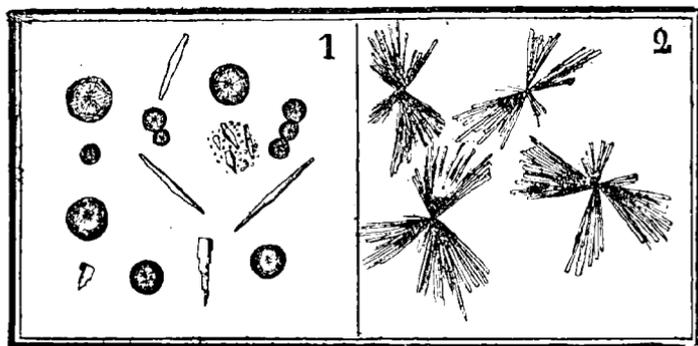
En revanche, il n'y a pas lieu de peser au milligramme, puisque l'échelle saccharimétrique comporte mille divisions et que la division la plus petite atteint déjà 16 milligrammes.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Emploi des sels de mercure pour caractériser la présence de l'acide sulfureux dans une atmosphère.

— M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1914). — M. Denigès a constaté que les sels de mercure permettent de déceler la présence de minimes proportions d'anhydride sulfureux dans une atmosphère. Le sulfate mercurique, l'acétate mercurique et le nitrate mercurieux sont les sels qui donnent les meilleurs résultats.

Sulfate mercurique. — Le sulfate mercurique dont se sert M. Denigès est obtenu en dissolvant 5 gr. d'oxyde mercurique dans un mélange de 20 cc. de SO_2H^2 pur ($D=1,84$) et de 100 cc. d'eau. Pour rechercher l'acide sulfureux, on plonge dans le



réactif ci-dessus l'extrémité d'un mince agitateur de verre, et l'on porte cette extrémité dans l'atmosphère à examiner ; s'il y a de l'acide sulfureux, il se produit, sur la boule de l'agitateur, un enduit blanc, cristallisé, qui, examiné au microscope, présente l'aspect de la figure 2, avec, parfois, des cristallites en feuilles de fougère rappelant certaines formes de phosphate ammoniaco-magnésien.

Acétate mercurique. — Le réactif à l'acétate mercurique est préparé en dissolvant 5 gr. d'acétate mercurique dans un mélange de 100 cc. d'eau et 1 cc. d'acide acétique cristallisable. On opère comme avec le sulfate mercurique. Au microscope, on constate que l'enduit qui se forme sur l'agitateur se compose de sphéro-cristaux, généralement rayonnés, qui n'atteignent leur entier développement que cinq minutes au moins après le début de leur production. Lorsque le réactif a séjourné pendant un certain temps dans le gaz sulfureux, l'aspect de la préparation se modifie, les granulations sont plus ténues et parsemées de cristaux losangiques très allongés. La figure 1 donne un aperçu de ces diverses formes.

Azotate mercureux. — Pour préparer le réactif, on dissout 5 gr. de nitrate mercurique cristallisé dans un mélange de 5 cc. d' AzO^3II ($D = 1,39$) et 50 cc. d'eau.

On procède, pour caractériser l'acide sulfureux, de la même manière qu'avec le sulfate ou l'acétate mercurique, mais l'enduit qui se forme dans ce cas est brunâtre, car il est formé de mercure réduit et de sulfate mercureux; ce dernier ne cristallisant qu'exceptionnellement, il n'y a aucun avantage à recourir à un examen microscopique.

Pour se faire aisément la main avec ces trois réactifs, on peut faire des essais en créant artificiellement une atmosphère de gaz sulfureux dans un tube contenant un peu de bisulfite de soude, qu'on additionne d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique dilué.

Recherche de l'acide salicylique dans les conserves d'œufs. — M. J. FROIDEVAUX (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1914). — On trouve dans le commerce des œufs conservés soit à l'état liquide, soit à l'état pulvérulent, qui proviennent d'Orient et qui sont additionnés d'antiseptiques; cette addition ne présenterait aucun inconvénient si les œufs étaient réservés à la mégisserie, mais certains industriels peu scrupuleux en proposent l'emploi pour la pâtisserie et la biscuiterie.

Parmi les antiseptiques dont on fait usage, se trouvent le chlorure de sodium, l'acide borique, les borates et le fluorure de sodium, dont la présence est facile à caractériser, mais il n'en est pas de même pour l'acide salicylique, à cause de la composition des œufs. M. Froidevaux s'est efforcé d'établir une méthode permettant de déceler cet antiseptique.

Si l'on applique aux œufs la méthode habituelle d'extraction de l'acide salicylique, on constate qu'elle est impraticable; en effet, en additionnant d'un acide minéral les œufs délayés dans une assez grande quantité d'eau, afin de mettre l'acide salicylique en liberté, on obtient un magma qui ne peut pas filtrer; on ne peut

songer à épuiser le mélange par l'éther ; en admettant qu'on parvienne à détruire les émulsions qui se formeraient, les matières grasses de l'œuf, les lipochromes, la lécithine, le protagon se dissoudraient et contribueraient à masquer toute réaction ultérieure ; il est donc indispensable d'éliminer ces divers éléments.

A cet effet, M. Froidevaux prend 25 gr. de poudre d'œufs ou 30 gr. d'œufs liquides, qu'il introduit dans une capsule de porcelaine de 500 cc. ; on délaie avec 250 cc. d'eau distillée à l'aide d'une baguette de verre ; on ajoute 125 cc. d'une solution de soude (lessive de soude 25 cc. et eau 100 cc.) ; on chauffe au bain-marie pendant 45 minutes environ, en agitant de temps en temps ; après refroidissement, on constate que la plus grande partie des albumines, sous l'influence de la soude, s'est transformée en une masse gélatineuse assez consistante, constituée par des alcali-albumines ; à la partie supérieure, se trouve un gâteau solide, résultant de la saponification des graisses neutres et de la lécithine ; on brise ce gâteau ; on le lave à l'eau froide, et l'on ajoute l'eau de lavage à la matière gélifiée préalablement divisée le mieux possible à l'aide d'une baguette de verre ; si le liquide de lavage est insuffisant pour obtenir un mélange assez fluide, on ajoute un peu d'eau ; on agite ; on laisse en contact pendant 10 minutes ; on agite de nouveau ; on filtre ; on laisse égoutter pendant 2 heures ; on place le résidu égoutté dans une capsule ; on le délaie avec un peu d'eau ; après 5 ou 6 minutes de contact, on filtre, et ce nouveau filtratum est réuni au précédent.

Ces liquides filtrés contiennent encore une forte proportion de matières protéiques, qu'on précipite par le phosphotungstate de sodium en milieu acide ; on acidifie franchement par l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute 20 cc. de solution de phosphotungstate de sodium (20 gr. de ce sel, 10 gr. d'acide phosphorique de densité 1,43 et 100 gr. d'eau distillée ; on fait bouillir pendant 20 minutes, en remplaçant l'eau évaporée ; on acidule par l'acide chlorhydrique, et l'on filtre) ; la réaction est assez lente ; en opérant le soir, on procède le lendemain à la filtration (à la rigueur, on peut, en cas d'urgence, filtrer au bout d'une demi-heure). La liqueur limpide est agitée avec de l'éther ; on procède à 2 ou 3 épaissements successifs ; on réunit les solutions éthérées, et on les évapore à l'air libre.

Cette méthode d'extraction permet de retrouver dans les conserves d'œufs de très faibles quantités d'acide salicylique (0gr.0023 pour 100 gr. de produit).

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation et dosage de l'acide tungstique par le nitron. — MM. A. GUTBIER et G. L. WEISE (*Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 691). — L'acide tungstique pesé est humecté avec de l'eau, puis dissous, avec l'aide de la chaleur, dans la plus petite quantité possible de solution de soude caustique concentrée.

Le liquide limpide est dilué à 150 cc. avec de l'eau bouillante, rendu acide par l'acide acétique, précipité, en agitant vigoureusement, par un petit excès de *nitron* (diphénylanilindihydrotriazol) en solution acétique, puis refroidissant immédiatement. Le précipité est lavé avec une solution d'acétate de *nitron* à 0,4 p.100, calciné à 800° et pesé sous forme d'anhydride tungstique Tu^2O^3 .

P. T.

Dosage du chlore dans les eaux naturelles. — L.-W. WINKLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 359). — L'auteur a montré précédemment que, dans le dosage du chlore par la méthode Mohr dans les eaux qui en contiennent très peu, il est nécessaire d'appliquer une constante de correction pour avoir des résultats satisfaisants. Tillmanns et Heublein ont confirmé cette nécessité, mais ont proposé d'augmenter la proportion d'indicateur (1cc. de solution à 10 p.100 de chromate de potassium pour 100 cc. d'eau), ce qui permet d'opérer sans avoir à corriger. L'auteur a vérifié cette proposition, et il indique finalement le mode opératoire suivant :

On mesure 2 fois 100 cc. de l'eau à essayer, et l'on ajoute à chaque prise 1 cc. de solution de chromate de potassium à 10 p.100. Dans l'une, on verse de la liqueur de nitrate d'argent (1cc. = 1 milligr. de Cl) jusqu'à ce que le liquide devienne rougeâtre ; on fait disparaître cette teinte par une goutte de solution diluée de chlorure de sodium. Le liquide jaune-verdâtre sert de terme de comparaison. Le dosage exact se fait sur l'autre prise d'essai. On y verse goutte à goutte de la solution de nitrate d'argent jusqu'à ce que, comparativement au type, apparaisse une teinte à peine rougeâtre persistant pendant 5 minutes. Les dosages ont plus de précision lorsqu'on opère à la lumière artificielle et dans des béchers Philipps. On fait subir à la lecture la correction indiquée dans le tableau ci-dessous :

Solution employée	Correction	Solution employée	Correction
—	—	—	—
	cc.		cc.
0,2	— 0,13	0,5	— 0,15
0,3	— 0,13	0,6	— 0,15
0,4	— 0,14	0,7	— 0,15

0,8	— 0,16	4,0	— 0,18
0,9	— 0,16	5,0	— 0,19
1,0	— 0,16	10,0	— 0,20
2,0	— 0,17	15,0	— 0,21
3,0	— 0,18	20,0	— 0,22

E. S.

Recherche et dosage du manganèse dans l'eau. — MM. TILLMANS et H. MILDNER (*Jour. Gasbeleucht.* 1914, p. 496, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 709). — Le manganèse dans l'eau, en l'absence de sels de fer et d'autres composés oxydants, peut être décelé en rendant l'eau alcaline, agitant dans un vase contenant de l'air, acidifiant par SO_4H^2 et ajoutant de l'iodure de potassium et de l'amidon. Il se forme alors une coloration bleue.

Les sels de fer peuvent être enlevés au préalable par l'oxyde de zinc, ou bien on peut ajouter du phosphate de sodium pour empêcher leur action sur l'iodure de potassium.

De très petites quantités de manganèse (moins de 0 milligr.05 par litre) peuvent être décelées en agitant l'eau avec du periodate de potassium, acidifiant avec de l'acide acétique cristallisable et ajoutant une solution de tétraméthyl-diaminodiphénylméthane. En présence du manganèse, il y a coloration bleue. Un excès de periodate ne gêne pas la réaction, mais les sels de fer en grande quantité doivent être enlevés.

Pour doser le manganèse, les auteurs recommandent la modification suivante du procédé Marshall : 10 cc. d'eau sont traités par 0 cc.5 de SO_4H^2 dilué (1 : 3), 3 à 10 gouttes de solution de nitrate d'argent à 5 p.100 et 0 gr.5 de persulfate de potassium ; on chauffe pendant 20 minutes au bain-marie bouillant ; après refroidissement, la coloration du permanganate obtenue est comparée avec celle fournie par une solution alcaline de phénolphtaléine, préparée en dissolvant 50 milligr. de phénolphtaléine pure dans 100 cc. d'alcool absolu et diluant à 100 fois son volume avec l'alcool à 50°.

1 cc. de cette solution, diluée avec 10 cc. d'eau additionnée de 4 gouttes de soude caustique N/4, donne une coloration équivalente à celle obtenue avec une teneur de 1 milligr. de manganèse par litre d'eau.

Avec moins de 0 milligr. 5 par litre, le manganèse peut être déterminé au moyen de la réaction colorée du tétraméthyl-diamino-phénylméthane, tandis que, pour des quantités supérieures, on peut estimer le permanganate formé à l'aide de l'iodure de potassium, en titrant l'iode libéré par une solution d'hyposulfite de sodium, ou en convertissant le permanganate en bioxyde de manganèse et déterminant ce dernier iodométriquement après addition de phosphate de sodium, pour éviter l'influence nuisible des sels ferriques.

P. T.

Détermination de la caféine dans le café. — MM. G. FENDLER et W. STÜBER (*Zeit. Unter. Nahr. und Genuss.*, 1914, p. 9, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 802). — La méthode de Lendrich et Nottbohm, ainsi que celle de Katz, quoique exactes, sont délicates, et celle de Keller est inexacte. La méthode suivante donne des résultats absolument exacts.

10 gr. de café, finement pulvérisé (tamisé au tamis de 1 millim.), sont agités pendant 30 minutes avec 10 gr. d'AzH³ à 10 p. 100 et 200 gr. de chloroforme. Le mélange est ensuite versé sur un grand-filtre ; 150 gr. du filtratum sont évaporés dans un vase à large ouverture, au bain-marie ; le résidu est chauffé pendant 10 minutes avec 80 cc. d'eau, refroidi, puis additionné de 20 cc. d'une solution de permanganate de potassium à 1 p. 100 ; au bout de 30 minutes, le mélange est additionné d'un léger excès d'eau oxygénée (100 cc. d'eau oxygénée à 3 p. 100 contenant 1 cc. d'acide acétique cristallisable), puis chauffé au bain-marie en ajoutant de petites quantités d'eau oxygénée jusqu'à disparition de la coloration rose ; après refroidissement, le mélange est filtré ; on lave à l'eau froide, et le filtratum (environ 200 cc.) est épuisé quatre fois successives à l'aide du chloroforme, en employant 50 cc., 25, 25 et 25 cc. L'extrait total est évaporé, séché pendant 30 minutes à 100° et pesé. P. T.

Sur la méthode Winkler pour le dosage de l'oxygène dans l'eau en présence des nitrites. — MM. F. E. HALE et TH. W. MELIA (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 332, d'après *J. Ind. Eng. Chem.*, 1914, p. 976). — Cette méthode est très rapide, facile à exécuter, et donne, comme l'ont démontré les essais des auteurs, des résultats exacts. La teneur ordinaire en nitrites des eaux fluviales n'exerce aucune influence sensible sur cette exactitude. Si les quantités sont assez considérables, on obtient encore des résultats satisfaisants par l'emploi d'une solution d'acétate de potassium ou d'acétate de sodium cristallisé.

E. S.

Essai du stéarate de zinc. — M. HANS GESELL (*Amer. Jour. of Pharmacy*, 1914, p. 120). — L'auteur recommande le procédé suivant pour l'analyse de ce composé et la recherche de sa pureté.

Prendre 1 gr. de stéarate de zinc, le traiter à chaud par 10 cc. d'eau distillée additionnée de 1 cc. d'HCl. L'acide stéarique et l'acide oléique sont mis en liberté et viennent surnager sous forme d'une couche huileuse ; on laisse refroidir, et la couche des acides gras susnommés se solidifie ; le liquide acide est éliminé, et le gâteau d'acides est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau ;

on le laisse sécher, puis on en détermine le point de fusion. L'acide stéarique pur fond à 69°, mais l'acide qu'on trouve généralement dans le commerce contient souvent de l'acide palmitique, et son point de fusion est de 55-56°. De ce fait, les acides gras extraits comme il a été dit ci-dessus ne doivent pas fondre au-dessous de 55° ; un point de fusion plus bas indiquerait la présence de l'acide oléique.

Le résidu obtenu par incinération du stéarate de zinc, qui doit être de l'oxyde de zinc, est d'environ 13p.100. Il est certain que l'oxyde de zinc libre qui se trouverait dans une semblable préparation n'aurait aucune influence fâcheuse, mais il est nécessaire cependant de déterminer si l'on est bien en présence d'oxyde de zinc. Le meilleur essai recommandé par l'auteur est le suivant :

On prend 5gr. de stéarate de zinc, qu'on traite par 10 cc. d'HCl N/2; on chauffe légèrement jusqu'à ce que tout le stéarate soit décomposé ; puis, en présence de teinture d'orangé, on titre avec la soude N/2 l'excès d'HCl; le nombre de cc. de soude employés, diminués des 10 cc. d'HCl pris au début, donne le nombre de cc. d'HCl combiné avec l'oxyde de zinc ; en multipliant ce nombre par le facteur spécial à ZnO et divisant le poids obtenu par celui de stéarate employé, on obtient la proportion de ZnO contenu dans le composé.

L'acide stéarique qui a été mis en liberté peut être déterminé ici par simple séparation des deux liquides chauds ; on élimine la portion aqueuse, et, au moyen de la phénolphthaléine, on titre l'acide stéarique avec la soude N/2.

L'auteur, par sa méthode, a obtenu les résultats suivants sur divers produits commerciaux :

Point de fusion	Résidu après incinération	Zinc trouvé
49-50°	49,3 p.100	45,1 p.100
53-56°	43,6 —	40,8 —
55-56°	43,8 —	40,9 —
54-55°	44,6 —	41,2 —
55-56°	48,7 —	44,8 —

H. C.

Nouvelle méthode de destruction des matières organiques dans l'urine par l'eau oxygénée. — M. C. E. CARLSON (*Svensk farmaceutisk Tidskrift*, 1914, p. 65). — Pour rechercher dans l'urine l'arsenic, le mercure, etc., il est indispensable de commencer par détruire les matières organiques. On emploie généralement, dans ce but, par voie humide

le permanganate de potassium, AzO^3H fumant, le chlorate de potassium et AzO^3H ou, par voie sèche, la fusion avec le nitrate de potassium ou de sodium.

Ayant eu à rechercher l'arsenic dans une urine, et pour éviter l'emploi de l'acide nitrique et des autres réactifs habituels, qui peuvent contenir de l'arsenic, l'auteur imagine d'employer l'eau oxygénée à 15p.100 exempte d'arsenic.

Mode opératoire. — On évapore au bain-marie un mélange de 500 gr. d'urine et de 500 gr. d'eau oxygénée à 15p.100. Le mélange se décolore au bout de quelques heures; le résidu sec se présente sous la forme d'un sel incolore et pur; le résidu est transvasé dans une fiole d'Erlenmeyer assez grande pour éviter les pertes par projection; on le couvre d'eau oxygénée, et l'on chauffe sur une plaque d'amiante, en ayant soin d'ajouter de temps en temps de l'eau oxygénée par portions de 25 gr. jusqu'à destruction complète. Pour activer la combustion, on évapore à siccité, et l'on chauffe fortement le résidu sur la plaque d'amiante; si une partie de la masse se colore encore en brun, on ajoute de nouveau de l'eau oxygénée, et l'on répète cette opération jusqu'à destruction complète de la matière organique et jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale devienne à peine perceptible. Le résidu, d'un blanc pur, contient encore des sels d'ammonium, qu'on élimine en le chauffant au bain de sable à 300°. Le résidu final est d'une blancheur de neige, exempt de toute trace de matière organique et donne, avec l'acide sulfurique dilué, une solution incolore presque limpide.

A. B.

Dosage du mercure dans l'urine par voie électrolytique. — M. H. PALME (*Zeits. f. physiologische Chemie*, 1914, p. 343). — On ajoute à l'urine un peu de sulfate de cuivre, et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré. Le mélange de sulfures de cuivre et de mercure, préalablement lavé, est dissous dans l'acide sulfurique dilué en ajoutant du brome ou de l'eau bromée. Après avoir chassé l'excès de brome ou d'eau bromée, on précipite le cuivre et le mercure sur une cathode de platine, et l'on pèse; on chasse ensuite le mercure en chauffant dans un courant d'acide carbonique. La différence de poids donne la quantité de mercure.

A. B.

Recherche du cobalt et du manganèse dans les vernis. — MM. G. MALATESTA et E. DI NOLA (*Boll. Chim. Farm.*, 1914, p. 53, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 798). — Les sels de cobalt sont employés maintenant comme siccatifs, et leur présence dans les vernis peut être décelée en essayant une solution du vernis dans un dissolvant

organique avec le réactif à l'acide sulfonique 3-diaminoanthraquinone 1-2, lequel donne immédiatement, en présence du cobalt, une coloration vert foncé, se séparant aussitôt en une couche bleue foncée à la partie inférieure et jaune à la partie supérieure.

Si le vernis ou sa solution dans un dissolvant organique est agité avec une solution acétique de nitroso- β -naphthol, il se produit une coloration rouge et un précipité rouge de sel cobaltique.

Le cobalt peut aussi être décelé par la coloration bleue caractéristique produite avec une solution concentrée de sulfocyanure d'ammonium. Le manganèse se constate en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution du vernis dans l'éther ; il se forme un précipité brun d'oxyde de manganèse.

P. T.

Recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine. — M. A. A. VON MASLOW (*Zeitsch. f. physiologische Chemie*, 1913, p. 297). — Nakajama a montré que, si l'on ajoute à 10 ou 12 cc. d'urine filtrée, une solution au dixième de chlorure de baryum et si, après avoir centrifugé le précipité, on le délaie avec 6 à 8 cc. d'un réactif composé de 198 cc. d'alcool, 2 cc. d' AzO^2 (D 1,2) et 0 cc.80 d'une solution saturée de perchlorure de fer, on obtient à chaud un précipité de couleur verte. L'auteur modifie ce réactif en n'employant que de l'acide nitrique, auquel il ajoute 4 à 5 gouttes d'eau oxygénée. On obtient ainsi la même coloration verte.

A. B.

Recherche de petites quantités d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique. — M. E. SCHMIDT (*Arch. Pharm.*, 1914, p. 161, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 748). — Quelques milligr. de phosphate de codéine sont dissous dans 10 cc. de SO^4H^2 , lequel donne d'abord une coloration verte, qui se change en coloration bleu-vert foncé, en 15 minutes, en présence d'acide sélénieux. Cette coloration peut encore s'observer avec 1 partie d'acide sélénieux dans 1.000.000 de parties de SO^4H^2 .

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Gli Inchiostri da Scrivere (*Les Encres à écrire*), par M. le Dr GUARESCHI, du laboratoire des Douanes. 1 vol. de 162 pages (Ulrico Hoepli, éditeur, Milan, 1914). — Ce petit volume fait partie de la fameuse collection Hoepli, laquelle, en janvier 1914, comptait 4.300

manuels, formant une encyclopédie de lettres, de sciences et d'art, présentée très élégamment.

L'ouvrage de M. R. Guareschi forme un petit manuel, dans lequel les encres sont spécialement étudiées au point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques.

Après un historique de la fabrication des encres, l'auteur énumère les diverses sortes d'encres et leurs propriétés; il étudie les matières premières employées : substances tannantes (noix de galle, mirobolan, etc.), sulfate de fer, acétate de fer, sel de chrome.

Les chapitres IV et V sont consacrés à la chimie du tannin et à la chimie des encres à base de fer et de tannin. Viennent ensuite l'étude des encres à base de tannin, à l'alizarine, au campêche, aux couleurs d'aniline et autres couleurs et enfin les encres diverses.

Le chapitre XI indique les moyens de reconnaître les faux et falsifications en écritures.

Le chapitre XII donne un long résumé de l'analyse des encres.

Par cette courte et rapide analyse, on voit que l'auteur, dans un cadre restreint, a exposé clairement toute la chimie des encres, rendant ainsi un service signalé aux industriels et aux chimistes qui prendront comme guide ce petit ouvrage.

P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Tarif pour les analyses toxicologiques, par M. KOHN-ABREST, chef du laboratoire de toxicologie à la Préfecture de Police. — Les analyses toxicologiques nécessitent un outillage spécial pour la connaissance duquel on consultera avec fruit le *Traité classique d'Ogier (Chimie toxicologique, Doin, éditeur)*. Ces analyses demandent, en général, beaucoup de temps et sont très souvent fort délicates et peu attrayantes. Leur prix est donc forcément plus élevé que celui de la plupart des autres analyses.

Le tarif qui suit a été établi en tenant compte de ces conditions particulières. Quoi qu'il en semble à première vue, ce tarif est, en réalité, très modique, eu égard aux difficultés et à la longueur de la tâche qui incombe généralement au chimiste toxicologique dont, en outre, la profession, surtout lorsqu'il s'agit d'analyses d'organes en putréfaction, n'est pas sans présenter quelques dangers.

I. — Recherche de l'oxyde de carbone, analyses de gaz, etc.

Par échantillon

Recherche et dosage de l'oxyde de carbone dans le sang	50 fr.
Recherche avec détermination du coefficient dit d'intoxication	70 »
Examen spectroscopique du sang	15 »
Analyse des gaz du sang	75 »
Recherche et dosage de l'oxyde de carbone dans l'air.	50 »

Analyse d'air (CO ² , CO, O et azote par différence)	100 »
Analyse de gaz (gaz rares exceptés)	50 à 100 »
Recherche de l'hélium, des gaz rares, etc.	500 »
Etude d'un appareil de chauffage (composition des gaz dégagés sous différents régimes, valeur hygiénique, etc.)	500 »

II. — Recherche des poisons volatils.

Recherche du phosphore dans une substance quelconque autre que les viscères	50 fr.
Recherche dans les viscères	100 »
Recherche et dosage du <i>chloral</i> , du <i>chloroforme</i> , de l' <i>alcool</i> , de l' <i>éther</i> , de l' <i>acide cyanhydrique</i> , etc., dans des substances quelconques autres que les viscères	50 »
Recherche dans les viscères	100 »
Recherche et dosage de l' <i>aniline</i> , de la <i>nitrobenzine</i> , de la <i>benzine</i> , des <i>phénols</i> ou de leurs <i>dérivés</i> , etc., dans des substances quelconques autres que les viscères	50 »
Recherche dans les viscères	100 »
Recherche des <i>essences toxiques</i> dans des substances quelconques	100 »
Recherche dans les viscères	150 »
Analyse qualitative et quantitative d'un mélange de <i>dérivés phénoliques</i>	Selon l'espèce

III. — Recherche des poisons minéraux.

Recherche et dosage de l' <i>arsenic</i> , de l' <i>antimoine</i> , du <i>mercure</i> , du <i>plomb</i> , du <i>cuivre</i> , etc., dans une substance quelconque	50 »
Recherche dans les viscères	100 »
Etude de la localisation du poison d'origine minérale.	300 »

IV. — Recherche des alcaloïdes et des glucosides.

Recherche et, si possible, dosage des <i>alcaloïdes</i> et des <i>glucosides</i> dans les aliments <i>frais</i> , dans les liquides, dans les potions, etc.	50 fr.
Recherche dans des produits plus ou moins putréfiés, dans les viscères, dans l'urine, etc.	100 »
(Ces recherches comprennent les expérimentations physiologiques).	
Recherche dans les viscères	150 »
Etude de la localisation du poison végétal	300 »

V. — Analyses toxicologiques dites complètes.

Analyse des viscères d'animaux	100 à 250 fr.
Analyse des viscères humains.	175 à 225 »
Etude de la localisation du poison trouvé	300 à 350 »

Analyse toxicologique d'un produit ou d'une substance quelconque.	50 à	400 »
---	------	-------

VI. — Taches et scellés.

	<i>Par objet examiné</i>	
Taches de sang	50 fr.	
— avec caractérisation du sang humain.	400 »	
— avec caractérisation du sang d'un animal spécifié	400 »	
Autres taches (sperme, méconium, examens bactériologiques, etc.).	50 »	
Examen d'un scellé ne rentrant dans aucune des catégories précédentes, histologie, etc.	50 »	

VII. — Travaux divers se rattachant à la toxicologie.

	<i>Par échantillon</i>	
<i>Eaux minérales.</i>	Selon l'espèce	
<i>Analyse des peintures.</i>	40 fr.	
<i>Examen bactériologique de conserves et d'aliments divers.</i>	50 à	400 fr.
<i>Analyses bactériologiques.</i>	Selon l'espèce	
<i>Opérations diverses :</i>		
<i>Prises d'échantillons ;</i>		
<i>Assistance aux autopsies ;</i>		
<i>Prélèvements d'air dans les puits ;</i>		
<i>Dans des galeries de mines ;</i>		
<i>Dans les usines ;</i>		
<i>De gaz de moteurs.</i>		
<i>Enquêtes sur des causes d'incendie ;</i>		
— — d'explosions ;		
— — d'asphyxie ;		
— — d'émanations insalubres ;		
<i>Prélèvements d'eaux résiduaires.</i>		

} Selon l'espèce

VIII. — Travaux photographiques.

	<i>Un cliché</i>	<i>Une épreuve</i>
Photographie de scellés ou reproductions 21 × 27.	1,25	1,50
Microphotographie	5 »	1 »
Photographie de spectres	50 »	5 »
Positifs sur verre		1,50
Agrandissements		(suivant la taille)

Observations.

Les prélèvements, lorsqu'ils ont été opérés par les soins du laboratoire, sont payés en plus du prix de l'analyse. Pour les déplacements

effectués, le tarif est de 20 centimes par kilomètre effectif parcouru en chemin de fer tant à l'aller qu'au retour, tous deux pris séparément, et de 10 francs pour frais de séjour ne dépassant pas douze heures. En cas de séjour dépassant douze heures, il est dû une indemnité de 25 francs par 24 heures effectives de séjour.

Pour les prélèvements à effectuer dans la ville même où se trouve le laboratoire ou dans ses environs immédiats (dans un rayon de 30 kilomètres), il est dû une indemnité fixe de 25 francs pour la journée de prélèvement. Ces frais sont à multiplier par le nombre de personnes qu'il a été nécessaire de mobiliser.

Lorsqu'il sera nécessaire d'effectuer des transports par d'autres moyens que le chemin de fer, des conventions particulières devront être établies.

Ce tarif ne vise que des opérations faites en France.

S'il s'agissait des colonies françaises, il y aurait lieu de prévoir une augmentation des prix. Ces derniers seraient, pour certaines des opérations (analyse des viscères), le double des prix portés sur le tarif ci-dessus. Pour d'autres opérations, la majoration serait à régler par un examen attentif des conditions où se trouveraient les chimistes coloniaux, les pharmaciens des troupes coloniales, de la marine, etc.

Conférences du Conservatoire des arts et métiers.

— Les lundis et jeudis, à 5 h. 1/2 du soir, auront lieu, au Conservatoire national des arts et métiers, des conférences qui seront faites aux dates ci-dessous indiquées par les professeurs dont nous donnons les noms :

Lundi 30 novembre 1914. — *La Chimie du feu et des explosifs*, par M. Job, professeur de chimie générale.

Jeudi 3 décembre. — *La conception allemande de l'humanité*, par M. L. Mabileau, professeur d'assurance et de prévoyance sociales.

Lundi 7 décembre. — *La conception de la richesse nationale et de son développement en France, en Angleterre et en Allemagne*, par M. Auguste Deschamps, professeur d'économie politique.

Jeudi 10 décembre. — *Du rôle de la physique à la guerre*, par M. Violle, membre de l'Institut, professeur de physique appliquée aux arts.

Lundi 14 décembre. — *L'organisation du crédit en Allemagne et en France. — I. L'organisation du crédit en Allemagne*, par M. André Liesse, membre de l'Institut, professeur d'économie industrielle et statistique.

Jeudi 17 décembre. — *Notions sur le canon de 75*, par M. Th. Schloesing fils, membre de l'Institut, ingénieur, professeur de chimie agricole.

Lundi 21 décembre. — *Le droit de la guerre autrefois et aujourd'hui*, par M. Aiglave, professeur de droit commercial.

Lundi 4 janvier 1915. — *Les industries chimiques en France et en Allemagne. Aperçu général sur les causes de leur développement comparatif*, par M. Fleurent, professeur de chimie industrielle.

Jeudi 7 janvier. — *La conception de la richesse nationale et de*

son développement en France, en Angleterre et en Allemagne (suite), par M. Auguste Deschamps, professeur d'économie politique.

Lundi 11 janvier. — *L'hygiène sociale d'une grande ville en temps de guerre*, par M. L. Mabillean, professeur d'assurance et de prévoyance sociales.

Jeudi 14 janvier. — *L'organisation du crédit en Allemagne et en France. — II. Caractère des opérations des banques allemandes*, par M. André Liesse, membre de l'Institut, professeur d'économie industrielle.

Lundi 18 janvier. — *La stérilisation de l'eau*, par M. Job, professeur de chimie générale.

Jeudi 21 janvier. — *Comment on paie pendant la guerre*, par M. Alglave, professeur de droit commercial.

Lundi 25 janvier. — *Quels services peuvent rendre les organisations mutualistes en temps de guerre*, par M. L. Mabillean, professeur d'assurance et de prévoyance sociales.

Jeudi 28 janvier. — *La conception de la richesse nationale et de son développement en France, en Angleterre et en Allemagne* (suite), par M. Auguste Deschamps, professeur d'économie politique.

Lundi 1^{er} février. — *Les industries chimiques en France et en Allemagne. Aperçu général sur les causes de leur développement comparatif* (suite), par M. Fleurent, professeur de chimie industrielle.

Jeudi 4 février. — *L'organisation du crédit en Allemagne et en France III. Les dépenses militaires et sociales de l'Allemagne*, par M. André Liesse, membre de l'Institut, professeur d'économie industrielle et de statistique.

Lundi 8 février. — *L'assurance sur la vie et le risque de guerre*, par M. Mabillean, professeur d'assurance et de prévoyance sociales.

Jeudi 11 février. — *De l'avenir de nos industries physiques après la guerre*, par M. Violle, membre de l'Institut, professeur de physique appliquée aux arts.

Lundi 15 février. — *La vie économique en France pendant la guerre*, par M. Beauregard, membre de l'Institut, professeur d'économie sociale.

Jeudi 18 février. — *L'organisation du crédit en Allemagne et en France. IV. Les caisses de prêts : leur but, leur fonctionnement*, par M. André Liesse, membre de l'Institut, professeur d'économie industrielle.

Lundi 22 février. — *La chimie des aliments*, par M. Job, professeur de chimie générale.

Jeudi 25 février. — *La conception de la richesse nationale et de son développement en France, en Angleterre et en Allemagne* (fin), par M. Auguste Deschamps, professeur d'économie politique.

Lundi 1^{er} mars. — *L'aide sociale : Méthode allemande et méthode française*, par M. Mabillean, professeur d'assurance et de prévoyance sociales.

Jeudi 4 mars. — *L'organisation du crédit en Allemagne et en France. L'organisation du crédit en France*, par M. André Liesse, membre de l'Institut, professeur d'économie industrielle.

Lundi 8 mars. — *Les industries chimiques en France et en Allemagne. Aperçu général sur les causes de leur développement comparatif* (fin), par M. Fleurent, professeur de chimie industrielle.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

CHIMISTE licencié ès sciences, ayant déjà travaillé dans laboratoire d'analyses, cherche emploi dans industrie ou laboratoire. Ecrire à M. DEMOND, 34, rue de l'Hôpital, Avignon.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Les variations du gluten.

Par MM. MARCHADIER et GOUJON,
directeur et chimiste du laboratoire municipal agréé du Mans.

Le *gluten* est la partie de la matière azotée des grains de blé qui, au contact de l'eau, se coagule en une masse élastique, comme se coagule la caséine du lait au contact de la présure, et de même que se coagule la fibrine du sang en dehors des vaisseaux.

De toutes les farines usuelles, seule la farine de froment donne ce composé. Les autres farines (avoine, maïs, riz, orge, seigle, sarrasin), bien que contenant des doses de matières azotées sensiblement égales, ne s'agglutinent en aucune façon lorsqu'on les malaxe sous un filet d'eau.

Ce manque de *gluten* dans les farines autres que celles de blé fut longtemps et faussement attribué à l'absence, dans ces mêmes farines, du colloïde appelé *gliadine*.

Ce corps, qui se rencontre dans le blé en proportion élevée, voisine de 65 p. 100 des matières azotées totales, ne se retrouve, en effet, dans les autres céréales qu'en petite quantité, et, dans certaines, il n'existe même qu'à l'état de traces.

Mais ce fait n'est pas suffisant pour justifier à lui seul cette assertion qui ferait de l'absence de *gliadine* l'unique raison de la non-existence du *gluten*.

Il nous paraît plus conforme à la vérité de dire que, si l'on ne peut extraire du *gluten* des farines de céréales autres que celle du blé, ce n'est pas parce que ces céréales ne renferment pas de *gliadine*, mais c'est tout simplement parce qu'elles ne contiennent pas de *gluten*.

En somme, l'existence du *gluten* peut être considérée comme caractérisant la farine du blé au même titre que la présence d'une huile essentielle caractérise une espèce végétale donnée.

Ce *gluten*, qu'on peut isoler facilement, serait formé en majeure partie de deux substances appelées l'une *gliadine*, l'autre *gluténine*, toutes deux solubles dans les acides et les alcalis (solutions d'où l'on peut, du reste, les précipiter facilement par neutralisation), toutes deux donnant, avec HCl concentré et SO⁴H² dilué, une coloration violette analogue à celle que prennent les solutions d'iode dans le sulfure de carbone.

FÉVRIER 1915.

Cette communauté de caractères démontre l'étroite parenté de ces deux corps. Au point de vue chimique, la *gliadine* est, en effet, l'hydrate désoxydé de la *gluténine*, et cette dernière un anhydride oxydé de la *gliadine*. C'est ce qui explique la facilité avec laquelle la *gluténine* et la *gliadine* peuvent se transformer, soit partiellement, soit même totalement l'une dans l'autre. Nous verrons plus loin la grande importance de ces transformations.

Il existe cependant un moyen de différencier ces deux corps si voisins. Osborne, Guest, Hoagland, Schleimer, ont, en effet, successivement montré que l'alcool à 50° dissout la *gliadine* en laissant la *gluténine* intacte, et c'est là ce qui a permis de constater que ces deux composants du *gluten* se retrouvent dans les farines de blé dans un rapport sensiblement constant.

Reprenant, après Rithausen, l'étude de ce rapport, Fleurent a démontré que, quelle que soit la quantité de *gluten* contenue dans une farine, celle-ci fournit une pâte d'autant plus souple et un pain d'autant plus digestible que ce *gluten* se rapproche davantage de la composition centésimale suivante :

Gliadine	75
Gluténine	25

Le pain fait avec une farine dont le *gluten* s'écarte de 2 p. 100 seulement de cette composition présente déjà des différences qui n'échappent pas, même au moins prévenu, et cela suffit à montrer l'intérêt considérable qui s'attache à la détermination de ce rapport.

Il reste à expliquer le mécanisme de la coagulation du *gluten* sous le filet d'eau, en d'autres termes, l'agglutination en une masse élastique de ces matières pulvérulentes. Plusieurs auteurs ont attaché leur nom à cette étude.

D'après Weyl et Bischoff, la *gluténine* se transformerait en *gluten* sous l'influence d'une *action diastasique* analogue à celle qui détermine la transformation du fibrinogène en fibrine.

D'après Osborne et Woorhees, la *gliadine* se gonflerait, au contact de l'eau froide, comme l'amidon au contact de l'eau bouillante, en emprisonnant la *gluténine* inerte et insoluble dans l'eau et constituerait ainsi comme le noyau du *gluten*. Il y aurait là, d'après ces derniers auteurs, un phénomène d'*ordre physique*.

Il est difficile, à l'heure actuelle, de prendre nettement position, de se décider d'une façon absolue en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses, et nous estimons plus sage de conclure en disant, avec Géo A. Olson, que la cause de cette coagulation est, pour le moment, inconnue.

Mais il est indiscutable que toute farine étrangère ajoutée à la farine de blé influence défavorablement la coagulation du *gluten* et que cette action entravante — d'abord peu sensible avec certaines farines — augmente au contraire très vite jusqu'à devenir nettement empêchante lorsque les quantités mélangées atteignent certaines proportions.

Quelles sont les causes de ce phénomène ?

Déjà, en 1898, MM Bourquelot et Hérissey (1) signalaient la destruction, par certains ferments solubles, du malt vert d'orge, des propriétés coagulantes de la pectine de gentiane et de groseille à maquereaux. Faut-il voir également, dans les faits que nous relatons, le résultat d'une action fermentaire ?

Nous ne le pensons pas.

Si, en effet, l'on remplace les farines étrangères (maïs, orge, riz), par des poudres minérales (talc, magnésie, silice), on obtient des résultats à peu près identiques. Le pâton se forme plus ou moins bien, mais toujours, lorsque les proportions ajoutées dépassent certaines limites — variables, du reste avec les composés étudiés — le *gluten* ne se rassemble plus.

Enfin, en augmentant, par une simple addition d'amidon de froment, la dilution des principes azotés coagulables de la farine de blé pure, on arrive aussi à cette même chute du *gluten*.

Il semble donc bien qu'on se trouve là en face d'un simple phénomène d'ordre physique. Le *gluten* n'est pas dissous ; il n'a peut-être même pas perdu la propriété de se coaguler, mais il est devenu impossible de le rassembler à la main. La proportion de *gliadine* diminuant, la quantité de *gluten* baisse parallèlement, et, de même qu'une variation très faible du rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ suffit à amener des changements très appréciables dans la valeur boulangère du gluten, de même une variation de la somme gliadine + gluténine dans le pâton peut suffire pour amener assez vite, d'abord l'occlusion d'une partie de ce *gluten* et finalement sa disparition complète.

Cette diminution anormale du *gluten* coagulable se constate aussi dans le grain de blé. Etant donné l'identité des résultats auxquels on tend, dans les deux cas, faut-il attribuer à ces deux phénomènes des causes de même ordre ?

Telle n'est point notre opinion.

Si c'est vers des causes d'ordre physique qu'il faut chercher,

(1) De l'action des ferments solubles sur les produits pectiques de la racine de gentiane (*Journ. Pharm. et Chim.*, [6], VIII, 1898, p. 145, et sur la pectine de la groseille à maquereaux (*Journ. Pharm. et Chim.*, [6], IX, 1899, p. 281).

dans le premier cas, une explication satisfaisante, la chimie seule, semble, au contraire, intervenir ici.

Nous avons vu qu'en raison de leur constitution chimique voisine, *gliadine* et *gluténine* peuvent très facilement se transformer l'une dans l'autre. Les influences les plus légères suffisent à provoquer cette transformation.

Germiation. — Tout d'abord, au moment de la germination du grain de blé, les ferments chargés d'effectuer la solubilisation des réserves azotées hydratent la *gluténine* et la transforment en *gliadine*. La proportion de celle-ci devient alors beaucoup trop forte, et l'équilibre du rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}} = \frac{1}{3}$ se trouve rompu.

La conséquence qui découle de ce fait est, au point de vue pratique, la suivante. Dans la farine de blé germé, la teneur en *gluten* coagulable est faible, et la panification d'une telle farine aboutit le plus souvent à une pâte qui *relâche* et qui donne, après cuisson, un pain durcissant rapidement et de digestion difficile.

Mouture. — Ensuite, pendant la mouture des grains, si cette opération devient trop vigoureuse, les parties concassées s'échauffent, et, à la faveur de cette élévation de la température, la *gliadine* se déshydrate en même temps qu'elle s'oxyde. Il se fait alors de la *gluténine*. Plus la quantité de cette dernière s'accroît, plus basse est la qualité de la farine obtenue dans ces conditions; cette farine devient difficile à travailler, et le pain produit est compact et lourd.

Conservation. — Pendant la durée de leur conservation, les farines peuvent également subir l'influence de la modification du rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}}$ et perdre ou gagner de valeur. C'est ainsi que, si l'on place une farine humide dans une pièce chaude, en présence d'air sec, il se produit une oxydation et une déshydratation légères de la *gliadine*, et le produit s'améliore. Au contraire, si l'on maintient dans une atmosphère humide et tiède une bonne farine, sa *gluténine* s'hydrate en se transformant en *gliadine*, et le tout s'altère.

Influences météorologiques. — Cette hydratation peut d'ailleurs se produire dans le grain même, sous les influences météorologiques. Tous les industriels de la meunerie savent que les blés récoltés dans des années humides donnent toujours une farine de qualité moindre, pauvre en *gluten* coagulable et provoquant les récriminations des boulangers, la diminution du *gluten* coagulable amenant invariablement la diminution du rendement en pain.

Acidité. — En résumé, germination, mouture, conservation, température, contribuent à modifier la qualité et la quantité du *gluten* coagulable ; mais ces facteurs ne sont pas les seuls à intervenir.

On sait déjà que l'acidité des farines joue le rôle d'un élément perturbateur redoutable, à tel point que, lorsque cette acidité dépasse 0,050 p. 100 (1), la coagulation du *gluten* est entravée, et la masse sous laquelle finalement il se rassemble est granuleuse et dépourvue de sa qualité essentielle : l'élasticité.

Cela n'a d'ailleurs rien qui puisse étonner, la *gliadine* et la *gluténine* subissant en effet facilement l'influence des acides dans lesquels elles se dissolvent. Mais, par le fait même de cette dissolution (et dans le cas des farines acides qui nous occupent, par le fait de ce commencement de dissolution), la coagulation du *gluten* devient, soit impossible, soit extrêmement difficile.

Pour mieux fixer les idées à ce sujet, nous ajouterons qu'à une augmentation de 0,025 dans l'acidité correspond une diminution de 10 dans le *gluten* humide, soit un peu plus de 3 dans le *gluten* sec, ainsi que le montre le tableau ci-dessous obtenu à l'aide des chiffres extraits des travaux de M. A. Balland.

Farines de cylindres.

Age	Acidité	Gluten
1 mois	0,025	35
4 ans	0,054	25
1 mois	0,017	38
4 ans	0,077	27
1 mois	0,023	28
3 ans	0,049	18

Farines de meules.

1 mois	0,020	32
4 ans	0,029	25
1 mois	0,023	27
3 ans	0,033	20

On conçoit que ce qui se passe pour la farine puisse se passer aussi pour le grain de blé dont elle dérive. Les acides jouent un rôle indéniable dans la formation du *gluten*. Or, surtout depuis une vingtaine d'années, on enfouit dans toutes les terres à blé des quantités relativement considérables de superphosphate qui apportent au sol sa réaction acide. Cette superacidité (due à des acides forts, l'acide sulfurique surtout, et, un peu aussi, l'acide

(1) Aussi la méthode officielle d'analyse des farines indique-t-elle ce chiffre comme non susceptible d'être dépassé par une farine boulangère.

fluorhydrique) ne peut manquer d'influencer l'élaboration du *gluten* dans le grain de blé.

La plante, en effet, subit fatalement l'influence du milieu dans lequel elle vit, et le blé n'échappe pas à cette loi de la nature. Dans cet ordre d'idées, nous avons vu Schribaux constater que les variétés des blés riches en *gluten* voient leur richesse en cet élément baisser rapidement lorsqu'ils sont semés en Beauce ou en Brie, terres de grande culture, qui reçoivent chaque année des doses importantes de superphosphates. Au contraire, ces blés maintiennent leur teneur en Amérique, où l'immensité des terrains qui s'offrent aux colons a permis de négliger jusqu'à ce jour la culture intensive.

On objectera peut-être que l'acidité de nos blés n'a guère varié. Qu'en sait-on ? Les travaux qu'on peut consulter à ce sujet ne remontent qu'à quelques années, et, de plus, une augmentation très faible, mais néanmoins suffisante pour expliquer cette baisse, a pu facilement échapper à l'attention des chercheurs non encore éveillée sur ce point.

D'ailleurs, en faveur de notre hypothèse, nous mentionnerons trois faits importants, que la plupart des opérateurs ont constatés, mais sans y attacher peut-être l'intérêt qu'ils méritent.

Premier fait. — Lorsqu'on ajoute de la farine de seigle à de la farine de blé, en même temps qu'on fait diminuer le *gluten*, on fait monter l'acidité.

Deuxième fait. — La farine de seigle, qui ne donne pas de *gluten*, possède normalement une acidité dix fois plus forte que celle de la farine de blé.

Troisième fait. — L'acide acétique oxyde et déshydrate la *gliadine*, et, lorsqu'on traite par cet acide une farine de blé dans laquelle le rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}} = \frac{1}{3}$, on obtient par évaporation un *gluten* dans lequel le rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}} = 1$.

Ces faits montrent que, dans cette baisse si inquiétante du *gluten* dans nos blés indigènes, l'acidité joue un rôle nettement prépondérant, et il semble bien que, là encore, on se trouve en présence d'une nouvelle rançon qu'il nous faut payer au progrès. La nature se venge ainsi, par un amoindrissement dans la qualité, de l'augmentation de rendement à laquelle l'homme la contraint.

Relations entre l'acide phosphorique total et l'acide phosphorique soluble « eau et citrate » dans quelques terres du Pérou moyen,

Par M. A. HUTIN.

Nous nous sommes arrêté, pour déterminer, dans les terres, l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate, au procédé de Dyer décrit dans divers ouvrages.

Voici quelques résultats obtenus, exprimés en gr. de P²O⁵ par kilogram. de terre fine sèche :

N ^o		P ² O ⁵ total	P ² O ⁵ sol. eau citrate (Dyer)	Rapport $\frac{\text{soluble}}{\text{total}}$
3	{ Sol	2,02	0,78	0,386
	{ Sous-sol	1,73	0,97	0,560
4	{ Sol	2,79	0,40	0,047
	{ Sous-sol	2,55	0,07	0,029
5	{ Sol	2,73	1,37	0,501
	{ Sous-sol	1,61	0,81	0,500
a	{ Sol	2,25	1,10	0,480
	{ Sous-sol	2,02	0,90	0,440
b	{ Sol	2,48	1,08	0,435
	{ Sous sol	2,23	0,98	0,439
c	{ Sol	2,72	1,45	0,533
	{ Sous-sol	1,74	0,74	0,425

Ces résultats sont pris parmi un grand nombre d'analyses faites aux Haciendas de Paramonga et de San Nicolas (Pérou, département de Huacho).

Comme le montre l'examen de la 3^e colonne, il semble qu'il y ait une certaine constance dans les rapports, sauf pour le n^o 4, où l'on constate un écart sérieux. Si l'on se rapporte à l'opinion de Dyer, qui dit que les terres contenant moins de 0 gr.10 de P²O⁵ p. kilogram. de terre fine sèche doivent être amendées phosphoriquement, la terre (4), par exemple, bien que possédant une forte teneur au P²O⁵ total, devrait être amendée.

Il est bon d'ajouter que cette terre, voisine d'un lieu où l'on tuait les bêtes, devait contenir des débris osseux, difficilement et lentement assimilables.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Les bromures dans les sels alimentaires. — M. L. CHELLE (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1914, p. 19). — M. Chelle effectue de la manière suivante le dosage des bromures dans les sels :

On fait une solution renfermant 100 gr. par litre du sel examiné. A 10 cc. de cette solution on ajoute 0 cc. 4 de HCl, 0 cc. 5 de réactif fuchsine, 0 cc. 4 de chromate de potasse, 2 cc. de SO^+H^2 et 1 cc. de chloroforme, en suivant la technique indiquée pour les eaux (1). Suivant la teinte que prend le chloroforme, il est aisé de voir si l'on peut pratiquer le dosage du brome sur cette solution à 100 gr. par litre ou bien s'il est utile de la diluer à moitié, au quart ou au dixième.

Selon la teneur en NaCl de la solution à laquelle on se sera arrêté pour effectuer le dosage, on prendra, comme étalon, une solution de titre connu en brome, mais renfermant exactement la même dose de chlorure de sodium.

L'auteur a étendu ses recherches non seulement aux sels alimentaires provenant des marais salants, mais encore aux sels provenant des mines de sel gemme et à ceux qui résultent de l'industrie du nitrate de potasse obtenu par double décomposition entre les nitrates de soude du Chili et le chlorure de potassium.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

	En grammes p. 100			Rapport $\frac{1000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$	Milligr. de Br pour 100 gr. (cc. NaCl)	
	NaCl	Cl	Br			
Sel de mer	{ Midi (gris)	98,28	59,64	0,018	0,30	18,3
	{ Midi (fin)	99,45	60,33	0,058	0,96	58,5
	{ Midi (gros)	99,45	60,35	0,030	0,49	30,1
	{ Bayonne (gris)	93,60	56,80	0,015	0,26	16,0
Sel de mine	{ Salies (gros)	94,67	57,51	0,020	0,34	21,3
	{ Bayonne (gros)	97,11	58,98	0,013	0,22	13,3
	{ Bayonne (fin)	95,94	58,22	0,008	0,13	8,3
Sel industriel	{ Chlorure de potassium initial	»	47,21	0,140	2,9	»
	{ Gris	89,50	54,31	0,090	1,6	100,5
	{ Gros blanc	87,75	53,25	0,070	1,5	79,6
	{ Fin	90,96	55,20	0,085	1,5	93,4
	{ Résidus	89,50	54,31	0,008	0,14	»
Sel Cérébos	95,94	58,22	0,002	0,03	2,1	

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 275.

Ce tableau montre d'abord que tous les sels alimentaires, quelle que soit leur origine, renferment du brome, puis, que, pour les sels de mer et de mine, le rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ est beaucoup plus faible que dans les eaux marines et dans les eaux thermales. Cela tient certainement à la différence de solubilité des bromures et des chlorures, qui fait que la majeure partie des premiers doit rester dans les eaux-mères.

Pour vérifier cette hypothèse, l'auteur a pratiqué le dosage du brome sur une eau de mer, puis sur cette même eau après qu'elle eut traversé les diverses étapes d'un marais salant jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à abandonner le sel.

Voici les résultats de ces recherches :

	En milligrammes par litre		1000 Br Cl	
	Cl	Br		
Eau de l'océan Atlantique (Baie de Quiberon. Plage de Beaumer)	49.557	76,0	3,8	
Marais salant du Breno	{ Eau des Étangs	23.075	83,3	3,6
	{ — du Tour	56.800	216,8	3,8
	{ — entre Vasières et OEillets	181.075	686,0	3,7
	{ — après un premier prélèvement de sel (eau sursaturée)	181.050	1750,0	9,7
Marais salant de Kerdual	{ Eau des Étangs	28.400	110,0	3,8
	{ — Yasières	78.100	286,0	3,6
	{ — OEillets (non encore sursaturée)	173.990	842,0	4,6
	{ — OEillets (pendant qu'on retire le sel)	181.050	1580,0	8,8

L'examen du rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ confirme l'hypothèse antérieure ; il montre, en effet, que les eaux-mères se sont enrichies en brome, car ce rapport, qui était de 3,8 dans l'eau de la mer, s'est maintenu constant durant tout le passage à travers le marais salant, tandis que, dès que du sel a été abandonné par le fait de la sursaturation, ce même rapport est monté à 8,8 et à 9,7.

L'auteur a aussi examiné le sel qui a été prélevé sur le marais salant même ; il a trouvé :

	En grammes p. 100			1000 Br Cl	Milligr. de Br p 100gr. de NaCl
	NaCl	Cl	Br		
Sel du Breno	83,070	50,41	0,035	0,69	4,21
Sel de Kerdual	86,58	52,54	0,040	0,76	4,62

M. Chelle conclut qu'on peut attribuer à l'usage des sels alimentaires la presque totalité des bromures qu'on rencontre à l'état normal dans les urines.

En effet, des travaux de Labat et de ceux de l'auteur il résulte que l'urine renferme normalement de 2 à 3 milligr. de brome par litre pour des teneurs en chlorures oscillant autour de 15 gr. par litre.

Or, l'absorption d'une dose de sel alimentaire voisine de 15 gr. contribue à introduire dans l'économie environ la même quantité de brome, soit 2 à 3 milligr. Le sel de l'alimentation apporte donc à lui seul suffisamment de bromures pour permettre de dire que le brome dit normal de l'urine en provient d'une manière sinon exclusive, tout au moins prépondérante.

Un autre point qui, bien que plus secondaire, n'en a pas moins son importance, est que, dans les sels de mer et de mine (1^{er} tableau), le rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ est toujours inférieur à l'unité ; au contraire, pour les sels industriels, il lui est supérieur et atteint 1,5. Donc l'examen du rapport $\frac{\text{Br}}{\text{Cl}}$, joint à la recherche des nitrates, peut permettre de s'assurer très nettement si un échantillon de sel donné provient de la préparation industrielle des nitrates ou a une origine naturelle, ce qui, dans certains cas, peut avoir une incontestable utilité.

La coloration des pâtes alimentaires. — M. C. F. MUTTELET (*Annales des falsifications*, 1914, p. 188). — L'examen de différents échantillons de pâtes alimentaires adressés au Laboratoire central, dans le but d'y rechercher plus spécialement la nature des colorants, a montré que la coloration de quelques-uns n'était pas conforme aux dispositions de l'arrêté du 28 juin 1912. Notamment des produits dénommés *pâte aux légumes*, *pâte aux tomates* étaient colorés avec du ponceau RR.

Il semble donc qu'il y ait un certain intérêt, d'une part, à donner une interprétation du texte administratif dont il s'agit et, d'autre part, à décrire un procédé de recherche des colorants dans les pâtes alimentaires, dans les produits de la pâtisserie fraîche ou sèche et dans les substances amylacées en général.

Interprétation de l'arrêté du 28 juin 1912. — La coloration des denrées alimentaires et des boissons est actuellement soumise aux dispositions de l'arrêté du 28 juin 1912.

Ce texte administratif donne, en son article 8, un tableau dans lequel sont énumérées les matières colorantes pouvant être employées, à l'exclusion de toutes autres.

En ce qui concerne les pâtes alimentaires et les produits de la pâtisserie fraîche ou sèche, le tableau porte :

« Matières colorantes végétales, à l'exception de la gomme gutte et de l'aconit napel ;

« Jaune de naphthol-S (dinitro- α .naphthol-monosulfonate de soude) additionné de 5p.100 au plus de ponceau RR. »

Et plus loin à l'article 9 :

« Peuvent être employées au même titre que les matières colorantes végétales visées à l'article 8, l'indigotine et l'alizarine synthétiques et leurs dérivés sulfonés, mais à la condition que ces matières soient commercialement pures et ne renferment aucune substance toxique (1).

Enfin, selon ce même article 9 :

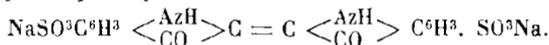
« Les matières colorantes dont l'emploi est autorisé ne doivent être employées qu'à la dose strictement nécessaire à produire la coloration, conformément aux usages constants ».

Telles sont les dispositions qui nous intéressent. Il résulte de leur ensemble que l'arrêté du 28 juin 1912 n'autorise, pour la coloration des pâtes alimentaires et des produits de la pâtisserie fraîche ou sèche, parmi les colorants dérivés de la houille, que le jaune de naphthol S, nuancé ou non par une petite quantité de ponceau RR (5p.100 au maximum) (exception faite pour l'indigo et l'alizarine synthétiques et leurs dérivés sulfonés, que ledit arrêté assimile aux colorants végétaux).

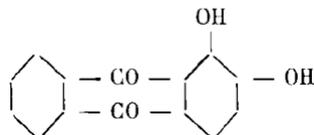
En conséquence, l'emploi du ponceau RR seul, ou à l'état de mélange dans des conditions différentes de celles indiquées ci-dessus, constitue une infraction à la loi. Par exemple, un mélange de :

Ponceau RR.....	100 parties
Jaune végétal.....	75 —

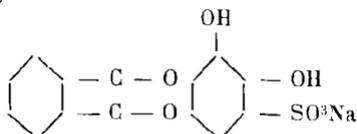
(1) Notons en passant que, sous le nom d'indigotine, le texte officiel considère le sel de soude du dérivé disulfoné de l'indigo naturel ou de l'indigo synthétique, répondant à la formule :



Sous le nom d'alizarine, l'arrêté envisage l'alizarine d'origine végétale et l'alizarine synthétique, dont la formule est celle de la dioxyanthraquinone (1.2).



et ne comprend sous la dénomination de dérivés sulfonés que le dérivé monosulfoné (1.2.3) à l'état de sel de soude et de formule :



dénommé commercialement *Rouge d'alizarine S*.

ne peut être employé pour la coloration des produits dont il s'agit.

Remarquons, d'ailleurs, que l'arrêté de juin 1912 n'a rien innové, si ce n'est d'autoriser le nuancage du jaune de naphthol S par des traces de ponceau RR. En effet, antérieurement au 28 juin 1912, le jaune de naphthol S était le seul colorant artificiel autorisé pour la coloration des pâtes alimentaires, et cela sans qu'il fût permis de le nuancer avec quelque autre colorant dérivé de la houille.

Recherche des colorants. — On broie dans un moulin aussi finement que possible 10gr. de pâte alimentaire (ou 20gr., si le produit paraît peu coloré) ; la poudre obtenue est épuisée à froid par environ 50cc. d'éther ; on maintient en contact pendant une demi-heure, en agitant fréquemment ; on laisse déposer, et l'on décante sur un filtre. L'insoluble est passé au mortier ; il se réduit facilement en une poudre fine, qu'on lave de nouveau avec 25cc. d'éther pendant un quart d'heure environ ; on jette le tout sur filtre.

Avec les pâtes aux tomates, le filtratum est jaune d'or ; avec les pâtes aux épinards, par exemple, il est légèrement verdâtre ; avec les pâtes aux œufs, l'éther est à peu près incolore.

Sur le filtre reste la pâte pulvérisée, débarrassée des corps gras et de la majeure partie des colorants végétaux, mais encore teintée, le cas échéant, par les colorants dérivés de la houille ; on la broie une dernière fois au mortier, et on la délaie ensuite avec de l'eau pour obtenir un lait aussi homogène que possible.

D'autre part, dans une fiole conique de 500cc., on porte à l'ébullition 200cc. d'eau distillée, et, dans le liquide bouillant, on verse avec précaution le lait préparé ci-dessus. Cette addition doit se faire lentement, la masse tendant à mousser fortement, surtout au début ; on évite soigneusement la formation de grumeaux en agitant, si c'est nécessaire, après chaque addition. Lorsque tout le lait a été ajouté, on verse, dans l'empois ainsi formé, 1gr. de SO_4H_2 à 66° Bé, dilué dans 20cc. d'eau ; on agite, et l'on maintient une douce ébullition ; l'empois se fluidifie peu à peu, et, après un quart d'heure, l'amidon est saccharifié en quantité suffisante pour que le tout constitue un liquide fluide, dont on régularise l'ébullition à l'aide de quelques grains de ponce.

Dans ce liquide acide, véritable bain de teinture, on plonge un mouchet de laine (de 0gr.5 environ), et l'on munit la fiole conique d'un tube droit, faisant réfrigérant, afin d'éviter toute concentration ; après une demi-heure de chauffe, on retire le mouchet, et, s'il est teint, on le remplace par un autre, et celui-ci par un troisième, si on le juge nécessaire, en opérant avec chacun d'eux comme avec le premier. En général, trois mouchets suffisent pour extraire la presque totalité de la matière colorante.

Les mouchets sont rincés à fond avec de l'eau froide ou mieux avec de l'eau tiède.

Lorsque la pâte examinée contient des colorants dérivés de la houille, ceux-ci se sont fixés sur la laine. On les fait passer de nouveau en solution, en démontant les mouchets à l'aide d'alcool étendu (50° environ) ammoniacal à la température du bain-marie. La solution colorée obtenue est évaporée au bain-marie, et le résidu sec est épuisé à l'eau froide : on filtre ; il reste sur le filtre un faible résidu, à peine teinté. Le filtratum est acidulé légèrement par SO_2H^2 ; on extrait de nouveau la couleur à l'aide d'un seul mouchet (0gr.1 environ). En général, le bain de teinture est épuisé ; le mouchet est à son tour démonté comme les précédents, et le liquide coloré obtenu est évaporé au bain-marie. Avec le résidu sec, on peut ensuite procéder aux réactions caractéristiques des colorants.

Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive. — M. LUDWIG ADLER (*Bull. de la Société de pharm. de Bordeaux*, 1913, p. 362). — L'auteur recommande le mode opératoire suivant :

1 cc. de l'huile à analyser est saponifié par 5 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 8 p.100 environ ; cette opération est faite dans une fiole conique d'Erlenmeyer de 100 cc. environ, munie d'un réfrigérant ascendant ; on chauffe pendant 4 minutes au bain-marie et en agitant ; on refroidit ensuite jusqu'à 25° ; on ajoute 1 cc. 5 exactement d'acide acétique cristallisable dilué de 2 volumes d'eau et 50 cc. d'alcool à 70° ; on agite pour mélanger. Si la solution n'est pas limpide, on chauffe jusqu'à ce que le trouble ait disparu. Ce point étant obtenu, on refroidit avec précaution par agitation et immersion dans l'eau froide, de manière à atteindre une température de 16°. Si, après ce laps de temps, il ne s'est formé dans le liquide aucun trouble distinct, on abaisse la température à 15°, et l'on attend pendant 5 minutes. Si, à ce moment, il ne se forme toujours pas de précipité, c'est qu'il n'y a pas trace pour 100 d'huile d'arachide dans l'huile examinée ou bien que celle-ci renferme moins de 5 p.100 d'huile d'arachide. Pratiquement, on peut à peine considérer comme falsification d'une huile d'olive une teneur en huile d'arachide inférieure à 5 p.100. Le trouble qui peut prendre naissance présente l'avantage de ne pas disparaître complètement à la température ordinaire (18°).

La formation d'un précipité à 15° démontre la présence de l'huile d'arachide. On peut se faire une idée approximative des proportions relatives des composants en déterminant la température à laquelle commence la cristallisation des acides gras.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du thorium dans les sables monazités. — MM. R. J. CARNEY et E. D. CAMPBELL (*Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 691). — La méthode est basée sur la précipitation complète du pyrophosphate de thorium, au moyen du pyrophosphate de sodium, en solution acide. Les pyrophosphates de cérium et des autres métaux des terres rares, à l'exception du zirconium, sont solubles dans l'acide et restent en solution.

Le sable est d'abord décomposé par SO^4H^2 ; une partie aliquote de la solution filtrée et diluée, représentant environ 2 gr. 5 de minerai, est étendue à 450 cc., acidifiée avec 5 cc. d' HCl et additionnée de 15 cc. de solution de pyrophosphate de sodium à 5 p. 100.

Après ébullition, le précipité de pyrophosphate de thorium et de zirconium (contenant aussi des traces de pyrophosphates cériques et autres entraînés mécaniquement) est filtré et converti en sulfate par digestion avec le filtre dans un vase de Kjeldahl avec 15 cc. de SO^4H^2 concentré et quelques cristaux de perchlorate d'ammonium; après refroidissement, la solution limpide est diluée, et les hydrates sont précipités par la soude caustique; ceux-ci sont alors, après filtration, dissous dans HCl , additionnés de quelques cc. de solution concentrée d'acide sulfureux afin de réduire le peu de sels cériques qui pourraient être présents; on répète ensuite la précipitation par le pyrophosphate et la transformation en sulfate et hydrate.

Les hydrates de thorium et de zirconium sont dissous dans HCl , et le thorium est précipité sous forme d'oxalate par addition de 2 gr. d'acide oxalique; la solution, diluée à 450 cc., est laissée en repos durant une nuit. L'oxalate de thorium pur est filtré, lavé, calciné et pesé. L'oxyde obtenu est toujours blanc, exempt d'acide phosphorique et de cérium. P. T.

Examen du chlorure de soufre. — MM. E. FRANK et E. MARCKWELD (*Gummi-Zeit.*, 1914, p. 1580, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 749). — D'après les auteurs, de bons échantillons de chlorure de soufre doivent avoir une densité à 15° de 1.680 à 1.690 (chlorure pur = 1.684). On distille 105 cc. dans un flacon spécial; les premiers 5 cc. sont rejetés; 95 cc. doivent distiller entre 4° d'écart.

L'échantillon contiendra au moins 98,8 p. 100 de S^2Cl^2 calculé sur la base de la teneur en chlore obtenue de la manière suivante: 10 à 15 cc. d' AzO^3H (D—1,5), contenant une quantité suffisante de nitrate d'argent, sont introduits dans un petit flacon

à pression de 100 cc. de capacité, ayant un bouchon rodé fermé par un système à vis.

0 gr. 2 à 0 gr. 5 de l'échantillon sont pesés dans un petit tube, puis introduits dans le flacon à pression ; on agite jusqu'à disparition complète du chlorure de soufre ; on chauffe pendant 20 à 30 minutes au bain-marie ; on refroidit, puis on ouvre le flacon.

Le précipité et le petit tube sont transvasés à l'aide d'un courant d'eau, puis on dissout le précipité à l'aide d' AzH_3 ; on reprécipite, et l'on pèse sur un creuset de Gooch. P. T.

Dosage du fer dans le sirop de phosphate de fer composé et dans les autres préparations pharmaceutiques. — M. NORMAN EVERS (*The Analyst*, 1913, p. 448).

— De nombreuses difficultés se rencontrent pour le dosage du fer dans les préparations pharmaceutiques ; on ne peut appliquer la précipitation habituelle, ni le titrage en présence du sucre et de la cochenille ; de plus, l'élimination de la matière organique par incinération et oxydation est très pénible, et le résidu obtenu n'est pas toujours facile à dissoudre.

Salomon et Seaber (*Chemist and Druggist*, 1913, LXXXIII, p. 2) ont récemment présenté un procédé basé sur la précipitation du fer, dans le sirop de phosphate de fer, au moyen de l'ammoniaque, l'élimination du sucre par lavages, la dissolution du précipité dans l'acide dilué, la réduction et le titrage à l'aide du permanganate de potassium ; cette méthode a l'inconvénient de donner des résultats trop forts, car il est impossible, par une seule précipitation, d'éliminer la totalité du sucre, même par des lavages prolongés à l'eau bouillante.

L'auteur propose la méthode suivante, qui est facile, rapide et suffisamment exacte pour les besoins ordinaires ; elle consiste à oxyder le fer par AzO^3H et à doser colorimétriquement au moyen du sulfocyanure de potassium.

Dosage du fer total. — On introduit 10 cc. de sirop dans une fiole ; on dilue avec 50 cc. d'eau, et l'on ajoute 5 cc. d' AzO^3H concentré ; on porte à l'ébullition pendant une minute environ, de façon à convertir le fer à l'état de peroxyde ; le liquide obtenu est refroidi et amené au volume de 100 cc. ; 5 cc. de cette solution sont dilués à 100 cc., et enfin 5 cc. de cette nouvelle solution sont placés dans un cylindre de Nessler de 100 cc. et dilués à 50 cc. avec de l'eau ; on ajoute 5 cc. d' HCl étendu (1 : 3) et 10 cc. de solution de sulfocyanure de potassium à 5 p. 100.

La coloration obtenue est comparée avec celle qu'on obtient dans les mêmes conditions avec une solution titrée de chlorure ferrique (1 cc. = 0,00002 de Fe).

Il est utile de faire remarquer que le sulfocyanure doit être

ajouté à la solution ferrique, et non inversement ; de plus, la coloration pâlisant au bout d'une dizaine de minutes, il faut faire les comparaisons dans ce laps de temps.

En employant les proportions ci-dessus, 1 cc. de solution titrée de fer = 0,08p.100 de fer dans le sirop, et, comme l'addition de 0cc.1 de cette solution produit un changement notable dans la coloration, le procédé est exact à 0,008p.100 près, ce qui est suffisant pour les essais courants.

Ce procédé a été essayé en se servant de quantités connues de fer à l'état ferreux et mélangées avec les mêmes proportions de sucre et de cochenille que celles existant dans le sirop.

Dosage du fer au maximum. — 10 cc. de sirop sont amenés à 100cc. avec de l'eau bouillie ; 10cc. de ce liquide sont à nouveau dilués à 100cc. avec de l'eau bouillie, et 20cc. de cette nouvelle dilution sont introduits dans un cylindre de Nessler. La légère teinte de cochenille restante est comparée avec une solution ferrique type additionnée de sulfocyanure, jusqu'à égalité de teinte.

On prend un second volume de 20cc. de sirop dilué, qu'on amène à 50cc. avec de l'eau bouillie ; on ajoute 5cc. d'HCl dilué et 10cc. de solution de sulfocyanure, puis on compare les teintes. Le nombre de cc. de solution de fer type ayant servi à contrebalancer la teinte de la cochenille est soustrait du résultat final. Un cc. de solution titrée de fer = 0,1p.100 d'oxyde ferrique dans le sirop.

La même méthode peut être appliquée à d'autres préparations contenant du fer.

H. C.

Recherche et dosage de la saccharine dans les mélanges complexes. — M. S. CONDELLI (*Staz. sperim. agrar. ital.*, 1914, p. 308). — Dans le cas de substances solides, 10 à 50 gr. sont chauffés avec une solution saturée de sulfate de magnésie et de magnésie, pendant environ une demi-heure, à 37-40°, le liquide étant maintenu alcalin, si cela est nécessaire, par la magnésie ; on laisse déposer le mélange, et, si le dépôt se fait mal, on ajoute une petite quantité de tannate de soude et de l'alcool à 96° ; on complète à un volume connu avec une solution saturée de sulfate de magnésie et de magnésie ; on filtre, et l'on prélève une partie aliquote du filtratum, qu'on rend fortement acide à l'aide de SO^4H^2 et qui est épuisé trois fois par un mélange d'éther et d'éther de pétrole (point d'ébullition inférieur à 70°) ; l'extrait est filtré et évaporé, et le résidu, dissous dans SO^4H^2 , est traité par le permanganate de potassium ; la solution filtrée est épuisée par l'éther fraîchement distillé ; l'extrait éthéré est évaporé dans une capsule tarée ; le résidu de saccharine, séché dans un exsiccateur, est pesé et soumis à des essais caractéristiques d'identification.

Pour les substances liquides, on les sature avec du sulfate de magnésie, puis on les chauffe à 37-40°, pendant environ une demi-heure, avec addition de magnésie suffisante pour avoir une réaction alcaline, et l'on continue comme ci-dessus. Si le produit contient des quantités considérables de substances grasses, l'extraction à l'aide du mélange éther-éther de pétrole est précédée d'un épuisement de la solution nettement alcaline par l'essence de pétrole bouillant de 100 à 120°. P. T.

Caractérisation de l'hexaméthylène-tétramine dans le vin et dans le lait. — M. L. ROSENTHALER (*Pharmaceutische Centralblatt*, 1913, p. 4153). — Les procédés usités pour déceler la présence de l'hexaméthylène-tétramine dans les substances qui en contiennent consistent à traiter la substance suspecte de manière à décomposer l'hexaméthylène-tétramine et à rechercher par les méthodes ordinaires la formaldéhyde résultant de cette décomposition ; mais en procédant ainsi, on risque de confondre la formaldéhyde avec les autres aldéhydes ; l'auteur propose de recourir à un procédé consistant à précipiter l'hexaméthylène-tétramine par le bichlorure de mercure ; il se forme ainsi un précipité dont les cristaux sont caractéristiques.

Si l'on désire rechercher l'hexaméthylène-tétramine dans le vin blanc, par exemple, on ajoute une solution de bichlorure de mercure au vin légèrement acidifié par HCl ; on filtre, et l'on examine au microscope le précipité formé.

Si l'on effectue la recherche dans le lait, on acidifie par HCl ; on ajoute un excès de sulfate d'ammoniaque ; on filtre ; si le filtratum est trouble par suite de la présence de matières grasses, on agite avec l'éther de pétrole ; on décante la partie aqueuse, qu'on filtre, et l'on opère sur le filtratum.

Pour le vin rouge, on le décolore avec l'acétate neutre de plomb ; on précipite l'excès de plomb par le phosphate de soude ; on filtre, et l'on continue comme pour le vin blanc.

Recherche et dosage de petites quantités d'iode dans les huiles. — MM. G. FENDLER et W. STUBER (*Zeits. f. physiol. Chemie*, 1914, p. 423). — Pour la recherche qualitative de petites quantités d'iode dans les iodures, on peut employer, comme moyen d'oxydation, le bichromate de potassium, le persulfate d'ammonium et le nitrite de potassium. Comme liquides extracteurs, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone sont les plus indiqués. On peut encore assez facilement déceler l'iode par comparaison avec un liquide contenant de 0gr.0002 à 0gr.00025 d'iode libre dans 100 cc. de dissolvant.

Pour le dosage de l'iode, les auteurs recommandent le procédé suivant : on saponifie 25 gr. d'huile (huile de foie de morue)

avec 50 cc. d'une solution alcoolique de potasse (14 gr. de potasse, 70 cc. d'alcool et eau q. s. pour 100 cc.); après avoir chassé l'alcool, on carbonise le savon avec précaution; on traite le charbon par l'eau chaude; on filtre après refroidissement, et on lave le filtre jusqu'à ce que le liquide filtré ait perdu toute réaction alcaline. La solution est traitée par 50 cc. de SO_4H^2 dilué (d'environ 24 p. 100) et 20 cc. d'une solution à 10 p. 100 de bichromate de potassium; on extrait l'iode avec une faible quantité de tétrachlorure de carbone jusqu'à ce que le dissolvant soit complètement incolore (environ 10 à 15 cc.), et l'on titre les portions de dissolvant réunies à l'aide d'une solution d'hypo-sulfite de soude N/100 jusqu'à décoloration.

Les auteurs ont trouvé, dans trois échantillons d'huile de foie de morue (de la Pharm. Germanica, éd. 5), 0,00099, 0,00075 et 0,0015 d'iode p. 100.

A. B.

Détermination quantitative du dissolvant et du constituant des vernis. — M. A.-L. BROWN (*Amer. Soc. for testing Materials*, 1914, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 1020).

— Une quantité pesée du vernis est diluée à 12 fois environ son volume avec de l'éther ou du chloroforme ou tout autre dissolvant volatil, et la solution est versée sur une plaque de verre dépolie, tarée, qu'on expose ensuite à l'air ou dans un courant de gaz d'éclairage (suivant les propriétés desséchantes du vernis) jusqu'à poids constant.

Une autre portion du vernis est distillée avec de l'eau (méthode Mc. Ihiney) si le dissolvant est à base de térébenthine, et le poids spécifique du dissolvant est déterminé.

Le pourcentage en volume du dissolvant x est alors calculé suivant la formule $x = \frac{(100 A) B}{C}$, dans laquelle A est le poids spécifique du vernis, B le pourcentage en poids du dissolvant et C le poids spécifique de ce dernier.

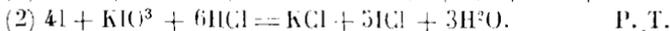
P. T.

Bosage volumétrique de l'acide sulfureux. —

M. G. S. JAMIESON (*Amer. Journ. of Science*, 1914, p. 166, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 917). — L'acide sulfureux est titré avec l'iodate de potassium, en présence de 15 à 20 p. 100 d'HCl et d'un petit volume de chloroforme, la solution étant refroidie à 15-18°.

L'iodate de potassium est titré avec de l'iode pur bi-sublimé, et le point final est indiqué par la disparition de la coloration violette du chloroforme.

Les réactions sont les suivantes :



Dosage de l'hématine dans le sang. — M. AZADIAN (*Bulletin de la Société chimique de Belgique* d'avril 1914). — L'auteur, pharmacien-chimiste au Caire, propose le mode opératoire suivant pour le dosage de l'hématine par le procédé du professeur Strzyzowski : on prend 5cc. de sang quelconque, préalablement défibriné et passé sur un tamis à mailles serrées ; à l'aide d'une pipette, on ajoute ce sang, par petites portions et assez rapidement, à 5 cc. d'acide acétique cristallisable ; on verse sur le mélange 5cc. d'une solution préalablement préparée de 1 cc.5 d'acide iodhydrique incolore ($D = 1,5$) dans 25 cc. d'alcool ; on agite ; on chauffe et l'on fait bouillir pendant 2 minutes ; on ajoute immédiatement 15 cc. d'eau distillée, et l'on centrifuge pendant 10 minutes à 2.000 tours environ à la minute ; on enlève l'eau ; on lave trois fois les cristaux avec de l'eau, puis deux fois avec de l'alcool ; on les sèche à l'étuve jusqu'à poids constant, et on les pèse.

Réaction de l'huile de sésame. — M. A.-T. BOSCH (*Merck's Report*, 1914, p. 96). — En dissolvant une goutte d'huile de sésame dans 1 cc. d'éther de pétrole, de benzine ou de chloroforme, et en ajoutant volume égal d'un mélange de 2 volumes de SO^2H^2 et d'un volume d'eau oxygénée, on obtient une coloration verte.

A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Projet de décret fixant les conditions d'âge et de scolarité, ainsi que les droits à percevoir en vue de l'obtention du diplôme de chimiste-expert. Nous empruntons au *Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre-novembre-décembre 1914 le texte du projet de décret fixant les conditions d'âge et de scolarité, ainsi que les droits à percevoir en vue de l'obtention du diplôme d'Etat de chimiste-expert, projet qui a été élaboré par une Commission spéciale dont nous avons indiqué la composition dans ce Recueil (1913, p. 332) et qui a été adopté par le Conseil supérieur de l'Instruction publique dans sa séance du 1^{er} juillet 1914.

Stage préparatoire. — ARTICLE PREMIER. — Les études préparatoires à l'examen de chimiste-expert diplômé du Gouvernement consistent en un stage d'ordre professionnel.

Ce stage ne peut être effectué que dans les laboratoires désignés à cet effet par arrêtés pris de concert par le ministre de l'Instruction publique, le ministre de l'Agriculture et le ministre des Finances, après avis de la section permanente du Conseil supérieur de l'Instruction publique et de la Commission technique permanente.

ART. 2. — Nul ne peut être admis au stage préparatoire ;

1^o S'il ne justifie de l'un des diplômes, titres ou certificats suivants :

Ancien élève de l'École polytechnique ;

Docteur en médecine ;

Ingénieur-agronome ;

Ingénieur des arts et manufactures ;

Ingénieur-chimiste diplômé d'une Université française ;

Ingénieur de l'École nationale supérieure des mines ;

Ingénieur de l'École des mines de Saint-Etienne ;

Ingénieur diplômé de l'École de physique et de chimie de la Ville de Paris ;

Ingénieur de l'Institut industriel du nord de la France.

Licencié ès sciences pourvu de deux au moins des certificats suivants : physique générale, chimie générale, chimie analytique, chimie biologique, botanique ;

Pharmacien (régime du décret du 26 juillet 1909) ;

Pharmacien (régime des décrets du 26 juillet 1885 et du 24 juillet 1889, ou étudiant en pharmacie reçu au troisième examen de fin d'année (régime du décret du 26 juillet 1909) ;

Vétérinaire.

2^o S'il n'a pas subi avec succès les épreuves d'un examen spécial d'admission à ce stage.

Un arrêté, pris de concert par le ministre de l'Instruction publique et le ministre de l'Agriculture, après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique et de la Commission technique permanente fixera le programme des épreuves orales et pratiques de cet examen.

Diplôme de chimiste-expert. — ART. 3. — Le diplôme d'Etat de chimiste-expert est délivré par le ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts après un examen portant sur les connaissances professionnelles nécessaires pour procéder aux expertises en matières : de produits industriels, ou de produits alimentaires et agricoles, ou de produits pharmaceutiques, ou de toxicologie.

Mention est inscrite au diplôme de chacune des catégories de matières sur lesquelles a porté l'examen.

Le programme des épreuves correspondant à chacune de ces mentions sera fixé par l'arrêté prévu à l'article 2 du présent décret.

Ces épreuves sont exclusivement d'ordre pratique.

ART. 4. — Un arrêté pris de concert par le ministre de l'Instruction publique et le ministre de l'Agriculture fixera, chaque année, les lieux et dates des examens, ainsi que la composition des jurys.

ART. 5. — Pour être admis à s'inscrire en vue de l'examen, les candidats doivent justifier qu'ils sont âgés de plus de vingt-cinq ans et qu'ils ont accompli le stage prévu à l'article 1^{er} du présent décret.

ART. 6. — La durée du stage préparatoire à l'examen du diplôme de chimiste-expert, avec une seule mention, est de deux trimestres.

Chaque mention supplémentaire comporte, avant l'examen correspondant, la justification d'un stage supplémentaire d'un trimestre, afférent à la mention postulée.

Droits à percevoir. — ART. 7. — Les droits à percevoir, en vue de l'obtention du diplôme de chimiste-expert, sont fixés ainsi qu'il suit :

Droits d'examen d'admission au stage . . .	100 francs
2 droits trimestriels d'inscription à 30 francs.	60 —
2 droits trimestriels de bibliothèque à 2 fr. 50.	5 —
2 droits trimestriels de travaux pratiques (stage) à 100 francs	200 —
Droit d'examen d'obtention du diplôme. . . .	200 —
Certificat d'aptitude.	40 —
Diplôme de chimiste-expert	100 —

ART. 8. — Le titulaire d'un diplôme de chimiste-expert qui désire obtenir une ou plusieurs mentions autres que celle portée sur son diplôme est tenu de verser, pour l'obtention de chaque mention supplémentaire :

1 droit trimestriel de travaux pratiques (stage).	100 francs
Droit d'examen d'obtention de la mention. . .	200 —
Certificat d'aptitude.	40 —

Les candidats qui désirent obtenir une nouvelle mention comportant un stage, pour lequel ils n'ont pas subi les épreuves d'admission prévues à l'article 2, § 2^o du présent décret, sont tenus d'acquitter, en outre, pour l'examen d'admission audit stage, un droit de 100 francs.

ART. 9. — Les droits d'inscription et de bibliothèque sont perçus au profit des Universités.

Les droits de travaux pratiques (stage) sont perçus par les Universités, à charge pour elles de tenir compte des sommes encaissées pour cet objet aux établissements dans lesquels le stage aura été accompli.

Les droits d'examen d'admission au stage, d'examen d'obtention du diplôme, de certificat d'aptitude et de diplôme sont perçus au profit du Trésor.

ART. 10. — Tout candidat qui, sans excuse jugée valable par le jury, ne répond pas à l'appel de son nom le jour qui lui a été indiqué pour l'examen, perd le montant des droits d'examen qu'il a consignés.

Il est fait remise aux candidats ajournés des droits de certificat d'aptitude et de diplôme.

Dispositions transitoires. — ART. 11. — Un arrêté des ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture fixera, après avis de la section permanente du Conseil supérieur de l'Instruction publique et de la Commission technique permanente, les conditions dans lesquelles les chimistes-experts actuellement en exercice pourront être proposés, conformément à la loi, pour recevoir le diplôme de chimiste-expert.

Le même arrêté fixera la composition de la Commission qui sera instituée, conformément aux dispositions du dernier paragraphe de l'article unique de la loi du 6 juin 1913.

ART. 12. — Les chimistes-experts actuellement en exercice qui obtiendront, à titre de disposition transitoire, le diplôme, dans les conditions prévues par la loi du 6 juin 1913, acquitteront la totalité des droits d'examen, de certificat d'aptitude et de diplôme afférents aux examens dont ils sont dispensés.

ART. 13. — Les dispositions des articles 1 à 10 inclusivement du

présent décret seront applicables à dater de la publication de l'arrêté vise à l'article 1^{er} du présent décret.

ART. 14. — Le ministre de l'Instruction publique, le ministre de l'Agriculture et le ministre des Finances sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal Officiel* et inséré au *Bulletin des Lois*.

La lutte contre les produits et appareils d'origine allemande et les moyens de la rendre efficace (1).

— Nos lecteurs connaissent les efforts tentés de tous côtés, dans les sphères officielles comme dans le monde industriel et commercial, pour que la France puisse fabriquer sur son territoire les nombreux produits qu'on demandait jusqu'ici à l'Allemagne, soit parce que leur prix était plus avantageux, soit parce qu'ils répondaient, mieux que les mêmes produits de fabrication française à certaines conditions recherchées par les consommateurs.

Ces efforts devront nécessairement se manifester dans un assez grand nombre de branches du travail national, mais il ne semble pas contestable que, pour les produits chimiques destinés à l'industrie et à la pharmacie, une activité toute particulière s'impose à nos fabricants. Il en est de même pour une certaine catégorie d'appareils ou d'instruments de physique utilisés dans les laboratoires de chimie.

Si nous prenons, par exemple, la verrerie, nous constatons que celle dite d'Iéna jouit indiscutablement de certaines qualités que ne possèdent pas les mêmes articles sortant des usines françaises, et l'on peut affirmer que cette supériorité ne résulte nullement d'un caprice du consommateur. Que de fois n'est-il pas arrivé à quelques-uns d'entre nous d'entreprendre une recherche ou un essai quelconque et de perdre tout à coup le fruit d'un travail de plusieurs heures ou de plusieurs jours, parce qu'il s'était servi d'un ustensile en verre français incapable de résister à une température élevée ? Il ne paraît pas possible, à première vue, que les fabricants français soient dans l'impossibilité de trouver chez nous les matières premières et l'outillage leur permettant de fabriquer des ustensiles offrant la même résistance que les articles de provenance allemande ou autrichienne.

En ce qui concerne les appareils de précision, tels que microscopes, spectroscopes, réfractomètres, etc. et les appareils photographiques, nos fabricants se sont efforcés depuis plusieurs années de perfectionner leurs procédés, de manière à rivaliser avec leurs concurrents étrangers ; il faut néanmoins reconnaître que, pour quelques-uns de ces appareils, ceux provenant d'Allemagne sont notablement supérieurs à ceux de fabrication française, ne serait-ce qu'au point de vue du prix. Nous ne serions pas tout à fait équitables si, en signalant le succès des appareils allemands, nous ne faisons la part de l'engouement qui faisait parfois préférer, sans motif plausible, les produits portant une marque étrangère.

Il n'en est peut-être pas de même pour les papiers à filtrer. Certaines marques étrangères, très recherchées des chimistes s'adonnant aux analyses délicates qui exigent une très grande précision, ne peuvent être, pour l'instant tout au moins, concurrencées par les fabri-

(1) Cet article est emprunté à l'*Actualité scientifique* de décembre 1914.

vants français. Ceux-ci vont-ils enfin comprendre que leur intérêt leur commande de s'outiller de manière à donner satisfaction aux demandes qui leur seront certainement adressées par les chimistes français? Nous estimons qu'il ne se trouvera pas un seul de ces fabricants se refusant à s'engager dans la voie que nous indiquons, et cela sous prétexte qu'il n'est pas certain de réaliser, lorsqu'il aura modifié son matériel et ses procédés, des bénéfices suffisants pour compenser les sacrifices qu'il se sera imposés. Dans cet ordre d'idées, le patriotisme est le premier sentiment qui doit animer tous nos industriels ; ils devront aussi faire acte de persévérance. Ils seront très certainement défendus et protégés par les clauses du traité de paix qui interviendra après la guerre, lorsque l'Allemagne, vaincue sur les champs de bataille, sera contrainte d'accepter les conditions qui lui seront imposées par les nations alliées qui ont fermement résolu d'abattre l'ambition d'un peuple assez orgueilleux pour se croire prédestiné à dominer le monde entier, aussi bien au point de vue militaire que sur le terrain littéraire ou scientifique. Ils doivent toutefois se persuader que le résultat final ne sera obtenu qu'à la condition de ne pas perdre de temps, s'ils ne veulent pas arriver après les Anglais et les Américains, qui sont de tempérament plus entreprenant que les Français et qui n'hésiteront pas à risquer les capitaux nécessaires.

Les réflexions qui précèdent s'appliquent également aux produits chimiques destinés à l'industrie et à la pharmacie. Les Allemands ont acquis, dans la fabrication de ces produits, une suprématie mondiale dont ils étaient très fiers. Ils ont été encouragés dans une large mesure par leur gouvernement, et leurs usines ont pris, depuis un certain nombre d'années, un développement considérable. Ils ont, dans tous les pays, des représentants actifs et dévoués à leurs intérêts, qui les renseignent sur les besoins des consommateurs ; ils savent se plier aux exigences de leur clientèle et ne manquent pas de modifier leurs procédés de fabrication ou le mode de présentation de leurs produits, de manière à satisfaire au goût de leurs acheteurs.

Nous pensons pouvoir affirmer que les pouvoirs publics et le gouvernement se montreront très disposés à seconder en temps opportun les efforts auxquels nous convions les fabricants français.

Le premier de ces efforts consistera, pour les fabricants en question, à s'entourer des lumières d'hommes compétents et à créer dans leurs usines des laboratoires d'essai et de recherches dans lesquels seraient analysées les matières premières employées et qui seraient chargés de suivre les produits dans les diverses phases de leur préparation. Ce sont des laboratoires de cette sorte qui ont contribué à placer au premier rang l'industrie chimique allemande.

De son côté, le Syndicat central des Chimistes et Essayeurs de France ne négligera rien pour prêter aux industriels l'appui qui leur est nécessaire. Il ne faudrait pas croire que ce Syndicat ait le caractère d'une société commerciale désireuse de faire une affaire et de poursuivre la réalisation d'un bénéfice ; c'est un groupement corporatif qui n'a, dans les circonstances actuelles, d'autre but que de rechercher les mesures propres à faciliter la tâche de ses membres. Ceux-ci ont eu assez souvent l'occasion de regretter d'être obligés d'acheter des produits allemands pour ne pas saisir l'occasion actuelle d'aider les industriels de leurs conseils éclairés. Le Syndicat des Chi-

mistes comprend des spécialistes de toute sorte, et tous ses membres s'empresseront, suivant leur compétence, de donner aux fabricants les renseignements dont ils pourraient avoir besoin ; ils indiqueront les modifications à apporter à tel ou tel procédé, pour aboutir plus économiquement et plus rapidement au but poursuivi ; ils contrôleront le plus ou moins grand degré de pureté des produits fabriqués, ainsi que le degré d'exactitude des appareils et instruments. Les services qu'ils peuvent rendre sont considérables.

C. CRINON,

*Membre de la Chambre de Commerce de Paris
Secrétaire général du Syndicat central
des Chimistes de France.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelles recherches sur les quantités d'iode absorbées par l'essence d'anis pure,

par M. E. MORIN,

Professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Besançon.

J'ai eu l'occasion de doser la quantité d'essence d'anis que renferment des liqueurs d'anis; à cet effet, j'ai employé la méthode de l'indice d'iode. Dans tous ces dosages, j'ai toujours obtenu une quantité d'essence d'anis supérieure à celle qu'avait employée le propriétaire de la liqueur. J'en éprouvais une vive surprise. Cependant je m'appliquais à déterminer le plus exactement possible la quantité d'iode absorbée, en employant une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium N/10 bien vérifiée. Or, le résultat final, c'est-à-dire la quantité d'essence d'anis que renfermait un litre de la liqueur, s'obtenait en divisant le poids d'iode absorbé par l'indice d'absorption de l'iode de ladite essence, qui est, selon les auteurs, de 1 gr.391. Le résultat de cette opération arithmétique étant supérieur à la quantité réelle d'essence d'anis que renfermait la liqueur, on pouvait conclure que l'indice d'iode de l'essence employée était trop faible. C'est alors que j'eus l'idée de déterminer expérimentalement la valeur de l'indice de l'essence d'anis pure.

Avec cette essence d'anis pure, j'ai préparé trois types de liqueur d'anis avec de l'alcool neutre bon goût à 95° dilué à 50° :

Le N° 1 était une liqueur d'anis à 50°, renfermant 0gr.80 d'essence d'anis par litre ;

Le N° 2, une liqueur d'anis à 50°, renfermant 1gr. d'essence d'anis par litre ;

Le N° 3, une liqueur d'anis à 50°, renfermant 1gr.20 d'essence d'anis par litre.

Je procédai aux dosages de l'essence d'anis dans ces trois types de liqueur d'anis en employant la méthode de l'indice d'iode.

La technique de cette méthode est bien connue.

Réactifs employés. — Solution de 50gr. d'iode dans un litre d'alcool à 95° ;

Solution de 60gr. de chlorure mercurique dans un litre d'alcool à 95° ;

MARS 1915.

Solution N/10 d'hyposulfite de sodium ;
Solution à 20 p.100 d'iodure de potassium ;
Solution fraîche d'amidon.

Mode opératoire. — Pour chaque liqueur d'anis, j'ai dosé l'essence d'anis en préparant, dans des flacons bouchés à l'émeri d'une capacité de 250 cc. :

1° Un échantillon type, formé de 50 cc. d'alcool à 50°, additionné de 25 cc. d'un mélange à parties égales de la solutions d'iode et de la solution de chlorure mercurique ;

2° Un échantillon composé de 50 cc. de la liqueur d'anis, additionné de 25 cc. d'un mélange à parties égales des solution d'iode et de chlorure mercurique.

Les flacons bouchés ont été abandonnés pendant trois heures à une température de 15 à 18° (température du laboratoire). Au bout de trois heures, chaque flacon a été additionné de 10 cc. de la solution d'iodure de potassium, puis titré avec la solution N/10 d'hyposulfite de sodium. La fin de la réaction était indiquée par quelques cc. de la solution d'amidon ajoutée lorsque les solutions ne possédaient plus qu'une teinte jaune pâle. L'addition continuée de l'hyposulfite de sodium faisant disparaître la couleur produite par la solution d'amidon indiquait le terme de la réaction.

Résultats. — Dans ce qui va suivre, nous désignerons par N le nombre de cc. de la solution N/10 d'hyposulfite de sodium employé pour décolorer l'échantillon type.

Par N' le nombre de cc. de la même solution d'hyposulfite de sodium nécessaires pour décolorer le 2^e échantillon, et enfin 1 gr.391 sera le nombre adopté jusqu'ici comme représentant la quantité d'iode absorbé par 1 gr. d'essence d'anis.

N° 1. — LIQUEUR RENFERMANT 0 gr. 80 D'ESSENCE D'ANIS PURE
PAR LITRE.

L'analyse a donné les résultats suivants :

N = 44 cc.2 ; N' = 39 cc. ; N-N' = 5 cc.2, qui, traduits en poids d'iode absorbé, donnent :

$$0 \text{ gr.} 254 \times 5,2 = 1 \text{ gr.} 3208 \text{ d'iode.}$$

Ce poids d'iode représente un poids d'essence d'anis de

$$\frac{1 \text{ gr.} 3208}{1 \text{ gr.} 391} = 0 \text{ gr.} 9495 \text{ d'essence d'anis par litre.}$$

Ce poids d'essence d'anis, trouvé par l'analyse, est bien supérieur au poids de 0 gr.80 qui a été employé pour la fabrication de la liqueur. L'excès du poids trouvé sur le poids employé est de :

$$0 \text{ gr.} 9495 - 0 \text{ gr.} 80 = 0 \text{ gr.} 1495.$$

Si l'on calcule l'excès pour 100, on trouve :

$$\frac{0\text{gr.}1495 \times 100}{0\text{gr.}80} = 18,68\text{p.}100.$$

On déduit que l'indice d'iode, ou la quantité d'iode absorbé par 1gr. de l'essence d'anis employée, est de :

$$\frac{1\text{gr.}3208 \times 100}{80} = 4\text{gr.}651.$$

N° 2. — LIQUEUR RENFERMANT 1GR. D'ESSENCE D'ANIS PURE
PAR LITRE.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$N = 44\text{cc.}4$; $N' = 37\text{cc.}7$; $N-N' = 6\text{cc.}7$, qui, traduits en poids d'iode absorbé, donnent :

$$0\text{gr.}254 \times 6,7 = 1\text{gr.}7018 \text{ d'iode.}$$

Ce poids d'iode représente un poids d'essence d'anis de

$$\frac{1\text{gr.}7018}{1\text{gr.}391} = 1\text{gr.}2234.$$

Ce poids d'essence d'anis, trouvé par l'analyse, est bien supérieur au poids de 1gr. qui a été employé pour la fabrication de la liqueur. L'excès du poids trouvé sur le poids employé est de :

$$1\text{gr.}2234 - 1\text{gr.} = 0\text{gr.}2234, \text{ soit un excès p } 100 \text{ de } 22,34.$$

On déduit ainsi que l'indice d'iode de l'essence d'anis est de 1gr.7018.

N° 3. — LIQUEUR RENFERMANT 1GR.20 D'ESSENCE D'ANIS PURE
PAR LITRE.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$N = 45\text{cc.}$; $N' = 36\text{cc.}8$; $N-N' = 8\text{cc.}2$, qui, traduits en poids d'iode absorbé, donnent :

$$0\text{gr.}254 \times 8,2 = 2\text{gr.}0828 \text{ d'iode.}$$

Ce poids d'iode représente un poids d'essence d'anis par litre de

$$\frac{2\text{gr.}0828}{1\text{gr.}391} = 1\text{gr.}4973 \text{ d'essence d'anis par litre.}$$

Ce poids d'essence d'anis, trouvé par l'analyse, est supérieur au poids de 1gr.20 qui a été employé pour la préparation de la liqueur. L'excès de poids trouvé sur le poids employé est de :

$$1\text{gr.}4973 - 1\text{gr.}20 = 0\text{gr.}2973.$$

Si l'on calcule l'excès pour 100, on trouve :

$$\frac{0\text{gr.}2973 \times 100}{120} = 24\text{gr.}77\text{p.}100.$$

On déduit que l'indice d'iode de l'essence d'anis donné par cette analyse est :

$$\frac{2\text{gr.}0828 \times 100}{120} = 1\text{gr.}7356.$$

Conclusions. — Des résultats précédents, on conclut :

1^o Que les indices d'iode déterminés sont supérieurs à l'indice d'iode employé pour doser les quantités d'essence d'anis que renferment les liqueurs d'anis ;

2^o Que les indices d'iode déterminés ne sont pas constants et varient avec les quantités d'essence d'anis dissoutes ;

3^o Que la moyenne arithmétique des trois indices est de :

$$\frac{1\text{gr.}6510 + 1\text{gr.}7018 + 1\text{gr.}7356}{3} = 1\text{gr.}6961.$$

Cette moyenne est bien éloignée de 1gr.391 ; elle ne peut être appliquée en analyse que pour les liqueurs d'anis dont la teneur en essence est voisine de 1gr.

4^o Cet indice d'iode de l'essence d'anis pure est voisin de celui qu'avait déterminé Barenthin et qu'il avait fixé à 1gr.640.

Besançon, le 2 janvier 1915.

Détermination de l'indice d'iode par la méthode de Hübl dans les liqueurs alcooliques. — Indice d'iode des huiles essentielles,

par M.-R. MARCILLE, à Tunis.

Malgré les nombreux travaux qu'a déjà suscités la détermination de l'indice d'iode par la méthode de Hübl, l'action de la lumière, durant ce dosage, n'a pas encore été signalée comme cause nettement influençante.

Si l'effet de cet agent est peu sensible lorsqu'on opère sans utiliser l'alcool comme dissolvant des corps à essayer, il devient, dans le cas contraire, nettement marqué.

Ce dernier mode de procéder est, en particulier, celui employé pour la détermination de l'indice d'iode des huiles essentielles, donnée qui constitue la base de l'appréciation de la teneur en essences des liqueurs alcooliques.

Certaines législations nouvelles ayant réglementé la vente de quelques-unes de ces boissons, en spécifiant même leur teneur maxima en essences (1), on comprend l'importance d'un procédé

(1) Un décret tunisien interdit dans la Régence la vente de l'absinthe, de l'aoisette, des eaux-de-vie anisées, mais tolère la liqueur d'anisette ren-

de dosage exact de ces composés, puisque, des résultats obtenus, peuvent dépendre des poursuites correctionnelles.

Ayant eu à pratiquer ces analyses, nous avons eu la surprise, en utilisant la technique indiquée dans les méthodes officielles pour l'analyse des denrées alimentaires et en tenant compte des observations déjà présentées sur ce dosage par M. A. Auguet (1), d'obtenir, pour une même solution d'anéthol de Russie, des indices variant d'un jour à l'autre entre 0,8 et 2,0, alors que l'indice mentionné dans les méthodes officielles est de 1,391.

Après divers essais, nous avons été conduit à noter l'importance que présentait, dans ce dosage, le titre alcoolique des solutions et la luminosité durant le temps de contact avec la liqueur d'iode.

Voici, résumé en un tableau, le résultat de nos observations.

NOMBRE DE CENTIMÈTRES CUBES DE SOLUTION D'HYPOSULFITE DE SODIUM N/5 AJOUTÉS AUX ESSAIS POUR LA FIXATION DE L'IODE RESTÉ LIBRE.

	Contact opéré en		
	Chambre noire	Lumière atténuée	Lumière vive
Témoins : alcool 95° . . .	50,0	49,1	46,1
— — 80° . . .	49,7		
— — 50° . . .	49,0	47,6	38,5
— — 40° . . .	48,6		
Essence d'anis (100 mgr.), en solution dans l'alcool à 95°.	39,4	37,0	33,4
Essence d'anis (100 mgr.), en solution dans l'alcool à 50°.	39,0	33,4	25,4
Essence de térébenthine (80 mgr.) en solution dans l'al- cool à 95°	29,9		29,6
Essence de térébenthine (80 mgr.) en solution dans l'al- cool à 50°	27,8	27,6	27,3
Distillat d'absinthe, 50 cc., ramené à 50°	33,4	33,0	26,3

On en déduit les indices d'iode suivants :

fermant au maximum 27° d'alcool, 0gr.9 par litre d'essence d'anis et au minimum 300 gr. de sucre.

Un décret marocain interdit l'importation des produits similaires contenant plus de 10 milligr. d'essence par degré d'alcool, avec maximum de 450 milligr.

(1) *Annales des falsifications*, 1913, p. 385.

IODE FIXÉ PAR UN GRAMME D'ESSENCE
(par litre pour l'absinthe)

Nature des essences	Contact opéré en		
	Chambre noire	Lumière atténuée	Lumière vive
Essence d'anis en solution dans l'alcool à 95°.	1,35	1,54	1,62
Essence d'anis en solution dans l'alcool à 50°.	1,27	1,80	1,57
Essence de térébenthine en so- lution dans l'alcool à 95° .	3,49		2,67
Essence de térébenthine en so- lution dans l'alcool à 50°. .	3,36	3,18	1,78
Liqueur d'absinthe, marque CP.	2,7	3,7	3,1

Influence du titre alcoolique. — La base prise pour le calcul de ces indices fut naturellement le témoin de même degré alcoolique, mais, lorsque cette prescription n'est pas exactement suivie, il en résulte de notables divergences dont il est facile de se rendre compte. C'est ainsi que, pour l'essence d'anis, si, dans l'essai en solution à 95°, on prenait pour base le témoin à 50° et inversement, les indices deviendraient alors, en lumière atténuée 1,35 et 2,0 et en lumière vive 0,605 et 2,68. Cependant, même en tenant compte de cette observation, des différences n'en existent pas moins entre les indices d'iode d'une même essence suivant le titre alcoolique des solutions ; les écarts avec certaines essences atteignent 15p.100.

Il convient donc, lorsqu'on veut déterminer le titre en essence d'une liqueur, de prendre pour terme de comparaison l'indice d'une solution type de même degré alcoolique et d'opérer sur le même volume de liquide.

Cette manière d'opérer n'est pas toujours suivie dans la pratique actuelle ; on utilise les liqueurs au degré de distillation (de 30° à 60°), alors que les indices des essences types données comme bases ont été obtenues avec des solutions de 80° ou 90°. La recommandation a bien été faite d'ajouter 10 à 15 cc. d'alcool à 95° dans les cas où le degré de la liqueur est inférieur à 49°, mais le seul motif de cette addition est d'éviter la précipitation de l'iodure de mercure.

La pratique qui semblerait s'imposer à ce sujet, ce serait d'adopter, pour ce dosage, un titre alcoolique uniforme, aussi bien pour les liqueurs que pour les solutions types et de toujours

employer strictement le même volume de ces solutions. Le titre de 50° et le volume de 100 cc. nous ont paru les plus convenables.

Nous opérons de la manière suivante :

Pour les types d'essences, nous préparons de 125 à 250 cc. de solution à 4 gr. par litre, en dissolvant le poids d'essence voulu, exactement pesé, dans l'alcool à 80°. Ce titre n'a rien de rigoureux, mais il importe de connaître le degré de la solution.

Pour les essais, on prélève 100 milligr. d'essence, soit 25 cc. ; cette solution étant à fort degré, on calcule le volume d'eau qu'on doit y ajouter pour obtenir un mélange à 50°, puis la quantité d'alcool à 50° nécessaire pour parfaire à 100 cc. le volume total.

L'alcool à 50° doit être préparé quelques heures avant son emploi, pour que le mélange ait repris la température ambiante au moment de l'essai.

Avec une solution à 80°, on verserait successivement dans le flacon à essai : 60 cc. d'alcool à 50°, mesuré simplement avec une éprouvette, 25 cc. de solution d'essence et 15 cc. d'eau.

Pour les distillats ou les solutions indéterminées, on agit d'une manière semblable, après avoir calculé, par une règle de proportions, la quantité d'eau ou d'alcool à 95° à ajouter pour ramener le liquide à 50°.

Par exemple, pour une absinthe à 60°, on note qu'il faut l'adjoindre d'eau dans la proportion de 50 à 10 ; on pourra alors soit mesurer 50 cc. de distillat, 10 cc. d'eau et 40 cc. d'alcool à 50°, ou bien verser dans une fiole sèche, 100 cc. de distillat et 20 cc. d'eau, mélanger et prélever 100 cc. du mélange.

Pour un distillat à 35°, auquel il faut adjoindre de l'alcool à 95° dans la proportion de 45 à 15, on prélèverait 100 cc. du mélange de 90 cc. de distillat et de 30 cc. d'alcool à 95°.

Influence de la luminosité. — L'influence de la luminosité durant le dosage est également manifeste ; les différences qu'elle apporte dans la détermination de l'indice d'iode sont considérables, atteignant parfois 40 p. 100, avec cette particularité de ne pas se manifester toujours dans le même sens suivant les essences.

Les chiffres indiqués comme ayant été obtenus en *lumière vive* proviennent d'essais effectués fin octobre, les flacons les contenant ayant été, durant les trois heures de contact, laissés dans une petite cour à l'abri du soleil, mais soumis à l'action de sa réverbération.

Ce ne sont pas là sans doute les conditions de la pratique, mais, lorsqu'on opère ces dosages en été, dans les pays où

la lumière possède une action actinique très puissante, comme c'est le cas dans l'Afrique du Nord, une luminosité approchante peut fort bien exister à l'intérieur de certaines pièces des laboratoires.

De plus, si l'on n'y prend garde, certains flacons peuvent, durant le temps de contact, se trouver mis à l'abri ou accidentellement recouverts, alors que d'autres sont plus directement exposés à la lumière directe, d'où des différences fort sensibles. C'est ainsi qu'en opérant sans prendre de précautions à ce sujet, nous avons obtenu, comme nous le signalions au début, pour la même essence d'anis, des indices d'iode variant de 0,8 à 2,0.

De ces constatations il résulte qu'il est nécessaire d'effectuer ces dosages en chambre noire, en prenant même le soin, dès qu'on a ajouté la liqueur d'iode, de soustraire les flacons à l'action de la lumière artificielle éclairant la pièce.

Grâce seulement à ces mesures, nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants dans ces dosages.

Influence de la température. — La température exerce aussi une action non négligeable, influençant plus encore les témoins que les solutions d'essences, de sorte que finalement les indices d'iode varient en sens inverse de la température.

Nous avons ainsi trouvé, pour l'essence d'anis, un indice de 1,21 à 25°, 1,27 à 20°, 1,33 à 15°, 1,4 à 12°.

Pour les témoins, nous avons observé, entre ceux à 95° et ceux à 50°, dans le volume d'hyposulfite ajouté, une différence de 1 cc.5 à 25°, de 1 cc.0 à 20° et de 0 cc.5 à 15°.

Aussi, pour les essais précis, convient-il de déterminer toujours l'indice de l'essence type conjointement avec celui de la liqueur à analyser.

Influence de la teneur en essences. — La teneur en essence de la solution n'est pas non plus indifférente; en voici quelques exemples :

Nature de la solution	Prise d'essai	Indice
Anéthol russe	100 mgr.	1,27
—	40 —	1,20
Essence de térébenthine . . .	80 —	3,36
—	60 —	3,23
—	40 —	3,10
—	20 —	2,70
Distillat d'absinthe.	50 cc.	2,70
—	20 —	2,59

En résumé, la détermination de l'indice d'iode des essences réclame les précautions suivantes :

Employer un volume de solution alcoolique uniforme et de même degré dans tous les essais. Nous prenons 100 cc. de solution à 50° ;

Ajouter la solution chloriodomercurique (30 cc.) en chambre noire et maintenir les flacons dans l'obscurité durant la durée du contact ;

Pour les dosages précis, effectuer toujours simultanément un essai avec une liqueur d'essence type, la teneur en essence de cet essai devant se rapprocher de celle du produit dont on détermine le titre.

Nous espérons fournir prochainement un tableau des indices des principales essences obtenus en suivant cette technique, les circonstances ne nous ayant pas encore permis de réunir tous les échantillons nécessaires.

Nouvelles réactions des acides libres ou salifiés du sélénium et du tellure,

Par M. G. DENIGES.

Le nitrate mercureux, préparé suivant la formule que j'ai déjà donnée (1), est un très bon réactif des acides sélénié, sélénieux et tellurique, ainsi que je vais le montrer.

Acide sélénié. — Une solution de cet acide ou de ses sels solubles, additionnée de un demi-volume à un volume de réactif mercureux, donne un précipité blanc, légèrement crème, de séléniate mercureux, qui devient rapidement cristallin dès que les solutions sont au titre d'un millième. Avec ces dernières, le précipité, examiné au microscope, a l'aspect des mâcles représentées dans la partie droite de la moitié 1 de la figure A.

Avec des concentrations plus fortes (un centième et au-delà), les groupements cristallins ont les apparences qu'offrent les dessins de la partie gauche de la même moitié 1.

Acide sélénieux. — Le nitrate mercureux est un réactif extrêmement sensible de l'acide sélénieux et des sélénités solubles, qu'il insolubilise à l'état de sélénite mercureux : c'est ainsi que 2 cc. d'une solution d'acide sélénieux au cent millième (0 gr. 01 par litre), additionnés de 0 cc. 5 de nitrate mercureux, donnent encore un trouble appréciable.

(1) Faire dissoudre 10 gr. de nitrate mercureux du commerce dans un mélange de 10 cc. d'AzO³H (D = 1,39) et de 100 cc. d'eau.

La sensibilité peut être même poussée plus loin en employant cinq à dix fois moins de réactif pour la même quantité de solution sélénieuse. Elle dépasse ainsi celle des chlorures vis-à-vis des sels mercurieux.

Lorsque la concentration des solutions atteint 1 gr. d'acide sélénieux par litre, le précipité qu'y détermine le réactif est abondant et devient rapidement cristallin.

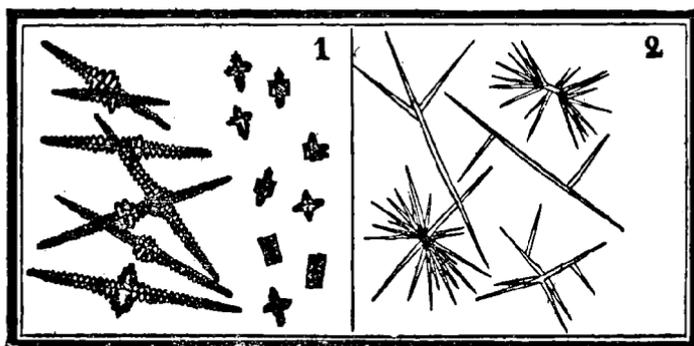


Fig. A.

En mettant, sur une lame de verre, une gouttelette de solution d'acide sélénieux à 10 p. 100, à laquelle on superpose, sans mélanger, c'est-à-dire en laissant la diffusion se faire toute seule, une gouttelette un peu plus petite de nitrate mercurieux, et en examinant au bout de quelques minutes au microscope, de préférence sans recouvrir la préparation d'une lamelle de verre, on observe les groupements aiguillés cristallins que représente la moitié 2 de la figure A.

La transformation facile du sélénium métalloïdique en acide sélénieux et la possibilité de mettre en évidence de fort minimes quantités de ce dernier produit, grâce au nitrate mercurieux, m'a permis de caractériser et même de doser des traces de sélénium, ainsi que je l'indiquerai dans une note spéciale.

Acide tellurique. — Lorsque, à une solution aqueuse d'acide tellurique ou d'un tellurate, on ajoute la moitié de son volume du même réactif nitro-mercurieux dont il a été question plus haut pour les acides sélénieux et séléniq, on obtient rapidement, dès que la concentration de cette solution atteint 3 à 4 p. 100 (en acide tellurique), un précipité jaune de tellurate mercurieux, devenant rapidement cristallin.

Au microscope, ce produit se présente sous l'aspect de petites lamelles tricliniques, de couleur jaune, soit isolées, soit, le plus souvent, en amas sphéroïdes au pourtour hérissé de pointes

formées par les angles des cristaux lamellaires générateurs (fig. B).

Cette réaction peut être appliquée à l'identification rapide de l'acide tellurique ou de ses sels, lorsqu'on les possède à l'état solide.

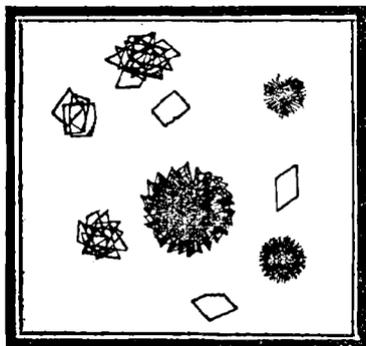


Fig. B.

Il suffit, pour cela, de déposer sur une lamelle de verre quelques parcelles (4 à 5 milligr.) d'un de ces produits et de les recouvrir d'une petite goutte de nitrate mercureux, dans laquelle on les broye avec l'extrémité arrondie d'un agitateur. Dès que le mélange présente des granulations jaunes, on l'abandonne à lui même pendant quelques minutes, puis on l'examine au microscope, et l'on constate la présence des lamelles tricliniques ou de leurs groupements, représentés fig. B, s'il s'agit réellement d'acide tellurique libre ou salifié.

Nouvelle réaction permettant d'identifier des traces de sélénium,

Par M. G. DENIGÈS.

J'ai appliqué à l'identification du sélénium, et je compte l'appliquer à son dosage, même lorsqu'il est en fort petite quantité, la réaction très sensible que j'ai décrite ci-dessus au sujet de l'action du nitrate mercureux sur l'acide sélénieux et qui consiste dans la formation de sélénite mercureux extrêmement peu soluble dans l'eau froide.

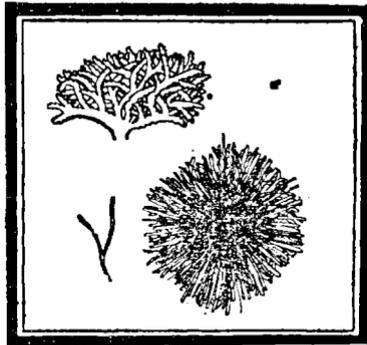
Pour cela, le sélénium à identifier (quelques parcelles) est introduit dans un petit tube à essai avec 0cc.1 à 0cc.2 d' AzO^3H pur ($D = 1,39$) par milligr. de sélénium essayé; on porte à l'ébullition, qu'on maintient doucement jusqu'à transformation du métalloïde en acide sélénieux, ce qui se manifeste par la dis-

parition complète de parcelles rougeâtres dans le liquide et aussi, parce qu'il ne se produit plus de vapeurs nitreuses jaunes au sein du liquide d'attaque.

Ce point atteint, on ajoute autant de cc. d'eau qu'on a employé, initialement, de dixièmes de cc. d' AzO^3H , et l'on agite; on ajoute autant de solution de nitrate mercureux (solution au dixième de nitrate mercureux du commerce additionné du dixième de son volume d' AzO^3H pur), et l'on agite.

S'il ne s'est pas produit de précipité lors de ce mélange, on porte le tube sous un courant d'eau froide, en l'agitant légèrement, et, dès qu'un trouble commence à se former, on l'abandonne à lui-même, et bientôt apparaît un précipité blanc, cristallin, abondant, de sélénite mercureux.

Parfois le sel reste en sursaturation malgré le refroidissement complet; il suffit alors, pour l'insolubiliser et le faire apparaître, de frotter assez fortement avec une baguette de verre les parois du tube en contact avec le liquide, comme cela arrive avec le phosphate ammoniaco-magnésien et les picrate et bitartrate de potassium.



On peut, d'ailleurs, favoriser la formation du produit insoluble en évaporant un peu plus fortement l'acide nitrique, lors de l'attaque du sélénium, et en n'ajoutant ensuite que la moitié de l'eau et du nitrate mercureux prescrit.

Lorsque le précipité, dont le volume contraste par sa forte masse avec celui du sélénium mis en œuvre, est bien formé, on l'examine au microscope, et l'on observe les formes représentées dans la figure ci-dessus.

Lorsque le sélénium à identifier est en quantité extrêmement minime, on peut effectuer la réaction microchimique sur la lame même.

Pour cela, on réunit les parcelles correspondantes sur un

point très limité d'une lame porte-objet, et on les recouvre d'une gouttelette d' AzO^3H pur ; on chauffe dans l'air chaud d'une veilleuse de gaz ou d'une petite flamme à essence, de façon à amener, sans qu'elle s'étale, une très légère ébullition de la goutte d'acide ; lorsqu'elle est presque évaporée, la lame étant encore chaude, on laisse l'évaporation s'achever spontanément, en agitant, au besoin, doucement la lame.

Si des parcelles de sélénium persistent encore, on peut renouveler une ou deux fois la même opération avec de nouvelles gouttelettes d' AzO^3H .

L'évaporation finale étant terminée et le refroidissement étant complet, il suffit de porter sur le résidu une petite goutte d'un mélange à volumes égaux du réactif mercurieux et d'eau, soit en nature, soit additionné du vingtième de son volume d' AzO^3H , pour voir apparaître bientôt les cristaux caractéristiques.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction très sensible de l'apomorphine. — MM. GRIMBERT et LECLÈRE (Société de pharmacie de Paris, séance du 2 décembre 1914). — Les solutions de chlorhydrate d'apomorphine se colorent spontanément, au contact de l'air, en vert-bleuâtre. Cette coloration, qui résulte d'une oxydation, est encore visible dans les solutions au dix-millième ; on peut, par la technique suivante, rendre la réaction plus sensible encore : on prend dans un tube 5cc. de solution d'apomorphine ; on ajoute successivement 5 gouttes d'une solution saturée de bichlorure de mercure et 5 gouttes d'une solution d'acétate de soude au dixième, et l'on fait bouillir pendant quelques secondes ; après refroidissement, on ajoute 1 à 2cc. d'alcool amylique, qui dissout la matière colorante formée et prend une couleur bleue plus ou moins intense.

Cette réaction permet de caractériser l'apomorphine dans des solutions à 1 p. 500000, qui ne donnent aucun trouble avec le réactif de Mayer.

Dans une solution récente au millième, il se produit, après l'addition d'acétate de soude, une teinte rougeâtre, suivie d'un trouble qui se transforme, à l'ébullition, en un précipité volumineux, de couleur bleu foncé, soluble dans l'alcool amylique.

L'apomorphine a la propriété de réduire à froid le nitrate d'argent ammoniacal, mais cette réaction n'est pas spécifique et n'est sensible que dans la limite du cinquante millième.

Caractérisation de traces de strychnine par le carbonate de manganèse en milieu sulfurique. —

M. G. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juin 1914). — On lit dans les ouvrages de chimie qu'on peut déceler la présence d'un millièrne de milligr. de strychnine à l'aide du bichromate de potasse en présence de SO^4H^2 ; M. Guérin a constaté qu'il est difficile d'obtenir la coloration bleue caractéristique avec une dose de strychnine inférieure au centième de milligr.; d'autre part, cette coloration est assez fugace.

On obtient de meilleurs résultats, d'après M. Guérin, avec le réactif de Mandelin (solution sulfurique d'acide vanadique) et avec le réactif de Wenzell (solution sulfurique d'anhydride permanganique); pour se servir de ces réactifs, on y plonge l'extrémité d'une baguette de verre, qu'on promène sur le résidu alcaloïdique, et il se développe immédiatement une coloration bleue, qui passe lentement au rouge-cerise.

On peut encore recourir avantageusement à la réaction de Sonnenschein, qui consiste à dissoudre l'alcaloïde dans 2 ou 3 gouttes de SO^4H^2 et à ajouter une minuscule parcelle d'oxyde de cérium; il se produit une coloration bleue, virant lentement au rouge. M. Guérin trouve plus commode d'opérer en délayant 0gr.40 d'oxyde cérosocérique dans 1cc. d'eau et de dissoudre le mélange dans 50gr. de SO^4H^2 pur; on se sert d'une baguette de verre, qu'on trempe dans le réactif et qu'on promène sur le résidu alcaloïdique.

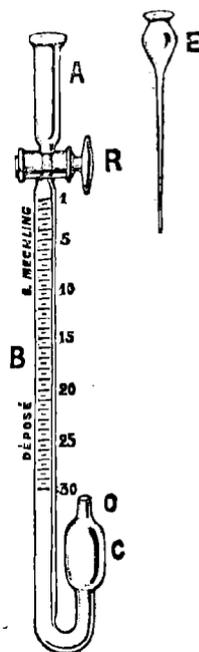
M. Guérin propose une réaction tout aussi sensible que les précédentes, et qui consiste à dissoudre le résidu alcaloïdique dans 2 ou 3 gouttes de SO^4H^2 ; on ajoute alors 2 ou 3 milligr., au plus, de carbonate de manganèse, et l'on agite avec une baguette de verre; on observe une coloration bleue, qui vire peu à peu au violet.

Dosage de l'urée. — MM. DESGREZ et MOOG (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 juillet 1914). — L'appareil imaginé par MM. Desgrez et Moog présente l'avantage de permettre d'opérer dans une cuve à eau; ils se servent de chloroforme pour remplir l'uréomètre. Ils ont constaté qu'un corps pulvérulent, ajouté au réactif, joue le rôle de catalyseur et contribue à accélérer la décomposition de l'urée et à la rendre complète à 17°; le corps qui remplit le mieux ce rôle auxiliaire est la terre d'infusoires. Voici la formule du réactif de MM. Desgrez et Moog:

Mercure	50 gr.
Acide nitrique à 36° B.	100 —

On fait dissoudre à froid; d'autre part, on agite 1gr. de terre d'infusoires avec 100gr. d'eau; on laisse déposer pendant une minute, et l'on prélève le liquide surnageant, qu'on ajoute volume à volume à la solution mercurique.

Quant à l'uréomètre, il se compose d'un tube gradué en dixièmes ou en vingtièmes de cc., surmonté d'une partie cylindrique A séparée du tube gradué par un robinet R; le tube gradué est recourbé à sa partie inférieure, de manière à former une courte branche ascendante, terminée par une ampoule C; pour remplir l'appareil, on bouche l'orifice O avec le doigt, et l'on verse le chloroforme dans l'entonnoir E, dont la douille, très fine, peut pénétrer dans la voie du robinet R. Lorsque le niveau du liquide atteint la partie médiane du réservoir A, on retire l'entonnoir, et, soulevant doucement le pouce placé en O, on laisse le chloroforme remplir la partie B. Le robinet R est alors fermé; à partir de ce moment, l'appareil étant fixé dans un porte-burette annexé à la cuve à eau, on y introduit successivement le liquide à doser, l'eau de lavage et le réactif; le remplissage étant terminé, l'uréomètre est plongé dans une cuve à eau dont la température est maintenue à une température voisine de 25°. S'il s'agit d'urine, on opère sur 1cc., et l'on effectue le lavage avec environ 2cc.; on introduit alors 6cc. de réactif.



Dès le début, le dégagement gazeux est abondant; on soulève l'appareil; au bout de 30 minutes de repos, on sort l'uréomètre, et on l'agite en bouchant l'orifice O avec le pouce. L'agitation doit être pratiquée d'avant en arrière, de manière à éviter la formation d'une émulsion entre le chloroforme et le liquide aqueux; on répète cette agitation 2 ou 3 fois à 2 minutes d'intervalle; on fixe alors l'uréomètre; on lave le gaz en faisant passer par le réservoir A 150cc. d'eau (il est utile d'agiter fortement le liquide); au cours de ce lavage, on a dissous la majeure partie de l'acide carbonique; le restant est enlevé à l'aide de 2cc. d'un mélange à parties égales de lessive de potasse et d'eau, qu'on laisse s'écouler lentement dans l'appareil; il ne reste plus, pour ramener le chloroforme au même niveau dans les deux branches, qu'à incliner fortement l'appareil, tout en maintenant la petite branche au-dessus de la grande; on termine le dosage à la manière ordinaire, en faisant la lecture dans une cuve à eau.

MM. Desgrez et Moog ont vérifié l'exactitude obtenue avec leur uréomètre en opérant avec des solutions d'urée de titre connu; cette exactitude ne peut guère être obtenue à 17° qu'au bout d'une heure, tandis que le dosage peut être terminé en 40 minutes si l'on opère à 25° ou 35°.

Parmi les corps qu'on trouve dans l'urine avec l'urée, il y a l'allantoïne, qui se décompose lentement dans les conditions ci-dessus indiquées, mais l'urine humaine en contient si peu que l'erreur commise est bien faible.

Dosage de petites quantités d'urée par l'hypobromite de soude; nouvel uréomètre.—M. le Dr MESTREZAT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} août 1914). — Depuis quelque temps, on attache une grande importance, au point de vue du diagnostic et du pronostic, au dosage de l'urée dans les liquides de l'économie autres que l'urine (sang, liquide céphalo-rachidien). Ce dosage est généralement effectué à l'aide de l'hypobromite de soude; sans doute, on dose en même temps quelques composés voisins de l'urée, mais la surcharge est assez minime pour être à peu près négligeable.

On a adressé au procédé de dosage de l'urée par l'hypobromite de soude d'autres reproches, qui seraient plus graves s'ils étaient fondés. Certains expérimentateurs prétendent que, avec des liquides contenant de faibles quantités d'urée, les rendements en azote diminuent rapidement, pour tomber à 50 et 70 p. 100.

D'autres accusent l'hypobromite d'attaquer le mercure avec dégagement gazeux.

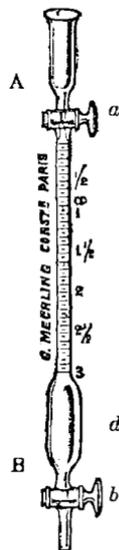
MM. Grimbert et Laudat ont montré que ces critiques ne sont pas justifiées, et leurs assertions sont confirmées par M. Mestrezat. En ce qui concerne la critique relative à la décomposition incomplète de l'urée, M. Mestrezat fait observer que c'est, au contraire, lorsqu'on a à doser de faibles quantités d'urée que la réaction est la plus complète, mais à la condition de *ne pas trop diluer la prise d'essai et de réaliser une agitation suffisante du mélange*.

Relativement au dégagement gazeux qui se produirait lorsque l'hypobromite se trouve en présence du mercure, on se méprend sur le phénomène qui se produit; sans doute, il y a un léger dégagement de gaz, mais ce gaz n'est autre chose que de l'oxygène dont la solution d'hypobromite est saturée et qui se trouve libéré sous l'influence d'une agitation énergique. Il suffit donc de soumettre l'hypobromite de soude à l'action du vide, avant de l'employer, pour voir disparaître les surcharges observées. D'ailleurs, de ce chef, la surcharge ne dépasse guère 1/20 de cc. pour 5 cc. de réactif.

Connaissant les conditions à observer pour obtenir des résultats précis, M. Mestrezat préconise un modèle d'uréomètre à mercure permettant d'éviter les causes d'erreurs. Dans cet uréomètre, la chambre gazométrique est réduite et étroite, de manière que les divisions soient très espacées; tout volume gazeux accessoire, étranger à l'azote dégagé, est évité, les moindres varia-

tions de température et de pression pouvant entraîner des erreurs appréciables. De plus, la réaction étant exothermique, il est nécessaire de pouvoir immerger complètement l'appareil dans l'eau. La prise d'essai doit être diluée au minimum, et l'uréomètre doit être construit de manière à permettre une action énergétique.

L'appareil proposé par M. Mestrezat dérive du tube primitif d'Yvon ; il est caractérisé par une chambre gazométrique de 3 cc., divisée en dixièmes de cc. ; il porte à sa partie inférieure un deuxième robinet, dit *robinet d'agitation* ; avec le tube d'Yvon, on est obligé d'obturer l'extrémité inférieure avec le pouce, sur lequel le gaz exerce une pression assez forte, ce qui fait qu'il est difficile de prolonger suffisamment l'agitation et de la faire aussi énergique que possible. L'appareil est surmonté d'un entonnoir A, dont la capacité est de 10 cc. environ ; la capacité du réservoir *d* est de 20 à 22 cc., et la longueur totale de l'appareil est de 43 cc. (cet appareil est construit par la maison Mechling, constructeur, 7, rue des Grands-Degrés, Paris).



On commence par remplir l'appareil de mercure par l'extrémité B, après avoir refermé le robinet *a* ; on retourne l'appareil plein sur le mercure, et l'on introduit successivement, par l'entonnoir A, 4 cc. du liquide à examiner ; on lave avec 2 cc. d'eau distillée ; on ajoute 5 cc. de solution d'hypobromite de soude (formule Yvon) ; lorsque le premier dégagement d'azote est terminé, on ferme le robinet *b*. On agite en effectuant 3 à 4 séries de 20 retournements brusques et complets de l'appareil. Entre chaque série d'agitations, les gaz sont détendus sur le mercure. Lorsque le volume gazeux n'augmente plus, on porte l'appareil dans une éprouvette à pied remplie d'eau, et l'on ouvre le robinet *b* ; on établit l'égalité de niveau dans l'éprouvette et dans le tube, puis on lit, et l'on note exactement les indications du thermomètre.

Le mercure qui s'accumule dans l'éprouvette est lavé avant de servir à nouveau. Quant à l'appareil, on doit le passer à l'acide nitrique étendu, puis à l'eau, après chaque dosage.

Pour calculer le résultat, on applique la formule suivante :

$$V = V' \times (H - F) \times n$$

dans laquelle *V'* représente le volume lu, *H* la pression atmosphérique en millimètres de mercure, *F* la tension de vapeur d'eau également en millimètres, et *n* une constante pour chaque température.

$$n = \frac{0,00125}{1 + \alpha t} \times 535,7 \text{ (1)}$$

Une correction est toutefois nécessaire, le volume directement observé se trouvant majoré de l'oxygène fourni par l'hypobromite ; cette correction est de 0 cc. 06, et elle peut être évitée par l'emploi d'une solution d'hypobromite désoxygénée par le vide (emploi qui doit avoir lieu immédiatement après la désoxygénation).

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du cobalt dans les aciers (aciers à grande vitesse). — M. L. DUFTY (*Iron and Steel Inst.*, 1914, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 1011). — Le dosage volumétrique au cyanure et la méthode gravimétrique au nitrite sont sujettes à des erreurs considérables, dans les analyses des aciers, tandis que la méthode au phosphate ammoniaco-cobaltique donne d'excellents résultats.

3 gr. de tournures sont dissous dans HCl, oxydés par AzO^3H , et l'acide tungstique précipité est filtré. L'excès d'acide est neutralisé par AzH^3 ; le fer est précipité par l'acide acétique et l'acétate d'ammonium ; une partie aliquote du filtratum, représentant 2 gr. d'acier, est acidifiée par HCl, évaporée à 50 cc., neutralisée par AzH^3 , le précipité étant dissous et reprécipité par l'acétate. Les filtrats réunis (200 cc.) sont neutralisés par l'acide acétique, puis on ajoute 4 cc. d'acide en excès et 15 cc. de solution d'acétate d'ammonium ; on fait passer de l'hydrogène sulfuré pendant 15 minutes ; le sulfure de cobalt se précipite ; on le dissout dans AzO^3H dilué chaud ; on ajoute 20 cc. d'HCl, et, après évaporation à 10 cc., la solution est diluée, et le cobalt est précipité dans un volume d'environ 125 cc. par addition de 1 gr. de phosphate d'ammonium (avec juste assez d' AzH^3 pour produire un léger précipité), 15 cc. d'acétate d'ammonium et finalement AzH^3 jusqu'à légère alcalinité.

Le liquide est chauffé jusqu'à ce que le précipité floconneux bleu se change en un précipité rose pourpre cristallin ; on filtre ; on lave et l'on calcine au moufle ; enfin, on pèse sous forme de $Co^2P^2O^7$. Le filtratum peut contenir des traces de cobalt.

(1) Voici les valeurs de n calculés pour des températures de 10 à 25 degrés :

10° — 0,000850638	16° — 0,000832959	22° — 0,000815887
11° — 0,000847681	17° — 0,000830067	23° — 0,000813192
12° — 0,000844638	18° — 0,000827120	24° — 0,000810450
13° — 0,000841690	19° — 0,000824335	25° — 0,000807782
14° — 0,000838789	20° — 0,000821549	
15° — 0,000835692	21° — 0,000818763	

S'il y a du nickel, on le sépare par la diméthylglyoxime du filtratum acétique original, et l'on continue pour le cobalt comme il est dit plus haut.

P. T.

Dosage du zinc dans les alliages. — MM. G. E. F. LUNDELL et N. K. BEE (*Amer. Ins. metals*, 1914, p. 7, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 967). — La solution de l'alliage, ne contenant plus de mercure, de cuivre, de bismuth, de cadmium, d'arsenic, de manganèse, de sulfate de potasse, d'acétate d'ammoniaque, de sulfocyanure d'ammonium, d'hydrogène sulfuré, d'oxydes de l'azote et de nickel en grande quantité (avec un maximum de 10p.100 d'acide), est précipitée avec une solution contenant 39 gr. de sulfocyanure de potassium et 27 gr. de bichlorure de mercure par litre.

Le précipité $ZnHg(SCAz)^4.H^2O$ est filtré sur une reuset de Gooch, séché à 100-108° et pesé, ou est dissous dans AzO^3H très dilué contenant de l'alun de fer et dosé volumétriquement par la méthode de Charpentier-Volhard.

P. T.

Dosage du platine à l'état de sulfure. — M. GAZE (*Apotheker Zeit.*, 1912, p. 939). — L'auteur recommande la méthode employée par Muhrmann pour la précipitation du platine à l'état de sulfure, méthode qui consiste à ajouter un peu de bichlorure de mercure à la solution à analyser. Le sulfure de platine, qui précipite lentement et difficilement et qui passe sous forme colloïdale à travers le filtre, est enveloppé par le sulfure de mercure qui se précipite. Le sulfure de mercure, volatil, peut ensuite être chassé en calcinant le précipité. On commence par chauffer la solution de platine au bain-marie, et l'on ajoute ensuite la solution de sublimé (pour le dosage quantitatif, la solution de sublimé doit être de 5p.100 environ, jamais plus de 10p.100 du contenu en platine). On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, et, après précipitation, on chauffe pour chasser l'excès de gaz. Cette méthode a été surtout employée pour le dosage du platine dans les sels doubles de platine et d'alcoïdes, et aussi pour la transformation du sel de platine en sel d'or. Si l'on doit doser aussi le chlore, on employe, au lieu du sublimé, une solution de nitrate mercurique.

A. B.

Détermination de l'iridium dans un alliage platine-iridium. — MM. C. O. BANNISTER et S. A. DU VERGIER (*Jour. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 922). — Les deux méthodes suivantes sont employées :

Méthode à l'argent. — 0gr.25 d'alliage et 1gr.5 d'argent pur sont coupellés (finalement à haute température) avec 10gr. de plomb pauvre; le bouton est roulé en cornet comme de

coutume, et l'on fait le départ avec SO^4H^2 concentré (2 portions successives de 40 cc). Le résidu est mis en digestion d'abord avec 10 cc., puis avec 5cc. d'eau régale diluée (HCl , 4 parties en volume, AzO^3H , 1 partie, H^2O , 10 parties) pour dissoudre le platine ; on lave à l'eau et avec AzH^3 diluée (pour enlever AgCl), puis à l'eau ; on calcine à haute température et l'on pèse l'iridium.

Méthode au plomb. — 0gr.5 d'alliage sont chauffés, pendant une heure, au four à vent avec 5gr. de plomb d'essai, dans un creuset de graphite contenu dans un creuset d'argile couvert et garni de charbon de bois ; on laisse refroidir lentement ; le bouton de plomb est mis en digestion à deux reprises avec 50cc. d' AzO^3H dilué (1 : 10) ; le résidu insoluble est traité par l'eau régale diluée, et le procédé est continué comme dans la méthode précédente. Dans les deux méthodes, le platine dissous dans l'eau régale est déterminé par précipitation avec du zinc pur et calcination ultérieure du métal dans l'hydrogène.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Composition de l'alliage	Méthode à l'argent	Méthode au plomb
Iridium 20 p. 100	20.20 20.40	20.60 20.40
Platine 80 p. 100	79.76 79.52	79.30 79.60
Iridium 25 p. 100	25.90 25.24	25.32 25.28
Platine 75 p. 100	74.68 74.56	74.52 74.60

Méthodes de dosage et de séparation du fer, de l'aluminium, du chrome, du zinc et du manganèse.

— M. G. VAN PELT (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1914, p. 138). — Après avoir étudié les divers procédés qui permettent d'effectuer ces dosages, l'auteur propose le suivant :

Le mélange des chlorures de Fe, Al, Cr, Mn, et Zn, porté au volume de 200 à 300 cc., est additionné de quelques gouttes d' AzO^3H et de 2 gr. de persulfate d'ammoniaque en cristaux ; on chauffe au bain de vapeur jusqu'à oxydation complète du chrome.

Cette solution, refroidie, est versée assez rapidement et en agitant dans un mélange de

AzH^4Cl	25 cc.
H^2O^2 concentrée	75 cc.
AzH^3	en excès.

On porte au bain de vapeur jusqu'à ce que le précipité composé de $\text{Fe}(\text{OH})^3$, $\text{Al}(\text{OH})^3$ et $\text{Mn}(\text{OH})^2$ soit bien séparé; la liqueur surnageante doit être jaune clair; on lave par décantation à l'eau ammoniacale chaude, puis sur le filtre.

Le précipité complexe, formé de $\text{Fe}(\text{OH})^3$, $\text{Al}(\text{OH})^3$ et MnO^2 est séché, puis introduit dans un creuset de platine; on y ajoute :

CO^3Na^2	3 gr.
AzO^3K	3 gr.

on chauffe au chalumeau jusqu'à fusion tranquille; on laisse refroidir, et l'on ajoute à nouveau :

CO^3Na^2	2 gr.
AzO^3K	2 gr.

pour que l'oxydation soit poussée à fond, et l'on chauffe de nouveau jusqu'à fusion tranquille.

De cette façon, le manganèse passe à l'état de manganate, et l'aluminium à l'état d'aluminate. Tous deux sont facilement solubles, tandis que le fer, resté intact à l'état d'oxyde, est insoluble.

On filtre la liqueur contenant Al et Mn, en ayant soin de veiller à ce que la masse fondue contenue dans le creuset de platine soit entièrement dissoute

On pourrait objecter qu'une liqueur contenant un manganate attaque le filtre. Dans les différents essais que l'auteur a effectués, il n'a pas constaté ce fait, la masse fondue qui contenait le manganate et l'aluminate étant toujours reprise par une quantité d'eau assez considérable. A la dilution que présentait la solution, le filtre restait absolument intact, et ses cendres ne contenaient pas de trace de manganèse.

Lors de la filtration, l'oxyde de fer reste sur le filtre. Les dernières traces de fer adhérent à la capsule de platine sont enlevées par HCl et précipitées séparément par l'ammoniaque.

La liqueur contenant l'aluminate et le manganate est évaporée au bain de vapeur.

Par addition d'un peu d'eau oxygénée en *milieu acide*, on fait repasser le manganate à l'état de sel de manganèse. La liqueur, amenée à 250-300 cc., est additionnée d'un excès de NaOH , et, dans ce mélange fortement sodique, on précipite le manganèse par l'eau oxygénée. L'alumine reste en solution. Après avoir séparé $\text{Mn}(\text{OH})^2$ par filtration, on acidule au moyen d' HCl le filtre contenant Al. On précipite alors l'aluminium à l'ébullition par AzH^3 .

Le chrome (chromate) et le zinc sont restés en solution lors de la première précipitation. On évapore la solution acidulée et réduite par l'eau oxygénée; on reprend par un peu d'eau et du chlorure d'ammonium; on précipite le chrome à l'ébullition par AzH^3 .

Enfin, le zinc, resté en solution ammoniacale, est traité par le carbonate de soude en excès et porté à l'ébullition jusqu'à évaporation totale de l'ammoniaque.

L'excès de carbonate de soude détermine la précipitation du zinc. Le tableau suivant donne le résultat d'une analyse faite dans ces conditions.

Métaux	Proportion de métal	Poids de solution prélevé	Poids de métal en solution	Poids d'oxyde correspondant	Poids d'oxyde trouvé	Différence en oxyde
Fe	1.22 p.100	5.546	0.0676	0.0967	0.0979	+ 0.0012
Al	0.92 —	11.578	0.1065	0.2004	0.1994	— 0.0010
Cr	0.36 —	16.645	0.0596	0.0872	0.0870	— 0.0002
Mn	3.23 —	5.795	0.1860	0.2596	0.2588	— 0.0008
Zn	3.82 —	6.244	0.2385	0.2968	0.2971	+ 0.0003

Il s'agit surtout, dans cette méthode, de veiller à ce que la fusion oxydante soit poussée à fond. Il faut que le résidu, après traitement de la masse fondue par l'eau, ait la couleur caractéristique de la rouille.

La présence de points noirs serait un indice certain qu'une partie de MnO^2 n'a pas été peroxydée lors de la fusion oxydante.

Dosage du phosphore dans le bronze phosphoreux. — M. E. W. HAGMAIER (*Met. and chem. Eng.*, 1914, p. 524, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 923).

— 1 gr. de bronze est dissous dans 10 cc. d'HCl et 5 cc. d' AzO^3H , traité par 150 cc. d'eau chaude et 10 cc. d'une solution de 1 gr. de chlorure de cérium dans 25 cc. d'HCl et 200 cc. d'eau, puis par AzH^3 diluée (1 : 2) en agitant jusqu'à coloration bleu-verdâtre.

On ajoute 4 cc. d'acide acétique, et l'on fait bouillir pendant 5 à 10 minutes; après repos, le liquide clair est siphonné; le précipité est lavé par décantation 6 à 8 fois avec 100 cc. d'eau chaude, puis dissous à chaud dans 15 cc. d' AzO^3H et 3 cc. d'HCl; après refroidissement, on ajoute 5 cc. d' AzH^3 (1 : 1), et l'acide phosphorique est précipité par le molybdate d'ammonium à la manière ordinaire. P. T.

Dosage du soufre dans les matières d'épuration du gaz. — M. H. MARSDEN (*Journ. Gas Lighting*, 1914, p. 335, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 909).

— Les erreurs ordinaires de la méthode au sulfure de carbone, dues à la solubilité de certaines substances organiques, peuvent être évitées en traitant l'extrait par SO^4H^2 concentré à la température du bain-marie.

5 gr. de l'échantillon sont épuisés, comme de coutume, au sulfure de carbone, et le liquide est recueilli dans un flacon de 250 cc.; on dessèche à l'étuve; on pèse et l'on chauffe avec 10-20 cc. de SO^4H^2 concentré au bain-marie pendant 4 heures; on traite ensuite par 200 cc. d'eau distillée, et l'on filtre.

Le résidu, lavé jusqu'à non acidité, est séché, puis épuisé par le sulfure de carbone; l'extrait est évaporé et le soufre est pesé. La différence entre les deux pesées donne la quantité de matières extractives autres que le soufre. P. T.

Dosage de l'azote dans le nitrate de chaux norvégien. — M. N. BUOVOLD (*Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 748). — La méthode au nitromètre de Lunge donne des résultats exacts avec environ 0,13 p. 100 d'Az, mais il est bon d'employer pour la dilution une solution aqueuse d'acide phosphorique, au lieu d'eau, afin d'empêcher la précipitation du sulfate de chaux et de permettre la dissolution du sulfate basique de mercure.

Pour une plus grande exactitude, la méthode de réduction alcaline de Treadwell et Wegelin peut être employée, le vase de réduction étant relié avec un condensateur à reflux incliné d'environ 120°.

Dans le vase de réduction, on introduit 8 gr. d'alliage Devarda pulvérisé, 5 cc. d'alcool, 50 cc. de solution de salpêtre (25 gr. dans 500 cc.), 50 cc. d'eau et 50 cc. d'une solution de soude caustique (D = 1,3); 20 minutes environ après la cessation du dégagement d'hydrogène, on distille 50 cc. dans l'acide titré, puis on balaye l'appareil avec un courant d'air. Les résultats ne diffèrent pas de plus 0,05 p. 100.

P. T.

Analyse rationnelle des argiles. — MM. J. BUVIAN et J. JURANEK (*Silikat. Zeit.*, 1914, p. 12, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 963). — 3 gr. d'argile, séchés à 120°, sont chauffés dans une capsule de porcelaine couverte, pendant 6 à 8 heures, avec 25 cc. de SO^4H^2 concentré, jusqu'à fumées blanches; après refroidissement, le liquide est dilué avec de l'eau chaude, et l'on décante trois fois, en recueillant les liquides décantés dans une éprouvette de 2 litres; on fait bouillir le résidu pendant 5 minutes avec 25 cc. d'un mélange à parties égales de soude caustique à 5 p. 100 et de solution de carbonate de soude à 5 p. 100, puis dilué; on lave 2 fois par décantation, et l'on fait bouillir le résidu avec 10 cc. d'HCl concentré.

Les traitements avec l'alcali et l'acide sont répétés, le liquide décanté étant réuni avec celui recueilli précédemment; finalement, le résidu est lavé sur le filtre avec HCl dilué.

L'ensemble des liquides de décantation est mis au repos pendant 12 heures; la portion limpide est siphonnée, et l'on fait bouillir le résidu deux fois pendant 5 minutes avec de l'alcali et de l'acide filtré; après calcination et pesée, le résidu est décomposé par l'acide fluorhydrique et SO^4H^2 , et la proportion de feldspath contenu est calculée en partant de l'alumine.

Une assez grande quantité de matière organique peut être enlevée par chauffage graduel de l'argile en présence de SO^4H^2 dilué (1 : 2) en ajoutant de l'acide chromique. L'oxydation est terminée en cinq minutes, et, après dépôt de l'argile, le liquide vert est décanté; le résidu est lavé à l'eau chaude, et l'analyse est exécutée comme ci-dessus.

P. T.

Présence normale des acides aminés libres dans le sang. — M. E. ABDERHALDEN (*Zeitsch. für physiol. Chemie*, 1913, p. 478). — L'auteur est arrivé à prouver l'existence d'acides aminés dans le sang, ainsi que dans le sérum du sang. En agissant sur 50 à 100 litres de sang, il a pu identifier ces acides. Il a identifié la proline, la leucine, la valine, l'acide asparagique, l'acide glutaminique, l'alanine et le glyco-colle. Dans un autre essai, il a pu déceler aussi l'arginine, la lysine et l'histidine

A. B.

BIBLIOGRAPHIE

Annuaire du Bureau des longitudes pour 1915.
1 vol. de 764 pages (Gauthiers-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — L'*Annuaire du Bureau des longitudes pour 1915* renferme, cette année, après les documents astronomiques, des tableaux relatifs à la métrologie, aux monnaies, à la géographie, à la statistique et à la météorologie.

Cet ouvrage ne se trouvera pas seulement sur la table du technicien, du physicien, du mathématicien ; chacun voudra le consulter pour avoir sous les yeux la liste des constantes usuelles, et aussi pour lire l'intéressante notice de cette année, rédigée par M. G. BIGOURDAN, sur *les méthodes d'examen des miroirs et des objectifs*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Application des réactions d'entraînement à la caractérisation et au dosage des corps contenus à l'état de traces dans un complexe. — Recherche toxicologique du plomb,

PAR M. G. MEILLÈRE.

Trois branches de la chimie analytique, la toxicologie, l'hydrologie et l'essai des matières alimentaires envisagent fréquemment le difficile problème de la caractérisation de faibles traces de tel ou tel corps en présence d'un grand excès d'autres substances. En pareil cas, les méthodes générales de séparation sont le plus souvent en défaut. En effet, ces méthodes ont été établies pour la caractérisation et le dosage de corps contenus en quantités sensiblement égales dans un complexe, c'est-à-dire pour des conditions où l'isolement et la caractérisation n'offrent aucune difficulté. Il n'en va plus de même lorsque le corps cherché est noyé dans un grand excès, 100, 1.000, 10.000 parties ou plus, d'une ou de plusieurs autres substances. Le problème devient encore plus ardu lorsque les corps envisagés appartiennent au même groupe analytique et ne présentent pas des réactions assez nettement tranchées pour faciliter leur isolement.

Les réactions auxquelles on a recours en chimie analytique s'appuient, en effet, le plus souvent sur la formation de précipités colloïdaux présentant au plus haut degré la faculté de s'entraîner les uns les autres suivant des lois encore mal connues. S'agit-il de propriétés électrochimiques antagonistes ou d'intensités diverses, ou plus simplement de phénomènes d'adsorption ? on ne saurait le dire, mais l'entraînement est un fait courant qu'on observe chaque fois qu'il existe une grande disproportion entre les doses relatives des divers éléments du complexe. C'est ainsi qu'un précipité de sesquioxyde (fer, chrome, alumine), formé en présence d'une faible quantité de zinc, de cuivre, de nickel ou de manganèse, entraîne en totalité ces derniers métaux dans un précipité où l'on ne songe guère à les rechercher, si l'on n'a pas été mis en garde vis-à-vis de la possibilité d'entraînement.

Ces réactions d'entraînement, si fâcheuses à tous égards lorsqu'on se place inconsciemment dans les conditions où elles peuvent se réaliser, peuvent être, au contraire, de la plus grande utilité dans certains cas particuliers. Aussi est-ce à elle que nous

AVRIL 1915.

avons fréquemment recours pour les recherches microchimiques que nous sommes conduit à pratiquer dans les essais de toxicologie, d'hydrologie et de chimie alimentaire auxquels nous nous consacrons plus spécialement. Ces réactions d'entraînement permettent seules, à notre avis, la séparation rapide et pratique de certains éléments contenus à doses infimes dans les complexes minéraux et organiques, et dont il importe souvent au plus haut degré de reconnaître la présence et d'évaluer, si possible, l'exacte proportion. Beaucoup de chimistes nous ont d'ailleurs devancé ou suivi dans cette voie. La séparation de traces de fluor par un précipité de phosphates ou par un précipité de sulfate de baryte (A. Gautier) est un des exemples les plus remarquables du parti qu'on peut tirer de ces réactions d'entraînement dont la minéralogie elle-même nous offre de nombreux cas réalisés au cours des immenses sédimentations qui ont constitué l'écorce du globe.

Un fait bien connu en hydrologie est l'entraînement des éléments rares des eaux — l'arsenic et le manganèse en particulier, — par le sédiment complexe qui se sépare au sein des eaux ferrugineuses aussitôt qu'elles ont subi le contact de l'air. C'est en invoquant, entre autres raisons, cette séparation d'éléments importants que nous avons toujours condamné la décantation des eaux bicarbonatées, persuadé que nous sommes que cette soi-disant épuration, légitime pour les eaux potables, fait perdre aux eaux employées dans un but thérapeutique leur qualité d'eaux naturelles et en fait de simples eaux artificielles.

Un exemple du parti qu'on peut tirer des précipitations par entraînement est également fourni par la méthode de recherche et de concentration des métaux contenus à doses infinitésimales dans les eaux, au moyen de l'entraînement barytique, tel qu'il a été pratiqué par Garrigou, A. Gautier, H. Causse, dans leurs essais sur les eaux minérales. C'est également en mettant à profit cette réaction que MM. Bardet ont réalisé les premiers essais spectrographiques d'eaux minérales.

Une des plus fréquentes applications que nous ayons eu l'occasion de faire dans le même ordre a été la recherche électrolytique de certains éléments dans les dépôts spontanés ou dans les dépôts provoqués obtenus au sein des eaux à analyser. L'électrolyse directe, en raison de l'extrême dilution des éléments à doser, ne conduit à aucun résultat précis ; la concentration préalable est parfois impossible ; elle provoque, d'ailleurs, des sédimentations irrégulières ou des pertes par les buées d'évaporation, alors que la formation d'un précipité auxiliaire, dans des condi-

tions déterminées, ne présente aucun de ces inconvénients, simplifie et abrège les opérations, tout en augmentant la précision des résultats.

Le procédé nous a particulièrement réussi pour la recherche du mercure dans certaines eaux chlorurées. L'addition d'une petite quantité de sel de cuivre (10 à 20 centigr. par litre) et la séparation ultérieure de ce cuivre à l'état de sulfure entraînent la totalité du mercure. Le problème se trouve ramené à une séparation de cuivre et de mercure, sur laquelle nous n'avons pas à insister.

Nous avons également réussi cette dernière séparation en remplaçant, comme auxiliaire, le cuivre par le zinc, dont la tension électrolytique est encore plus éloignée de celle du mercure, circonstance favorable à une séparation électrolytique rigoureuse.

L'entraînement du zinc par les précipités de fer et de cuivre nous a permis de déceler des doses assez élevées de cet élément (Zn) dans l'eau célèbre de Léxico, où des chimistes rompus aux recherches de cet ordre n'avaient point reconnu sa présence. Là encore, la séparation finale obtenue par électrolyse fournit une solution élégante du problème.

Mais l'usage le plus intéressant de cette méthode, par suite de ses multiples applications à l'hydrologie, à l'hygiène alimentaire et à la toxicologie, a été l'entraînement du plomb par un précipité de sulfure de cuivre (ou de sulfure de mercure). Cette méthode nous a permis de rechercher la présence du plomb et de doser cet élément dans les eaux potables, les eaux artificielles et les eaux minérales, ainsi que dans les liqueurs résultant du traitement de divers tissus ou organes en vue de la recherche toxicologique du plomb. Nous avons même constaté que la séparation du plomb par entraînement peut être réalisée dans un liquide complexe renfermant des corps organiques, sans destruction préalable de ces derniers. Tel est le cas pour l'essai des boissons (vin, bière, cidre), et même pour l'analyse de l'urine, en vue de la recherche du plomb. Nous allons préciser les conditions de cette opération, qui est d'une application fréquente en chimie alimentaire et en chimie clinique.

Le liquide suspect est additionné de 25 centigrammes d'un sel de cuivre rigoureusement contrôlé (préparé avec du cuivre électrolytique) pour chaque litre à traiter. On transvase le liquide dans le flacon où doit être effectuée la précipitation par H^2S . Le récipient ayant contenu le liquide à analyser est rincé avec 10 cc. d' HCl par litre de solution à traiter. Ce point est très important,

surtout si le liquide séjourne pendant un certain temps dans le récipient, car des traces de sédiment spontané peuvent avoir entraîné la totalité du plomb, qui, sans cette précaution, échapperait à toute recherche.

L'acide ayant servi au rinçage est réuni au liquide à traiter, et le tout est soumis à un courant de H^2S employé d'abord sans excès, dans le liquide froid et non agité, circonstance favorisant la formation d'un précipité colloïdal uniformément réparti dans la liqueur. L'agitation, une légère augmentation de la température par séjour au bain-marie et le forçage du courant assurent ultérieurement la réunion et la sédimentation du précipité, qu'il est d'ailleurs bon de ne recueillir qu'au bout de 24 heures. Bien que le procédé le plus irréprochable soit la centrifugation, nous préférons réunir le précipité par filtration; celle-ci s'opérera sur un disque en porcelaine perforée, garni d'amianté ou de pâte de papier. On prépare, à cet effet, dans un flacon une pâte très liquide de fibres d'amianté ou de papier à filtres préalablement lavés à l'acide; cette pâte, posée sur le disque, est tassée par l'action du vide et au moyen de la pulpe de l'indicateur; elle constitue un filtre parfait, à grand débit, susceptible d'une foule d'applications.

On filtre, d'abord, le liquide limpide décanté, puis on filtre le dépôt sur le disque; on lave avec un peu d'eau tiède, et l'on exprime fortement. Il suffit de verser sur le gâteau de sulfure quelques cc. d' AzO^3H concentré et tiède pour amener la dissolution du précipité. On aspire et on lave rapidement, puis on évapore à siccité. Le résidu est torréfié jusqu'à décomposition complète du nitrate de cuivre, ce qui assure la destruction des matières organiques entraînées; on transforme l'oxyde en nitrate, puis on effectue la séparation par électrolyse dans une liqueur renfermant au maximum un quinzième de son volume d' AzO^3H libre. De bonnes conditions électrolytiques sont réalisées par l'emploi d'un seul élément d'accumulateur, ou bien d'un élément au bichromate à deux liquides, ou même de deux éléments L'éclanché, c'est-à-dire avec un voltage voisin de 2 v. et un ampérage inférieur à deux dixièmes d'ampère. La température du bain d'électrolyse ne doit pas dépasser 40° .

Les électrodes seront constituées économiquement par de petites spirales en fil de platine du poids de 2 à 4 gr., accrochées ou ligaturées à des conducteurs dont l'extrémité seule peut être en platine, le reste étant constitué par une tige de cuivre protégée contre les buées par un procédé quelconque (tube de verre, feuille de gutta, platinage ou dorure). Ces petites électrodes,

grâce à leur poids minime, permettent d'apprécier par la pesée des dépôts d'oxyde puce très faibles, sans qu'on ait à redouter l'influence des condensations hygrométriques qui faussent les déterminations de faibles dépôts exécutés sur de grandes surfaces.

Pour le cas spécial d'une recherche toxicologique du plomb, l'addition d'une quantité de sel de cuivre dès le début des opérations présente des avantages multiples. Elle favorise la destruction des matières organiques ; elle permet de recueillir des traces de sulfure de plomb dans un liquide contenant jusqu'à 2 p. 100 de HCl libre, circonstance qui empêche l'entraînement du zinc, du fer et du manganèse. On élimine surtout ainsi les phosphates, qui exercent, comme nous l'avons montré, une influence perturbatrice marquée sur la séparation à l'état d'oxyde puce. En outre, la présence du cuivre facilite la séparation du plomb à ce dernier état, comme l'a établi notre maître, le professeur Riche.

Comme on le voit par cet exemple, l'addition d'une substance étrangère, critiquable en principe, présente dans la pratique de multiples avantages, puisqu'elle facilite une opération qui, sans son secours, serait le plus souvent irréalisable, comme le rassemblement hypothétique d'un milligramme de sulfure de plomb disséminé dans plusieurs litres de liquide. La suppression de la nécessité habituelle de détruire les matières organiques, pour le cas des liquides, présente également un avantage des plus appréciables.

Nouvelle constante pour la recherche de l'écémage partiel du lait,

PAR M. RENÉ LEDENT,

Chimiste-expert agréé par la Ville de Liège.

La teneur des laits en matière grasse variant dans de très grandes limites, la falsification par écémage partiel est parfois difficile à établir.

Les *Annales des falsifications* d'avril 1914 ont donné connaissance des recherches auxquelles s'est livré M. Vandam, directeur du laboratoire central de répression des fraudes de Bruxelles, dans le but d'établir une constante permettant de conclure à l'écémage partiel, en prenant comme base le rapport $\frac{c}{g}$ existant entre la caséine (c) et la graisse (g).

D'après l'auteur, ce rapport varie de 0,53 à 0,72 pour les laits à plus de 4p.100 de matière grasse ; de 0,56 à 0,86 pour les laits de 3 à 4p.100 de matière grasse ; de 0,67 à 0,98 pour les laits de

2 à 3p.100 de matière grasse, ces chiffres ayant été établis après examen de 144 échantillons de laits purs. Les laits écrémés accusent un rapport $\frac{c}{g}$ supérieur à l'unité.

La grande importance de cette nouvelle constante pour la recherche de l'écémage partiel du lait m'a engagé à entreprendre quelques essais sur des laits purs d'origine certaine de la région de Liège. On pourra constater, dans le tableau ci-après, où sont consignées les valeurs $\frac{c}{g}$ pour des laits purs, que ce rapport est inférieur à 1.

L'écémage, quoique n'abaissant que la teneur en graisse et ne modifiant que très peu le pourcentage des autres éléments, semble augmenter légèrement le chiffre de Cornalba. J'ai pensé qu'on pourrait peut-être rétrécir les limites établies par M. Vandam pour le rapport $\frac{c}{g}$ en faisant entrer dans celui-ci le facteur Cornalba.

En établissant le rapport $\frac{\text{Cornalba}}{c/g}$ ou $\frac{\text{Cornalba}}{\text{Vandam}}$, que nous appellerons $\frac{C}{V}$, j'ai constaté que les chiffres obtenus oscillent dans des limites plus étroites.

Mes premiers essais ont porté sur un lait à 3p.100 de matière grasse, dont le $\frac{C}{V}$ était de 7,54.

Ce lait a été ensuite écrémé totalement et n'accusait plus que 0,3p.100 de matière grasse. J'ai alors réintroduit dans ce lait écrémé la crème extraite, et j'ai préparé ainsi plusieurs échantillons de lait écrémé dont les teneurs en matière grasse étaient de 2,7, 1,9, 1,7, 1,4, 0,7, 0,6, 0,5, 0,3 p.100. Sur chacun de ces échantillons, j'ai déterminé le rapport $\frac{c}{g}$ (Vandam) et l'indice de Cornalba, puis j'ai formulé le rapport $\frac{C}{V}$.

TABLEAU I

N ^o	Matière grasse	Cornalba	Vandam $\frac{c}{g}$	Rapport $\frac{C}{V}$
1	0,3 p. 100	6,65	8,32	0,80
2	0,5 —	6,60	4,70	1,40
3	0,6 —	6,63	4,10	1,61
4	0,7 —	6,80	3,21	2,11
5	1,4 —	6,52	1,74	3,80
6	1,7 —	6,57	1,52	4,32
7	1,9 —	6,59	1,26	5,22
8	2,7 —	6,37	1,05	6,06

Le tableau I montre nettement que le rapport $\frac{C}{V}$ diminue proportionnellement avec le degré d'écrémage.

TABLEAU II

Origine des laits	Matière grasse	Cornalba	Vandam $\frac{c}{g}$	Cornalba Vandam $\frac{C}{V}$
	2,30 p 100	6,45	0,970	6,34
Laiterie	2,40 —	6,37	0,910	6,39
Sauvage.	2,40 —	6,42	0,993	6,46
Prayon M3	2,50 —	6,85	0,907	7,55
Chèvremont.	2,55 —	6,00	0,811	7,39
Laiterie (matin)	2,60 —	6,65	0,930	7,15
Seret (matin)	2,60 —	6,50	0,900	6,12
Thonon (matin)	2,70 —	6,71	0,980	6,84
Nanette (matin)	2,70 —	6,35	0,952	6,56
Chèvremont.	2,70 —	6,12	0,818	7,35
Chèvremont.	2,70 —	5,79	0,790	7,83
Flemalle.	2,80 —	5,78	0,775	7,45
Lait.	2,80 —	6,41	0,881	7,28
Chèvremont (matin)	2,90 —	6,00	0,809	7,46
Laiterie	2,90 —	6,40	0,876	7,30
Bedot.	2,90 —	6,00	0,677	8,86
Chèvremont (matin)	2,95 —	6,09	0,790	7,70
Louise (matin)	3,0 —	6,50	0,853	7,63
Souris (matin)	3,0 —	6,94	0,802	8,65
Charlotte (matin)	3,0 —	6,92	0,970	7,10
Prayon M4	3,0 —	6,50	0,870	7,47
Goffin.	3,0 —	6,75	0,895	7,54
Flora	3,0 —	6,60	0,825	8,00
Sibelle	3,0 —	6,70	0,883	7,53
Crêches	3,0 —	6,00	0,810	7,40
Prayon (6 vaches)	3,10 —	6,62	0,784	8,44
Laiterie (soir)	3,10 —	6,07	0,785	7,73
Prayon M3	3,10 —	6,70	0,854	7,84
Prayon M2 (6 vaches)	3,15 —	6,85	0,798	8,58
Lusquette	3,20 —	6,60	0,720	9,16
Diane.	3,25 —	6,40	0,801	7,99
Prayon M4	3,25 —	6,62	0,781	8,47
Hollandaise (matin)	3,30 —	6,72	0,721	9,32
Sibelle (matin)	3,40 —	6,62	0,750	8,82
Lusquette (soir)	3,40 —	6,71	0,633	10,60
Rougette	3,40 —	6,35	0,671	9,43
Prayon M2	3,40 —	6,62	0,707	9,36
Diane (matin)	3,45 —	6,25	0,730	8,42
Prayon M1	3,50 —	7,00	0,707	9,90
Violette (Jersey) mat.	3,55 —	7,15	0,617	11,50
Violette (Jersey) soir.	5,85 —	7,00	0,341	20,50

Il m'a paru intéressant de déterminer la valeur du rapport $\frac{C}{V}$ pour des laits purs d'origine certaine et provenant d'une seule vache (voir tableau II). En examinant les résultats figurant au tableau précédent, notamment pour le lait écrémé contenant 2,7p.100 de matière grasse et présentant un $\frac{C}{V}$ de 6,06 avec le $\frac{C}{V}$

d'un lait pur à 2,3 de matière grasse ($\frac{C}{V} = 6,34$), on pourrait admettre qu'un lait donnant un $\frac{C}{V}$ inférieur à 6 est écrémé partiellement.

Un lait pur d'origine certaine, donnant 2,3p.100 de matière grasse, conséquemment très suspect d'écrémage, a donné $\frac{C}{V} = 6,34$, alors qu'un lait partiellement écrémé au laboratoire et donnant 2,7p.100 de graisse accuse un $\frac{C}{V} = 6,06$.

Un lait pur donnait :

Matière grasse	2,7 p.100
Cornalba	6,51 —
Vandam $\frac{c}{g}$	0,98 —
$\frac{C}{V}$	6,84 —

Ce même lait a été ensuite légèrement écrémé et a donné :

Matière grasse	2,35p.100
Cornalba	7,00 —
Vandam $\frac{c}{g}$	1,20 —
$\frac{C}{V}$	5,83 —

L'écrémage faible s'est manifesté par l'augmentation du $\frac{c}{g}$ et l'abaissement (d'une unité environ) du $\frac{C}{V}$.

Deux laits prélevés par le service de la Ville de Liège et reconnus écrémés ont donné :

	N° 1	N° 2
Matière grasse	1,7 p.100	2,00p.100
Cornalba	6,50 —	6,70 —
Vandam $\frac{c}{g}$	1,44 —	1,24 —
$\frac{C}{V}$	4,50 —	5,41 —

Un lait pur a donné, avant et après écrémage :

	<i>avant</i>	<i>après</i>
Matière grasse	3,4 p.100	1,8 p.100
Cornalba	6,62 —	6,82 —
Vandam $\frac{c}{g}$	0,75 —	1,53 —
$\frac{C}{V}$	8,82 —	4,45 —

Dans ce dernier exemple, on remarque l'élévation du Cornalba, l'augmentation de moitié environ du $\frac{C}{g}$ et la diminution de moitié du $\frac{C}{V}$.

Il faut toutefois remarquer qu'un lait riche en matière grasse et n'ayant subi qu'un léger écrémage ne donnera pas un $\frac{C}{V}$ inférieur à 6; car, d'une part, ce lait à forte teneur en matière grasse, avant écrémage, présente un $\frac{C}{V}$ dont l'élévation est proportionnelle au beurre et par suite très élevé. Un léger écrémage ne pourra abaisser suffisamment le $\frac{C}{V}$. Ces laits, comme le fait remarquer M. Vandam, possèdent d'ailleurs encore une valeur alimentaire raisonnable. Les rapports $\frac{C}{V}$ et $\frac{C}{g}$ pourront, au contraire, donner d'heureux résultats pour la recherche de l'écrémage dans les laits ordinaires à faible teneur en matière grasse.

Les résultats consignés ci-dessus ont été obtenus sur des laits d'une seule vache. Je me réserve de publier ultérieurement les résultats obtenus en opérant sur un nombre plus considérable d'échantillons.

Sur la méthode chlorométrique de Penot,

par M.-J. CLARENS.

La méthode de Penot consiste à évaluer la teneur en *hypochlorite* d'une solution par la quantité d'*arsénite de sodium* qu'elle est susceptible d'oxyder. On reconnaît que l'oxydation de l'hypochlorite est totale à ce qu'une goutte du liquide ne bleuit plus le papier ioduré amidonné.

Une modification de la méthode de Penot, due à Fr. Mohr, consiste à traiter l'échantillon d'hypochlorite par un excès de liqueur arsénieuse, excès qu'on évalue à l'aide d'une liqueur titrée d'iode.

Frésenius (1) termine comme il suit l'exposé des deux méthodes ci-dessus : « Ce procédé (de Mohr) donne de bons résultats; « toutefois il ne remplacera pas celui de Penot, qui est plus « simple dans la pratique et tout aussi exact. »

La plus grande simplicité de la méthode de Penot est incontestable, mais l'étude des deux procédés m'a conduit, au sujet de

(1) FRÉSÉNIUS, *Traité d'analyse quantitative*, 7^e édit. française, t. II, p. 146.

leur exactitude comparée, à une conclusion contraire à celle de Frésenius.

Il est constant qu'on trouve, par la méthode de Mohr, des résultats plus élevés, de l'ordre de 2 à 3p.100, que par celle de Penot. Une observation attentive de la marche d'une opération effectuée par cette dernière méthode, en employant des liqueurs de concentration habituelle, permet la constatation des particularités suivantes : lorsqu'on opère à une vive lumière, en versant très lentement la solution arsénieuse dans la solution d'hypochlorite, le vase à réaction se remplit à un certain moment de fumées, et l'on perçoit une odeur très analogue à celle de l'ozone. Or, on obtient les mêmes phénomènes en agitant à la lumière un flacon à moitié rempli d'une solution étendue de peroxyde de chlore.

J'ai eu l'occasion d'observer les mêmes faits dans les dosages des mélanges d'hypochlorite et de chlorite (1), lorsque je n'opérais pas constamment en présence d'un excès d'arsénite de sodium. La méthode de Penot réalise évidemment au maximum cette dernière condition. J'ai donné, pour le cas des mélanges hypochlorite-chlorite, l'explication de ces faits. Je la rappelle brièvement : la transformation en acide chlorhydrique, par l'acide arsénieux, de l'acide hypochloreux non dissocié en ions qui existe toujours dans les solutions d'hypochlorites, abaisse évidemment le taux alcalimétrique de la solution. Or, dans les solutions peu alcalines, l'acide hypochloreux réagit sur les chlorites pour donner des chlorates, avec production temporaire de peroxyde de chlore. Du fait de cette réaction accessoire, mise en évidence par les phénomènes ci-dessus mentionnés, une partie de l'acide hypochloreux échappe au dosage, qui est ainsi faussé.

J'ai démontré, dans le même travail, que le chlorite est le terme intermédiaire obligé de la transformation de l'hypochlorite en chlorate ; il existe donc toujours du chlorite dans les solutions d'hypochlorites, et nous expliquons aussi bien naturellement les particularités présentées par l'application de la méthode de Penot à des hypochlorites qui, en réalité, sont des mélanges d'hypochlorites et de chlorites, et aussi les résultats trop faibles obtenus par cette méthode.

Je rappellerai, à l'appui de ce qui précède, qu'il avait été déjà remarqué (2) que les résultats obtenus par la méthode gazométrique (mesure du dégagement gazeux résultant de l'action de

(1) *Thèse de Toulouse*, mai 1913, p. 15.

(2) FRÉSÉNIUS, *Ibid.*, p. 149.

l'eau oxygénée sur les hypochlorites) sont de 2p.100 plus élevés que ceux de la méthode de Penot.

J'ai coutume d'adopter, dans les dosages chlorométriques par cette dernière méthode, une modification que je n'ai pas vue signalée et qui, dans la pratique industrielle, me semble pouvoir rendre des services : on apprécie généralement la fin de la réaction par touche sur du papier ioduré amidonné. On n'est ainsi prévenu qu'on approche du terme de la réaction que tout à fait dans les derniers moments.

J'additionne la prise d'échantillon de quelques cristaux de bromure de potassium ; après quelques instants, le liquide devient jaune par production évidemment d'hypobromite. On peut suivre ainsi la marche de la réaction par les variations de l'intensité de la coloration du liquide, et, avec quelque habitude, on arrive très aisément à se dispenser de l'emploi du papier ioduré amidonné.

Si j'ai signalé cet artifice, c'est surtout parce qu'il permet de mettre bien en évidence la réaction secondaire étudiée plus haut. On constate, en effet, dans ce dernier cas, que la teinte jaune du liquide, qui allait s'affaiblissant dès le début, se renforce à un certain moment ; en même temps, le liquide, qui jusqu'alors avait l'odeur plutôt agréable de l'hypobromite, sent très nettement le brome. Dès ce moment, la coloration s'affaiblit progressivement pour disparaître entièrement lorsque la réaction est terminée.

Evidemment, dans ce cas, le peroxyde de brome, trop instable, est remplacé par du brome résultant de sa destruction.

En résumé :

La méthode de Penot, parfaitement suffisante pour l'usage industriel, est moins correcte que la modification de Mohr et donne des résultats plus faibles, pour les raisons exposées ci-dessus.

Il me semble avantageux, toujours pour l'usage industriel, d'additionner le liquide sur lequel on opère d'une petite quantité de bromure de potassium. On arrive ainsi plus commodément aux mêmes résultats que par l'emploi du papier ioduré amidonné.

Le mode opératoire suivant, justifié par tout ce qui précède, permet d'obtenir sensiblement les mêmes résultats que la méthode de Mohr, tout en dispensant de l'emploi d'une liqueur titrée d'iode. Un premier dosage par la méthode de Penot donne le volume de liqueur arsénieuse nécessaire pour l'oxydation d'un échantillon de la solution d'hypochlorite. Cela fait, on verse

d'abord, dans le vase à réaction, le volume ainsi déterminé de liqueur arsénieuse, et l'on ajoute, en agitant, la solution d'hypochlorite. Si l'opération a été bien faite, on constate que le liquide bleuit encore le papier ioduré amidonné. On verse alors goutte à goutte la liqueur arsénieuse jusqu'à fin de la réaction sur le papier réactif.

On constate ainsi directement que la méthode de Penot, dans sa forme habituelle, donne des résultats trop faibles, et aussi la grandeur de cette erreur.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai des matières d'argent par voie humide. —

M. C. DEBRUN, chimiste au laboratoire des finances de Nice (*Annales des falsifications*, 1914, p. 407). — L'essai des matières d'argent par voie humide, imaginé par Gay-Lussac, repose sur l'insolubilité du chlorure d'argent dans l'eau et les acides dilués, et sur la solubilité du chlorure de cuivre dans ces mêmes dissolvants. Pour réaliser l'opération, on verse, dans la solution nitrique de l'alliage d'argent, une solution de chlorure de sodium telle que 100 cc., mesurés à 15 degrés, précipitent 1 gr. d'argent pur.

Or la solution de chlorure de sodium se dilate ou se contracte selon la température, ainsi que la pipette qui sert à le mesurer, d'où il résulte que, lorsqu'on opère à une température autre que celle de 15 degrés, le volume des solutions de chlorure de sodium est trop fort ou trop faible, ce qui compromet l'exactitude du dosage.

Pour permettre d'opérer rapidement et exactement, l'auteur a fait construire une pipette de 100 cc. à un trait, graduée en cinquantièmes de cc., de 99 à 101 cc., et il a déterminé le volume apparent de la solution de chlorure de sodium en fonction de la température.

Les expériences qu'il a faites lui ont permis de dresser le tableau suivant, dans lequel est indiqué le volume apparent qu'occupe, de 0° à 35°, une solution de chlorure de sodium occupant un volume de 100 cc. à 15°.

Température	Volume	Température	Volume	Température	Volume
0.	99 cc. 953	12.	99 cc. 969	24.	100 cc. 182
1.	99 cc. 945	13.	99 cc. 978	25.	100 cc. 205
2.	99 cc. 939	14.	99 cc. 989	26.	100 cc. 229
3.	99 cc. 917	15.	100 cc. 000	27.	100 cc. 252
4.	99 cc. 937	16.	100 cc. 016	28.	100 cc. 276
5.	99 cc. 938	17.	100 cc. 033	29.	100 cc. 301
6.	99 cc. 910	18.	100 cc. 051	30.	100 cc. 328
7.	99 cc. 943	19.	100 cc. 071	31.	100 cc. 354
8.	99 cc. 946	20.	100 cc. 092	32.	100 cc. 382
9.	99 cc. 951	21.	100 cc. 114	33.	100 cc. 413
10.	99 cc. 956	22.	100 cc. 136	34.	100 cc. 446
11.	99 cc. 951	23.	100 cc. 159	35.	100 cc. 484

Grâce à ce tableau, on peut titrer la solution de chlorure de sodium à la température du laboratoire, en versant dans la solution nitrique de 1 gr. d'argent pur le volume correspondant à la température au moment de l'essai.

Pour vérifier si un objet d'argent est bien au titre de 800 millièmes, en tenant compte de la tolérance admise de 5 millièmes, on pèse 1 gr.257 de l'alliage, qu'on dissout dans 10 cc. de AzO^3H pur ; on chasse les vapeurs nitreuses, puis on verse le volume de solution de $NaCl$ correspondant à la température du laboratoire ; on clarifie, et l'on ajoute 1 cc. de liqueur décime salée. S'il se produit un précipité, c'est qu'il reste de l'argent en solution et par conséquent que l'objet essayé est à un titre supérieur à 800 millièmes.

S'il ne se produit pas de précipité, on ajoute d'abord 1 cc. de liqueur décime d'argent pour détruire le cc. de liqueur décime salée qu'on vient d'ajouter, puis, après clarification, un deuxième cc. de liqueur décime d'argent ; s'il ne se produit pas de précipité, c'est que la totalité de la solution de $NaCl$ a été utilisée et que, par conséquent, l'objet est bien au titre de 800 millièmes.

Si, au contraire, on constate la formation d'un précipité, c'est que la totalité du chlorure de sodium n'a pas été utilisée par l'objet essayé, et, par conséquent, cet objet est à titre inférieur à 800 millièmes.

Dosage de l'urée dans le sang. — MM. FOSSE, ROBYN et F. FRANÇOIS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 août 1914). — M. Fosse a préconisé l'emploi du xanthidrol pour le dosage de petites quantités d'urée. MM. Hugouenq et Morel ont utilisé le même réactif pour le dosage de l'urée dans le sang. Avant de faire réagir le xanthidrol, ils précipitent par l'alcool l'albumine du sérum sanguin ; ils concentrent au bain-marie le filtratum ; ils portent le résidu à un volume connu au moyen d'alcool à 25°, d'acide acétique contenant du xanthidrol et enfin d'alcool à 95° ; au bout de 24 heures, ils recueillent et pèsent le précipité, et ils ajoutent au poids trouvé un chiffre correcteur.

MM. Fosse, Robyn et François proposent de précipiter directement l'urée du sérum dépouillé à froid de ses protéïques ; pour enlever ces matières protéïques, ils se servent du réactif à l'iodo-mercureate acétique de Tanret, dont ils ont modifié la formule de manière à augmenter sa concentration ; voici la formule qu'ils ont adoptée :

Bichlorure de mercure	2 gr. 71
Iodure de potassium.	7 gr. 20
Acide acétique cristallisable	66 cc. 6
Eau distillée q. s. pour compléter	100 cc.

Le dosage est effectué de la façon suivante : on mesure à l'aide d'une pipette graduée 10 cc. de sérum, auquel on ajoute 10 cc. du

réactif ci-dessus ; on introduit ce mélange dans un centrifugeur ; le produit, intimement mélangé à l'aide d'une baguette de verre, soumis à la force centrifuge, donne 17 cc. de liquide environ ; une fiole conique à bec reçoit successivement une partie aliquote de ce dernier (15 cc.), le même volume d'acide acétique cristallisable et enfin une quantité de solution de xanthydrol dans 10 fois son poids d'alcool méthylique égale à 1/20 du volume total (1 cc.5).

Après une heure de condensation, on essore à la trompe ; cette partie du dosage est facilitée et rendue plus rapide si l'on utilise un appareil formé d'une calotte sphérique en argent, percée de petits trous très nombreux et d'un entonnoir également en argent, soudés par la circonférence de leur base, la concavité du diaphragme étant tournée vers l'extérieur. Le filtre en papier parcheminé Schleicher, fendu suivant un rayon, imbibé d'acide acétique à 50 p.100, est appliqué sur la calotte, dont il épouse intimement la surface, grâce à un léger empiètement de l'un de ses bords rectilignes sur l'autre.

On verse la bouillie cristalline vers le centre du filtre, de manière à en recouvrir constamment une même surface peu étendue, égale au plus à celle d'une pièce de 2 francs, s'il s'agit de sérum humain normal. Après lavage à l'alcool, on porte pendant quelques minutes à l'étuve le filtre et son précipité. Celui-ci s'en détache spontanément, par dessiccation, sous la forme d'un petit disque qu'on reçoit dans une capsule de platine tarée ou directement sur le plateau de la balance d'analyse.

L'urée correspondant à la partie aliquote dosée est égale au poids d'urée trouvé, divisé par 7. Si l'on suppose, ce qui n'est pas tout à fait exact, que le volume du sérum déféqué, dosé, correspond à la moitié de son volume de sérum, on commet, en basant les calculs sur cette donnée, une erreur par excès qu'on peut négliger au point de vue clinique, car elle n'affecte que la deuxième ou troisième décimale du titre.

La valeur du titre par litre, ainsi calculée, devient :

$$\frac{\text{Poids d'urée}}{7} \times \frac{20}{15} \times 100.$$

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analysc du minium (*Rep. of Committee of amer. Soc. for testing Mat.*, 1914, p. 56, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 1019). — *Finesse*. — 10 gr. sont lavés avec de l'eau sur un tamis de soie n° 21, et le résidu est séché, puis pesé.

Humidité. — Est déterminée comme pour les couleurs à base de plomb.

Couleurs organiques. — On fait bouillir 2 gr. avec 25 cc. d'alcool à 95° ; le liquide est décanté, et l'on fait bouillir le résidu

successivement avec de l'eau et une solution d' AzH^3 très diluée. Toute coloration de ces extraits indique la présence d'une matière colorante organique.

Plomb total et matière insoluble. — 1gr. est chauffé au bain-marie avec 15 cc. d' AzO^3H (1 : 1) et de l'eau oxygénée en quantité suffisante pour dissoudre tout le peroxyde de plomb ; la solution diluée est filtrée ; on sépare ainsi la matière insoluble (silice, silicates, sulfate de baryum) ; le filtratum est traité par 20 cc. de SO^2H^2 , puis évaporé jusqu'à apparition de fumées blanches, et le sulfate de plomb est dosé comme dans la céruse, puis calculé en PbO .

Le baryum qui peut se trouver (composés de baryum soluble) dans le sulfate de plomb est déterminé en faisant digérer dans une solution d'acétate d'ammonium et pesant le résidu insoluble.

Le calcium et le magnésium sont déterminés dans le filtratum de la solution dont on a séparé le sulfure de plomb.

Peroxyde de plomb et minium vrai (Pb^2O^3). — La modification Topf. de la méthode Diehl est employée pour ce dosage, sauf lorsque des substances autres que l'oxyde de plomb et pouvant libérer de l'iode sont présentes.

1gr. de la couleur finement pulvérisée est transformé en pâte avec de l'eau et traité par une solution froide contenant 30 gr. d'acétate de sodium cristallisé, 2 gr. 4 d'iodure de potassium, 10cc. d'eau et 10 cc. d'acide acétique à 50 p. 100 ; après dissolution du minium, le liquide est traité par 30 cc. d'eau contenant 5 à 6gr. d'acétate de sodium, puis titré avec une solution d'hypo-sulfite de sodium N/10.

L'iode équivalant à ce dernier, multiplié par 0,94193 = PbO^2 et par 2,69973 = Pb^2O^3 .

Substances solubles dans l'eau. — On fait digérer 10gr. pendant 1 heure au bain-marie avec 200 cc. d'eau ; le filtratum et les eaux de lavage sont évaporés et séchés à 105°. L'alcalinité est calculée en carbonate de sodium.

Les autres portions de l'extrait sont essayées pour nitrates, nitrites, carbonates, sodium et plomb.

Silice. — 5gr. sont mis en digestion avec 5cc. d' HCl et 15cc. d' AzO^3H (1 : 1) ; le mélange est évaporé à siccité, et l'on fait bouillir le résidu avec AzO^3H dilué ; on lave successivement avec une solution acide d'acétate d'ammonium chaude, avec HCl dilué et de l'eau, puis on calcine et l'on pèse.

Peroxyde de fer. — On emploie la méthode colorimétrique Schæffer : 20gr. de l'échantillon sont chauffés avec 20cc. d'eau, 20cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) et 3cc. de solution de formaldéhyde, jusqu'à ce que tout le peroxyde de plomb ait disparu ; le résidu est lavé à l'eau chaude, filtré, évaporé avec SO^2H^2 et acide fluorhydrique.

Le filtratum, séparé de la matière insoluble, est traité par 14cc. de SO^3H^2 (1 : 1), et le sulfate de plomb est séparé.

Le résidu du traitement fluorhydrique est dissous dans SO^3H^2 et ajouté au filtratum du sulfate de plomb. On dilue à 500cc., et l'on dose colorimétriquement. P. T.

Moyen de distinguer les huiles animales des huiles végétales. — MM. MARCUSSON et SCHILLING (*Pharmaceutical Journal*, 1913, II, p. 772). — Les huiles végétales contiennent du phytostérol, tandis que les huiles animales renferment de la cholestérine; M. Bömer a proposé de distinguer ces deux sortes d'huile en se basant sur les différences que présentent, d'une part, les cristaux de cholestérine et de phytostérol, et, d'autre part, le point de fusion de ces deux corps. Cette méthode est longue et exige l'emploi d'une assez grande quantité d'alcool et d'éther; les produits formés sont difficiles à purifier; de plus, la méthode en question repose sur la saponification des corps gras et sur l'extraction, à l'aide de l'éther, des savons formés.

Windaus ayant observé que la cholestérine et le phytostérol forment, avec la digitonine, des combinaisons caractéristiques (digitonides), MM. Marcusson et Schilling ont eu l'idée de modifier la méthode de M. Bömer en mettant à profit cette propriété. Voici, d'ailleurs, comment ils opèrent: ils agitent, dans une ampoule à décantation, 50gr. de matière grasse chaude avec 20cc. d'une solution au centième de digitonine dans l'alcool à 96°; après plusieurs heures de repos, ils décantent la plus grande partie de la matière grasse; la solution alcoolique contient un précipité de digitonide; ils ajoutent 50cc. d'éther et ils filtrent; ils lavent à l'éther le précipité sur le filtre, afin de le débarrasser de la matière grasse; ils le sèchent et le traitent ensuite pendant une heure par 1cc.5 d'acide acétique; par refroidissement, il se forme des cristaux d'acétate de phytostérol ou de cholestérine, suivant la nature de la matière grasse mise en œuvre; cet acétate est pur si c'est de l'acétate de phytostérol; il est souillé d'impuretés si c'est de l'acétate de cholestérine; on l'obtient pur en le faisant recristalliser une ou deux fois dans l'alcool. Si la graisse essayée est d'origine végétale, le produit fond à 119°; si elle est d'origine animale, le point de fusion du produit obtenu est de 114°. On traite alors l'acétate par la potasse, et l'on libère soit la cholestérine, soit le phytostérol, qu'on examine au microscope.

Par ce procédé, les auteurs ont pu retrouver 5p.100 d'huile végétale dans une huile animale.

La méthode de Bömer est inapplicable lorsque la matière grasse est additionnée de paraffine, parce que celle-ci se dissout dans l'éther avec la cholestérine; mais, avec la méthode de Bömer modifiée comme il vient d'être dit, le procédé marche très bien. MM. Marcusson et Schilling ont pu caractériser l'huile

de sésame dans un mélange formé de 9 parties d'huile minérale et d'une partie de suif, alors que l'huile végétale n'existait dans le mélange que dans la proportion de 0,50p.100.

Examen de l'essence de térébenthine (*Report of Committee of amer. Soc. for. testing Mater, 1914, p. 91, d'après Journ. of Society of chem. Industry, 1914, p. 1020*). — Les conditions suivantes sont proposées pour l'examen des essences de térébenthine :

1° L'acheteur spécifiera s'il exige de l'essence de térébenthine provenant de gomme ou de bois ;

2° L'échantillon sera limpide et exempt de matières en suspension et d'eau ;

3° Il sera d'une coloration type ;

4° Le poids spécifique oscillera entre 0,860 et 0,875, à 15°5 ;

5° A 15°5 les limites de l'indice de réfraction seront comprises entre 1,468 et 1,478 ;

6° Le point d'ébullition initial sera de 150°-160° ;

7° 90 p. 100 de l'essence distilleront au-dessous de 170° ;

8° Le résidu de polymérisation n'excédera pas 1 p. 100, et son indice de réfraction à 15°5 ne sera pas inférieur à 1,500.

Méthode d'analyse. — Dans la détermination de la densité, le facteur, 0,00082 sera appliqué pour chaque degré de température différant de 15°5, pendant que, pour l'indice de réfraction, le coefficient de correction correspondant employé sera 0,00045. Dans l'essai de distillation, on emploiera un-flacon d'Engler et un condenseur, en distillant l'essence à raison de 2 gouttes par seconde. Le réservoir du thermomètre (échelle de 145° à 200°), sera fixé à l'opposé du tube de dégagement, la marque 175° étant au-dessous du bouchon.

Polymérisation. — 20 cc. de SO^4H^2 ($D=1.838$) sont refroidis (avec de l'eau glacée) dans un flacon gradué de Babcock, et 5 cc. d'essence de térébenthine sont ajoutés lentement, en refroidissant constamment (au-dessous de 60°) ; lorsque la réaction a lieu, le flacon est chauffé pendant 10 minutes dans l'eau à 60-65°, en agitant de temps à autre ; on refroidit à la température ordinaire, et l'on ajoute SO^4H^2 de manière à amener l'essence inaltérée dans le col ; on centrifuge, et, après un repos de 12 heures, on fait la lecture. P. T.

Essai de la colle-forte. — MM. O. LINDER et E.-C. FROST (*Amer. Soc. testing Mat., 1914, d'après Journ. of Society of chem. Industry, 1914, p. 1021*). — Les conditions de vérification de la qualité de la colle-forte seront basées sur la viscosité, l'odeur, la réaction, les cendres, la formation de l'écume, l'humidité et l'apparence.

La colle-forte sera propre et ne contiendra pas un nombre

excessif de bulles d'air, la présence de ces dernières dénotant une décomposition durant la fabrication.

Le maximum de cendres sera de 6 p. 100, la quantité ordinairement constatée étant de 2,3 à 4,5 p. 100.

L'échantillon sera neutre ou pratiquement neutre au papier de tournesol.

La qualité de la solution dans l'eau sera constatée en mettant la colle dans l'eau froide pendant 16 heures, puis chauffant à 71°; les proportions de colle dissoute dans l'eau sont telles que la gelée résultante contiendra 7 à 10 p. 100 de colle (7 p. 100 dans le cas de colle-forte riche et 10 p. 100 pour les qualités inférieures). La gelée est ensuite refroidie à 7°, et sa fermeté, estimée par pression avec les doigts, est comparée avec la gelée obtenue à l'aide d'un échantillon type.

La viscosité est déterminée à 30° dans le viscosimètre d'Engler, en employant une solution de colle à 15 p. 100. Le temps d'écoulement pour une colle supérieure est d'environ 350 secondes.

La colle ne doit contenir aucune substance grasse, ce qu'on détermine en chauffant la colle avec HCl, puis épuisant par l'éther le mélange refroidi.

La formation d'une mousse excessive est nuisible; pour essayer la colle à ce point de vue, 300 cc. de solution de colle à 10 p. 100 sont chauffés pendant 1 minute à 65° dans un bécber d'environ 6 centim. de diamètre; la hauteur de la mousse produite ne doit pas dépasser 6 millimètres.

P. T.

Dosage de l'acide urique dans le sang. — M. le Dr ZIEGLER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1913, p. 483). — L'auteur recommande le procédé suivant :

On mélange 10 cc. de sérum, 10 cc. de soude caustique à 4 p. 100, 20 cc. d'une solution de bicarbonate de sodium à 0,50 p. 100, 10 cc. d'une solution neutre de sulfite de sodium à 3,50 p. 100. A ce mélange on ajoute, à l'aide d'une pipette, et en agitant continuellement, 10 cc. d'une solution à 2,50 p. 100 de sulfate de cuivre. Il se forme une belle coloration bleu-violet; on porte la solution à l'ébullition pendant un quart d'heure, afin de la réduire au tiers de son volume primitif. L'acide urique se précipite à l'état d'urate cuivreux en flocons gris-blanchâtres; on centrifuge. Le sédiment est lavé avec un peu d'eau et dissous dans 10 cc. de SO^3H^2 concentré, puis titré avec une solution de permanganate de potassium.

A. B.

Dosage de l'alcali dans le savon. — MM. E. BOSSHARDT et W. HUGENBERG (*Pharmaceutische Zeit.*, 1914, p. 225). — Les auteurs donnent ce nouveau procédé :

On dissout au bain-marie 15 gr. de savon exactement pesé dans 100 cc. d'alcool neutre à 50°, en se servant d'une fiole d'Er-

lenmeyer de 250 cc. munie d'un tube servant de réfrigérant ; après dissolution complète, on refroidit rapidement ; on ajoute 15 à 20 cc. d'une solution de chlorure de baryum pour précipiter le savon, et 2 à 5 cc. d'une solution de phénolphtaléine. On titre à l'aide d'une solution d'acide stéarique N/40. Un cc. de cette solution correspond, pour 5 gr. de savon, à 0,02p.100 de NaOH.

A. B.

Recherche des halogènes dans l'acide benzoïque.

— M. E. WENDE (*Pharmaceutische Zeit.*, 1914, p. 206). — L'auteur indique un procédé très simple pour la recherche des halogènes dans l'acide benzoïque : dans un tube à essai, on mélange intimement, à l'aide d'une baguette en verre, 0gr.10 d'acide benzoïque et 0gr.50 d'oxyde jaune de mercure ; on chauffe le mélange sur une toute petite flamme, en ayant soin de tourner continuellement le tube ; lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on laisse refroidir ; on ajoute 10 cc. d'AzO³H dilué, et, après avoir obtenu à chaud une solution complète, on filtre.

La liqueur filtrée, traitée par une solution de nitrate d'argent, doit produire une opalescence à peine perceptible.

A. B.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret fixant les conditions de recrutement et les traitements du personnel des laboratoires du ministère de l'agriculture.

— Nous publions ci-dessous un décret du 18 mars 1915 (*Journal officiel* du 24 mars), portant organisation des cadres du personnel des laboratoires du ministère de l'agriculture et fixant les conditions de recrutement, ainsi que les traitements de ce personnel.

Art. 1^{er}. — Il est institué au ministère de l'agriculture un service des laboratoires qui comprend :

- 1^o Le laboratoire central de recherches et d'analyses, à Paris ;
- 2^o Les stations agronomiques et œnologiques et les laboratoires agricoles placés dans les attributions de la direction des services sanitaires et scientifiques et de la répression des fraudes par le décret du 26 décembre 1911.

Ces laboratoires sont chargés de l'étude des questions scientifiques intéressant l'agriculture, dans l'ordre des sciences physiques et chimiques, suivant un programme établi par le Comité consultatif des laboratoires.

Ils peuvent être spécialisés, notamment en raison des besoins de l'agriculture locale.

Ils peuvent être ouverts au public pour l'analyse, au prix d'un tarif qui sera fixé par arrêté ministériel, des produits agricoles, des eaux, des terres, des engrais, des produits insecticides et anticryptogamiques, des boissons, des denrées alimentaires pour l'homme et les animaux.

Art. 2. — Un Comité consultatif des laboratoires, dont la composition est fixée par arrêté ministériel, est chargé de l'étude et de l'examen de toutes les questions relatives aux stations et laboratoires du service qui lui sont soumises par le ministre et spécialement en ce qui concerne :

L'organisation et le fonctionnement de ces établissements ;
Les travaux et recherches à y poursuivre.

Art. 3. — Le personnel du service des laboratoires comprend :

1 inspecteur général.
Des directeurs et sous-directeurs.
Des chimistes et des préparateurs.
Des secrétaires, commis et dames dactylographes.
Des garçons de laboratoire.

Art. 4. — Les cadres du personnel sont fixés conformément au tableau suivant :

1 inspecteur général de 8.000 à 11.000 francs ; 1 directeur de 1^{re} classe de 6.000 à 8.000 francs ; 5 directeurs de 2^e classe de 4.000 à 6.000 francs ; 7 directeurs de 3^e classe de 3.000 à 5.000 francs (par avancements successifs de 500 francs jusqu'à 6.000 francs et de 1.000 francs à partir de 6.000 fr.).

2 chimistes principaux, pour lesquels sont établies 7 classes, avec des émoluments variant de 3.000 à 6.000 francs.

10 chimistes, pour lesquels sont établies 7 classes, avec des émoluments variant de 2.400 à 4.500 francs.

17 préparateurs, pour lesquels sont établies 7 classes, avec des émoluments variant de 1.800 à 3.600 francs.

1 secrétaire principal, pour lequel sont établies 3 classes, avec des émoluments variant de 3.600 à 4.500 francs.

3 secrétaires, pour lesquels sont établies 7 classes, avec des émoluments variant de 1.800 à 4.000 francs.

4 commis de laboratoire ou dames dactylographes, pour lesquels sont établies 6 classes, avec des émoluments variant de 1.500 à 3.000 francs.

1 garçon mécanicien, de 1.400 à 2.200 francs ; 3 garçons de laboratoire, de 1.200 à 2.000 francs ; 4 garçons de laboratoire, de 1.000 à 1.500 francs (par avancements de 100 francs).

Art. 5. — Les frais de déplacement et de séjour de l'inspecteur général et des directeurs et préparateurs appelés à se déplacer pour les besoins du service leur sont remboursés sur état justificatif suivant les bases indiquées et dans la limite d'une somme fixée, pour chacun d'eux, par arrêté ministériel.

Art. 6. — L'inspecteur général est choisi parmi les directeurs des laboratoires.

Les directeurs et les sous-directeurs sont nommés au concours.

Les chimistes sont nommés au concours.

Les conditions et le programme des concours sont fixés par arrêté ministériel et publiés au *Journal officiel*, au moins un mois avant l'ouverture des épreuves.

Les secrétaires, commis de laboratoire et dames dactylographes sont nommés au concours, dans les conditions fixées par arrêté ministériel.

Les dispositions du présent article ne sont pas applicables au personnel actuellement en fonctions.

Art. 7. — Toute nomination ou toute promotion à un emploi supérieur a lieu à la dernière classe de cet emploi.

Toutefois, si le traitement de la dernière classe de l'emploi supérieur se trouve être moindre que celui qui était précédemment alloué, le nouveau promu conserve le traitement dont il jouissait antérieurement.

L'avancement a lieu d'une classe à la classe immédiatement supérieure, au choix ou à l'ancienneté.

Nul ne peut être promu au choix à une classe supérieure, s'il n'a, au moins, deux années de service dans la classe à laquelle il appartient.

Nul ne peut être promu à l'ancienneté à une classe supérieure, s'il n'a, au moins, trois années de service dans la classe à laquelle il appartient.

Toutefois, à partir du traitement de 3.200 francs, l'avancement ne peut être accordé qu'après trois années de service au même traitement.

Sont seuls susceptibles d'obtenir un avancement de classe les candidats inscrits à un tableau d'avancement valable pour l'année et arrêté par le ministre d'après une liste dressée annuellement par le Comité consultatif des laboratoires dans une séance à laquelle assistent, avec voix consultative, un délégué du personnel des directeurs et sous-directeurs, un délégué du personnel des chimistes et un délégué du personnel des secrétaires.

Il pourra être dérogé aux dispositions du présent article pour l'organisation du service et seulement dans l'année qui suivra la publication du présent décret.

Art. 8. — Le personnel des laboratoires est soumis aux mêmes règles de discipline que le personnel de l'administration centrale du ministère de l'agriculture. Toutefois, le Conseil de discipline est constitué par le Comité consultatif des laboratoires, auquel sont adjoints un ou deux délégués du personnel du grade du fonctionnaire traduit devant le Conseil.

Art. 9. — L'inspecteur général, les directeurs et sous-directeurs, chimistes et secrétaires, peuvent être mis en disponibilité sur leur demande. Ils ne reçoivent, dans cette position, aucun traitement et n'acquièrent aucun droit à la retraite ni à l'avancement pendant le temps de leur disponibilité. Ils peuvent être réintégrés dans l'emploi qu'ils occupaient lors de leur mise en disponibilité ou dans un emploi équivalent, mais seulement lorsque des vacances se produisent.

Art. 10. — Les directeurs et sous-directeurs, chimistes et secrétaires peuvent être détachés dans les laboratoires dépendant des communes, des départements ou administrations de l'Etat pour y occuper des emplois équivalents à ceux qu'ils pourraient occuper dans les laboratoires du ministère de l'agriculture.

Ils conservent leur droit à l'avancement, ainsi qu'à la retraite et à la hiérarchie du corps des laboratoires.

Ils ne peuvent être réintégrés qu'en cas de vacance.

Art. 11. — Dans la limite des besoins constatés et des disponibilités budgétaires et en dehors du personnel permanent, le ministre peut assurer le fonctionnement du service des laboratoires par la collaboration temporaire de chimistes spécialistes, d'employés ou de gens de

service qui reçoivent une indemnité dont le montant est fixé par décision ministérielle.

Art. 12. — Sur avis du Comité consultatif des laboratoires, des subventions peuvent être accordées aux laboratoires poursuivant des recherches analogues à celles des établissements du service et dépendant de communes, de départements ou d'administrations de l'Etat.

Art. 13. — Sur avis du Comité consultatif des laboratoires des subventions peuvent être accordées, à titre personnel, à des savants pour poursuivre des travaux scientifiques intéressant la chimie agricole. Elles sont attribuées annuellement.

Justification de leur emploi, en ce qui concerne les dépenses de matériel, de main-d'œuvre et de frais de voyage est fournie, en fin d'année, par le bénéficiaire, par un état récapitulatif accompagné de pièces justificatives.

Art. 14. — Par décision ministérielle, peuvent être autorisées à faire un stage dans les laboratoires du service, les personnes qui, justifiant de connaissances chimiques suffisantes, désirent se perfectionner dans l'étude des questions de chimie agricole ou de répression des fraudes.

Ces personnes ont à acquitter, pour frais de laboratoire et de bibliothèque, une retribution mensuelle de 35 francs. Cette somme sera perçue au profit du Trésor par le laboratoire et imputée parmi les recettes d'ordre en atténuation de dépenses, à une ligne nouvelle ainsi libellée : « Rétribution pour frais de laboratoire et de bibliothèque occasionnés au service des laboratoires ».

Trois stagiaires peuvent être désignés, chaque année, par le ministre de l'agriculture, pour faire, au laboratoire central, un stage d'études pratiques d'une durée maximum d'un an. Chacun d'eux reçoit une indemnité mensuelle de 100 francs. Ces stagiaires sont choisis parmi les élèves sortant de l'Institut national agronomique ou, à leur défaut, parmi des jeunes gens aptes à remplir les fonctions de préparateurs.

La lutte contre les produits allemands (1). — Depuis les premiers jours des hostilités, les membres non mobilisés du Conseil d'administration du *Syndicat central des chimistes de France*, sur l'initiative de leur président, M. Coignard, et de leur secrétaire général, M. Crinon, n'ont pas cessé de faire démarches sur démarches pour que, après la guerre actuelle, les scientifiques soient enfin débarrassés de tous les produits et appareils d'origine austro-allemande. Certes, pour certaine verrerie de laboratoire et aussi pour les papiers-filtres, nous étions quelque peu tributaires de l'Allemagne, mais heureusement il n'en sera plus de même par la suite, ainsi que nous le verrons tout à l'heure. Pour certains appareils : microscopes, réfractomètres notamment, nous a-t-on assez inondés de prospectus allemands, affirmant qu'aucun appareil d'optique français ne valait ceux qu'offraient certaines maisons à grands renforts de catalogues ? Notez bien que nos fabricants français construisent depuis longtemps, des appareils d'une précision parfaite et les acheteurs n'ont que l'embaras du choix. Mais le snobisme (?), pour quelques scientifiques, était d'avoir, par exemple, un microscope Zeiss. N'insistons pas.

(1) *Actualité scientifique* de mars 1915.

La *Société d'encouragement pour l'industrie nationale* a organisé, de son côté, de remarquables conférences : ayant assisté notamment aux deux premières, nous avons constaté que les auditeurs se sentaient vraiment réconfortés en entendant les conférenciers prouver, avec chiffres à l'appui, que l'industrie française est « à la hauteur » pour produire tous les appareils que l'Allemagne nous a fournis jusqu'ici.

Au cours de la première conférence, M. Berlemont, président du Syndicat des souffleurs de verre, a assuré que, grâce à de savantes recherches (il cita celles de M. Appert, de Clichy), on pourrait désormais se procurer en France la verrerie genre Bohême ou Iéna, ce qui permit au sympathique professeur M. Lindet de dire que nous aurions ainsi gagné une nouvelle victoire d'Iéna. Nous ne fîmes point surpris d'apprendre que certaines bouteilles « Magic », qu'on vendait un peu partout et qui conservaient longtemps à leur température les liquides chauds ou froids, venaient d'Allemagne. On sait qu'il s'agit là de vases de d'Arsonval-Dewar, qui étaient vendus à une maison française au prix de 4 fr. 40. On se souvient à quel prix on vendait ces articles. N'insistons pas non plus. Bref, en France, on ne pouvait se procurer ces vases à moins de 7 francs, mais il paraît que maintenant nous pourrions arriver au prix de 1 fr. 40. Enregistrons avec plaisir ces promesses, et réjouissons-nous également de ce que nous ne serons plus tributaires de l'Allemagne pour les papiers-filtres de laboratoire. En effet, un industriel français M. Durieux, est à même, désormais, de fournir tous les types de filtres sans cesse en usage dans les laboratoires, et d'une qualité égale, sinon supérieure, à ceux qui nous venaient d'outre-Rhin. A nous de les demander — je dirai plus : *de les exiger* — chez nos fournisseurs habituels.

La deuxième conférence fut faite par M. Hillairet, constructeur et membre du Conseil de la *Société d'encouragement pour l'industrie nationale*.

Brillant causeur, M. Hillairet nous a assuré *et prouve* que la construction électrique était assurée par l'industrie française. Il nous a rappelé que, si la France exportait en Allemagne des compteurs d'électricité et des charbons pour l'électro-métallurgie notamment, par contre, nous importions une grande quantité de lampes à filaments métalliques, des piles pour lampes de poche, ainsi que divers articles tels que les magnétos « Bosch » (le jeu de mot est facile !) qui faisaient fureur dans le monde automobile. Le conférencier nous a affirmé que la France est capable de se suffire à elle-même et que l'on y fabrique actuellement un grand nombre de piles pour lampes de poche, ainsi que des lampes métalliques. Dans un autre ordre d'idées, nous pouvons construire *entièrement* en France nos diverses machines électriques. Cependant, pour arriver à des prix raisonnables, les métallurgistes devront faire un petit sacrifice. Espérons qu'ils le feront.

Pour M. Hillairet, les ingénieurs électriciens français ont une valeur largement égale à celles des ingénieurs allemands, et il n'est que légitime de rendre l'hommage qu'ils méritent aux élèves des Ecoles supérieures d'électricité de Paris, de Grenoble, de Marseille, de Toulouse, de Nancy et de Lille.

Nous rendrons compte des prochaines conférences qui seront cer-

tainement aussi intéressantes et réconfortantes que celles que nous venons de signaler à nos lecteurs. R. 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 places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 20, Boulevard Richard-Lenoir, Paris, 11.

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

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

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

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

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

Le Gérant : C. CRINON,

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le volume occupé par les liqueurs titrées à différentes températures,

Par M. H. PELLET.

Dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 avril 1915, nous avons trouvé une note très intéressante de M. C. Debrun, chimiste au laboratoire des finances de Nice, sur les *Essais des matières d'argent par voie humide*.

Dans ce travail, M. C. Debrun montre qu'il est important de tenir compte du volume occupé par les solutions titrées de chlorure de sodium suivant la température à laquelle on opère. Il dit :

« Or la solution de chlorure de sodium se dilate ou se contracte
« selon la température, ainsi que la pipette qui sert à la mesurer,
« d'où il résulte que, lorsqu'on opère à une température autre
« que celle de 15 degrés, le volume des solutions de chlorure de
« sodium est trop fort ou trop faible, ce qui compromet l'exacti-
« tude du dosage ».

Pour remédier à cet inconvénient, M. Debrun a déterminé expérimentalement le volume occupé, de 0 à 35°, par une solution de chlorure de sodium occupant à 15° un volume de 100 cc.

Sans reproduire le tableau très détaillé dressé par l'auteur, nous citerons quelques chiffres :

à 0°	Volume	99.953
à 4°	—	99.937
à 10°	—	99.956
à 15°	—	100.000
à 20°	—	100.092
à 25°	—	100.205
à 30°	—	100.328
à 35°	—	100.484

Depuis longtemps, cette question de la variation du volume des liqueurs titrées suivant la température nous a préoccupé, et nous avons déjà fait remarquer que, pour réduire les causes d'erreur, on devrait prendre la précaution de noter sur les flacons contenant des liqueurs titrées la température à laquelle elles ont été préparées, et nous avons recommandé, en outre, de préparer à la même température les liqueurs correspondantes, c'est-à-dire, par exemple, à la fois une liqueur acide et une liqueur alcaline équivalentes.

MAT 1915.

Les deux liqueurs soumises aux mêmes variations de volume restent donc semblables.

Lorsque les liquides équivalents n'ont pas été préparés au même moment et à la même température, il est facile de déterminer le volume de la liqueur alcaline correspondant à 10cc. de la liqueur acide pris à une température quelconque, mais alors on doit tenir compte de la différence existant entre le volume de la liqueur au moment de l'emploi et le volume occupé par la même liqueur à la température à laquelle elle a été préparée, et alors, d'après une table que nous avons donnée il y a près de 20 ans dans un de nos travaux sur la canne à sucre, nous avons indiqué la variation de volume des liquides ordinaires à différentes températures.

Après plusieurs essais, nous avons constaté que les solutions titrées ordinaires, acides ou alcalines, ont un coefficient de dilatation très sensiblement voisin de celui de l'eau distillée, que les solutions sucrées ordinaires elles-mêmes, les jus de canne ou de betterave, contenant 10, 12, 15 p.100 de sucre, ont un coefficient de dilatation qui est également très voisin de celui de l'eau distillée.

C'est pourquoi nous avons dressé cette table, qui est pour nous d'un usage général.

Par exemple, dans l'industrie sucrière, on mesure des jus à une température de 22°, 25°, 40°, mais, pour l'analyse, on opère sur un liquide refroidi tantôt à 20°, tantôt à 17°, tantôt à 15°.

Alors nous notons la température du liquide refroidi destiné à l'analyse (dosage du sucre), et nous appliquons cette richesse au volume de jus rectifié d'après la température au moment du mesurage et celle du jus à l'analyse.

Voici un extrait de cette table, qui n'est autre que celle du volume occupé par l'eau distillée à différentes températures.

Température de 4°	1.000,00
— 10°	1.000,26
— 15°	1.000,85
— 20°	1.001,75
— 25°	1.002,95
— 30°	1.004,25
— 35°	1.005,83

Donc, si l'on a mesuré un jus à la température de 30° et si l'analyse est effectuée à 15°, l'écart de volume est de 1.004,25-1.000,85 ou 3,40, c'est-à-dire que 1.004 lit. 25 à 30° sont devenus 1.000 lit. 85 à 15°. Une simple règle de trois permet

de calculer la richesse en sucre ramenée au volume mesuré à 30°, ou réciproquement de calculer le volume exact du liquide mesuré à 30° ramené à 15°.

Pour les liqueurs titrées, le tableau est également utilisable.

Soit une liqueur acide titrée préparée à la température de 15°, mais utilisée à une époque chaude de l'année, à une température de 30°, par exemple (ce qui est fréquent dans certains laboratoires de sucrerie en Egypte), et supposons que son titre soit 10cc. = 0gr.10 de chaux ; on trouve dans la table que, à 15°, le volume de l'eau distillée est de 1.000,85 contre 1.000,00 à 4°, et que, à 30°, le volume devient 1.004,25 ; le calcul montre que le rapport des volumes est de 1.003,38 ; en un mot, un volume de 100cc. porté de 10° à 30° devient 100cc.338. Or, si nous consultons la table de M. Debrun pour voir ce que devient le volume de 100cc. de liquide mesuré à 15° et porté à 30°, on trouve 100cc.328.

On voit donc qu'il y a une concordance très grande entre les deux tables.

Il faut ajouter que la table de M. C. Debrun, pour le cas spécial qu'il a étudié, est scientifiquement plus exacte, puisque, à côté de la dilatation du liquide, elle tient compte du volume modifié de la pipette. Disons cependant que le changement de volume de la pipette est excessivement faible par rapport à celui du liquide.

A propos de quelques analyses de guanos,

Par M. Pozzi-Escot,

Chimiste du Ministère de l'Agriculture du Pérou.

Chimiste de la Compagnie fermière des Guanos du Pérou.

Les analyses de guanos publiées par M. Hutin dans ce Recueil, et les considérations dont il les a accompagnées laissent l'impression que cet engrais est aujourd'hui d'une grande pauvreté et ne vaut plus sa réputation, enfin, que la Compañia administradora de Guanos vend ses guanos à des gens qui n'entendent rien à leurs achats, pas plus qu'à l'usage des engrais. Ces quelques remarques suffisent à justifier les observations suivantes.

Les guanos peuvent être divisés en guanos de formation récente et en guanos anciens, appelés *cascoites*, et dont l'âge est indéterminable, souvent considérable.

Les guanos de formation récente sont naturellement d'une très grande richesse en éléments fertilisants ; l'azote s'y élève facilement à 12-13 p.100 ; les guanos pauvres, qui sont restés pendant des siècles exposés au soleil, ou bien enfouis sous une

épaisse couche de sel, ne renferment plus que quelques centièmes d'azote. Cependant il faut savoir qu'on n'exploite que les guanos de 3 à 7 p.100 d'azote sous le nom de guanos pauvres ; au delà de 7 p.100, le guano est dit riche. Les guanos de moins de 3 p.100 d'azote ne sont pas exploités dans le pays ; la Peruvian Corporation les exporte lorsqu'ils renferment assez d'acide phosphorique et moins de 50 p.100 d'insoluble (sable).

Les guanos pauvres sont tous très riches en sel ; cela se conçoit : ils proviennent des îles du Pacifique, où il ne pleut pas et où ils sont continuellement frappés par les rayons d'un soleil ardent, qui sèche immédiatement les vésicules d'eau salée qu'apporte incessamment le vent. Les guanos les plus pauvres sont recouverts d'une couche de sel parfois si épaisse qu'il faut user d'explosifs pour leur exploitation ; aussi les analyses de M. Hutin, qui ne font pas mention du sodium, mais seulement du chlore, devraient-elles accuser encore un total plus différent de 100 ; j'ai envoyé dernièrement en France des guanos pauvres renfermant 21 p.100 de chlorure de sodium. La proportion de matière soluble à l'eau donne généralement une excellente indication sur cette richesse en chlorure de sodium.

Quant à la matière insoluble, elle est formée par le sable de la mer, qui est apporté soit par le vent, soit par les oiseaux producteurs du guano. On n'exploite pas de guanos ayant plus de 50 p.100 de sable, sauf dans les cas très particuliers, et il y a, entre la richesse en azote d'un guano et la proportion de sable qu'il contient, une relation qui sert de règle pratique ; au delà de 30 p.100 de sable, il s'agit toujours d'un guano pauvre.

L'humidité est, en général, plus élevée que ne l'indique M. Hutin ; les guanos ne contenant que 4 p.100 d'eau sont rares ; généralement ils en renferment de 7 à 9 p.100.

Quant aux considérations économiques de M. Hutin, je dois déclarer qu'elles manquent de précision. Le guano est vendu à l'agriculture péruvienne uniquement suivant sa richesse apparente en azote dosé par la méthode de Kjeldahl au laboratoire central. Le prix à payer varie d'année en année, suivant les frais d'exploitation. A partir d'une richesse supérieure à 7 p.100, on paye à l'unité d'azote et d'autant plus que le guano est plus riche ; de 3 à 7 p.100, le prix du guano dit pauvre est le même, quelle que soit sa richesse, à cause des frais considérables de leur exploitation.

La compagnie exploitante détermine, au début de chaque saison, les quantités de guano pauvre ou riche qu'elle peut donner à l'un ou à l'autre, suivant ses besoins réels, besoins qu'elle

envoi évaluer sur place par un ingénieur agronome ; ce visiteur est actuellement un de mes anciens élèves, spécialiste distingué, M. J. A. de Lavalle y Garcia, qui relève le cadastre cultural complet des haciendas et qui se trouve en mesure de discuter les demandes quelquefois exagérées des haciendados.

La richesse de la terre au Pérou en éléments minéraux fertilisants, l'emploi exclusif du guano pour la culture du coton et de la canne à sucre, justifient dans une grande mesure les règles auxquelles se sont soumis eux-mêmes les acheteurs de guano, qui sont les propres administrateurs de son exploitation.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation et dosage de petites quantités de plomb dans les soudures et les étamages. — MM. BRETEAU et FLEURY (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 août 1914). — Les diverses méthodes classiques usitées pour la séparation du plomb présentent des causes d'erreurs qui ne sont pas négligeables lorsqu'il s'agit de petites quantités de plomb, comme c'est souvent le cas dans les soudures et les étamages.

1. *Attaque de l'alliage par AzO^3H* . — On sait qu' AzO^3H , au contact de l'étain, fournit du nitrate stannique, lequel, en présence de l'eau, se dissocie en acide stannique et nitrate basique d'étain ; sous l'influence de l'ébullition, l'acide stannique se transforme en acide métastannique et acide parastannique ; de telle sorte que le produit de l'attaque de l'étain par AzO^3H est un mélange d'hydrates stanniques qui est riche en acide métastannique et dont la composition varie suivant la concentration de l'acide employé.

Si l'étain renferme du plomb, la majeure partie de ce métal, après l'attaque par l'acide nitrique, se trouve à l'état de nitrate de plomb soluble dans l'eau, mais, en présence des hydrates stanniques, il se forme une quantité de stannate de plomb insoluble d'autant plus importante que la proportion d'acide employé est plus considérable. Si cet acide a une densité de 1,39, les hydrates stanniques provenant de l'attaque de 1 gr. de soudure peuvent retenir environ 1 milligr. de plomb, ce qui n'est pas négligeable dans le cas où l'alliage ne contient que 4 à 5 milligr.

L'erreur est encore plus importante si l'alliage contient du fer, comme cela arrive pour les étamages ; dans ce cas, le nitrate ferrique se décompose lors des évaporations pratiquées dans le but d'obtenir l'acide métastannique, et l'hydrate ferrique formé se déshydrate, devient insoluble dans les acides et surcharge l'oxyde stannique.

Une autre partie du fer entraîne de l'étain sous forme de stannate ferrique dans la solution contenant le plomb ; ce stannate

est décomposé par l'acide sulfurique, et le sulfate formé est surchargé d'oxyde d'étain.

On ne peut songer à séparer le fer ou le cuivre par la soude ou la potasse dans la solution de nitrate de plomb, attendu que l'hydrate de fer ou de cuivre entraînerait le plomb, ce qui est la règle lorsque la quantité de fer ou de cuivre atteint le double de poids du plomb.

La méthode à AzO^3H conduit donc à des résultats erronés, à moins de recourir à certaines manipulations ayant pour but de remédier aux causes d'erreur.

2. *Précipitation par le monosulfure de sodium.* — Si l'on dissout l'alliage soit dans HCl bromé, soit dans SO^2H^2 nitré, soit dans l'eau régale, et si l'on ajoute du monosulfure de sodium à la solution dans le but de séparer le plomb à l'état de sulfure d'avec l'étain, dont le sulfure est soluble sous forme de sulfo-sel, le sulfure de plomb entraîne toujours un peu d'étain ; cette quantité d'étain peut être diminuée si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution de l'alliage sursaturée d'ammoniaque (Hollard).

Il devient donc nécessaire de doser l'étain dans le sulfure de plomb obtenu ou dans le sulfate en provenant.

Si l'alliage contient du fer ou du cuivre, le mélange de sulfures de plomb, de cuivre et de fer doit être traité en vue de la séparation du plomb.

3. *Fusion sulfo-alcaline.* — Lorsqu'on suit la méthode qui consiste à faire fondre l'alliage avec du soufre et du carbonate de soude, on obtient un mélange de sulfure d'étain et de sulfure de plomb (éventuellement de sulfure de cuivre et de sulfure de fer), avec un excès de sulfure de sodium. En reprenant par l'eau le produit de la fusion, le sulfure d'étain se dissout dans la solution sulfo-alcaline, et les sulfures de plomb, de cuivre et de fer, qui sont insolubles, se séparent et sont exempts d'étain.

4. *Séparation du plomb, du cuivre et du fer.* — HCl dilué ne peut pas être employé pour dissoudre le sulfure de fer mélangé au sulfure de cuivre et au sulfure de plomb, parce qu'il n'est pas sans action sur le sulfure de plomb, et qu'il en résulterait une perte non négligeable de plomb.

La précipitation du plomb et du fer sous forme d'hydrates, par l'addition d'un excès d'ammoniaque à une solution des trois sulfures dans AzO^3H , n'est exacte que si l'on ajoute un peu de persulfate pour insolubiliser, à l'état de bioxyde, la trace de plomb restée en solution avec le cuivre dans l'eau ammoniacale, et l'on a toujours à séparer d'avec l'hydrate ferrique l'hydrate et le bioxyde de plomb.

Comme la précipitation du fer sous forme d'hydrate ferrique entraîne tout ou partie du plomb contenu dans une solution, il est indispensable de réduire le sel ferrique à l'état de sel ferreux

et d'empêcher sa précipitation sous forme d'hydrate ou de sulfure en ajoutant du cyanure de potassium. On peut alors précipiter le plomb sous forme de sulfure sans avoir à craindre la présence du sulfure de fer.

5. *Dosage du plomb par pesée à l'état de sulfure.* — Le sulfure de plomb préparé par voie humide et séché à 100° contient toujours de l'eau. De plus, il augmente lentement de poids en s'oxydant à l'air ; on pèse donc un mélange de sulfure de plomb, de sulfate de plomb et d'eau.

La dessiccation dans un courant d'hydrogène donne lieu à la volatilisation d'un peu de sulfure et à une perte légère de soufre sous forme d'hydrogène sulfuré.

Ces causes d'erreurs sont appréciables lorsqu'il s'agit de doser quelques milligr. de plomb.

6. *Dosage du plomb à l'état de sulfate.* — Avant de peser le sulfate de plomb, on le calcine toujours ; cette calcination doit être pratiquée à l'abri des gaz réducteurs, afin d'éviter la transformation du sulfate en sulfure, et au-dessous du rouge sombre, une température trop élevée étant capable de déterminer la perte d'une quantité, très minime il est vrai, de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$. Comme on n'est jamais certain de n'avoir pas fait le nécessaire pour éviter ces deux causes d'erreurs, on s'expose à peser un mélange de sulfate de plomb, de sulfure de plomb et de plomb, ce qui n'est pas sans inconvénients lorsqu'on n'a à doser que quelques milligr. de plomb.

7. *Dosage du plomb par électrolyse.* — On ne peut doser le plomb par électrolyse qu'en solution nitrique et en présence du nitrate de cuivre. La présence de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$, de l'acide chromique, de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique est nuisible. De plus, ce qui se dépose sur l'anode est un mélange de bioxyde de plomb et de superoxydes de composition variable (Hollard). La dessiccation de quelques milligr. d'un tel mélange, éminemment réductible, présente de grandes difficultés.

8. *Dosage du plomb à l'aide du bichromate de potassium.* — Lorsqu'on ajoute du bichromate de potassium dans une solution neutre ou légèrement acétique d'un sel de plomb, il se forme du chromate de plomb, qui entraîne du plomb. Le précipité obtenu est un mélange de chromate neutre et de chromates plus ou moins basiques du plomb. Le dosage est donc inexact.

9. *Dosage colorimétrique à l'état de sulfure.* — Les minimales quantités de plomb se prêtent à un dosage colorimétrique basé sur l'intensité de la coloration du sulfure de plomb colloïdal formé par l'hydrogène sulfuré. Les quantités voisines de 25 centièmes de milligr. sont particulièrement favorables, mais, lorsqu'on dilue une solution de plomb pour l'amener à cette teneur *optima*, on augmente l'erreur qu'on commet en appréciant les différences de coloration.

D'autre part, sous l'influence de la lumière, l'intensité de la couleur du sulfure de plomb tend à diminuer.

De plus, il est indispensable d'agir sur des solutions limpides, la comparaison ne pouvant être faite dans des milieux opaques ou troubles.

Or le sulfure de plomb n'est pas insensible à l'action des acides, et il cesse d'être colloïdal s'il est formé en milieu alcalin; les solutions à filtrer sont donc nécessairement des solutions neutres. Dans ces conditions, le papier à filtrer (Meillère) et le coton de verre retiennent du plomb. La centrifugation seule est susceptible de remédier à cet inconvénient (Meillère).

MM. Breteau et Fleury indiqueront dans un prochain article le moyen de doser quelques milligr. de plomb dans l'étain et dans les étamages.

Recherche de l'oxydimorphine en présence de la morphine. — MM. GRIMBERT et LECLÈRE (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 4 novembre 1914). — Les procédés publiés jusqu'à ce jour pour rechercher l'oxydimorphine (oxy-morphine, pseudomorphine, déhydromorphine) en présence de la morphine se heurtent à certaines difficultés; la transformation des sels d'oxydimorphine en sulfate peut rendre des services, ainsi que l'a montré M. Bougault, mais la précipitation sous cette forme n'a lieu que dans des solutions suffisamment concentrées. D'autre part, les réactions colorées de l'oxydimorphine sont masquées par celles de la morphine lorsqu'il y a un mélange des deux alcaloïdes, et enfin, ces réactions auraient besoin d'être sérieusement vérifiées.

Le procédé qu'indiquent MM. Grimbert et Leclère est simple et sensible; il permet de déceler et d'isoler l'oxydimorphine en présence d'un grand excès de morphine; il repose sur l'action précipitante du ferricyanure de potassium et de l'acétate de soude en milieu neutre.

Si l'on ajoute, dans une solution au millième de chlorhydrate d'oxydimorphine, quelques gouttes d'une solution de ferricyanure de potassium à 1 p. 100, il se produit un trouble, suivi de précipité. Le même phénomène a lieu avec une solution d'acétate de soude pur à 10 p. 100; mais le trouble est plus accentué lorsqu'on ajoute successivement le ferricyanure et l'acétate de soude.

Dans une solution au dix-millième d'oxydimorphine, le ferricyanure donne encore un louche, mais l'acétate de soude ne donne plus rien; les deux réactifs employés successivement produisent un trouble manifeste. Ce trouble ne cesse que lorsque la solution d'oxydimorphine atteint le vingt-millième; en définitive, la sensibilité de la réaction est voisine de celle de l'acide silicotungstique.

Le précipité qui se forme dans cette réaction est presque inso-

luble dans l'eau, car il faut 100 cc. d'eau pour dissoudre 3 milligr. de précipité. Ils se dissout dans les acides et dans les alcalis dilués, et même dans le carbonate de soude, mais non dans le bicarbonate de potasse, qui le décompose en mettant la base en liberté.

La solution chlorhydrique du précipité, neutralisée avec précaution par le carbonate de soude, laisse précipiter l'oxydimorphine, mais le plus léger excès de carbonate la redissout. Au contraire, le bicarbonate de potasse, même employé en excès, donne un précipité permanent.

La réaction ci-dessus indiquée ne se produit pas avec la morphine, la codéine, l'apomorphine, la thébaïne, la quinine, la strychnine, la brucine, l'atropine, la caféine, la cocaïne; on peut donc rechercher l'oxydimorphine en présence d'un grand excès de morphine, cas qui peut se présenter dans les analyses toxicologiques. Ainsi une solution de chlorhydrate de morphine à 1 p.100, additionnée de 0.01 p.100 de chlorhydrate d'oxydimorphine, donne le même trouble qu'une solution aqueuse de chlorhydrate d'oxydimorphine à 1 p.10.000.

Voici comment il convient d'opérer : pour des solutions ne renfermant pas plus de 1 p.1.000 d'oxydimorphine, on verse successivement 2 gouttes de solution de ferricyanure et 2 gouttes de solution d'acétate de soude par cc.; pour une concentration de 1 p.100, on doit mettre 6 gouttes de chacun des deux réactifs pour obtenir une précipitation totale.

S'il y a lieu de rechercher l'oxydimorphine à côté de la morphine, on transforme les deux bases en chlorhydrate, et c'est dans la solution, neutralisée autant que possible, qu'on effectue la réaction.

S'il ne se produit pas de trouble, on peut conclure que la solution analysée ne contient pas d'oxydimorphine ou qu'elle en contient moins d'un vingt-millième.

S'il se produit un trouble, on s'assure de la manière suivante qu'il est dû à l'oxydimorphine : on rassemble le précipité par centrifugation; on le lave dans le moins d'eau possible; on le dissout dans 1 cc. d'eau distillée additionnée d'une goutte d'HCl au dixième, et l'on précipite la base à l'aide d'une solution de bicarbonate de potasse en léger excès; on centrifuge de nouveau; on lave le précipité, et on le redissout dans 1 cc. d'eau additionnée d'une goutte d'HCl au dixième.

Sur une ou deux gouttes de la solution ainsi obtenue, on s'assure de la présence d'un alcaloïde à l'aide du réactif de Mayer, et le reste est réparti dans trois verres de montre, qu'on porte à l'étuve à 100° jusqu'à dessiccation du contenu. Le résidu de deux verres de montre est redissous dans une ou deux gouttes d'eau distillée; dans l'une des deux solutions obtenues, on fait tomber une goutte de solution de ferricyanure et une goutte de solution

d'acétate de soude, de manière à reproduire le précipité primitif; dans l'autre, on ajoute une goutte d'une solution saturée de sulfate de soude, qui provoque la formation de cristaux de sulfate d'oxydimorphine peu solubles dans l'eau.

Le résidu du troisième verre de montre est utilisé pour effectuer la réaction colorée caractéristique de l'oxydimorphine, la réaction qui, d'après les ouvrages classiques, consiste en une coloration verte que donne cette base au contact de SO^2H^2 formolé (1 goutte de formol pour 5 cc. d'acide pur). Avec cet acide sulfurique formolé, la morphine donne une coloration violet-pourpre.

Cela n'est exact, en ce qui concerne l'oxydimorphine, que si l'on se place dans des conditions déterminées. Si l'on fait agir l'acide formolé sur l'oxydimorphine préparée en faisant agir sur la morphine le ferricyanure de potassium en milieu alcalin et *insuffisamment purifiée*, on obtient, il est vrai, une solution vert-émeraude, mais avec l'oxydimorphine pure, la coloration verte ne se produit pas et est remplacée par une coloration rougeâtre. Le ferricyanure semble donc jouer un rôle dans le développement de la coloration.

En effet, si, après avoir versé sur l'oxydimorphine pure une goutte d'acide sulfurique formolé, on ajoute une trace de ferricyanure pulvérisé, la teinte rougeâtre qui se produit d'abord fait place à une coloration verte. L'addition de ferricyanure est donc nécessaire pour donner à la réaction toute sa valeur.

D'autre part, le ferricyanure, ajouté à l'acide sulfurique formolé, ne modifie pas la coloration violet-pourpre que donne ce réactif avec la morphine.

Il est bon d'ajouter qu'aucun des alcaloïdes cités plus haut ne donne de coloration verte dans ces conditions.

A propos de la réaction de Guérin consistant à caractériser des traces de strychnine par le carbonate de manganèse en milieu sulfurique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1914). — M. Guérin, après avoir essayé la sensibilité des divers réactifs oxydants employés pour caractériser des traces de strychnine, a proposé un procédé tout aussi sensible, consistant à dissoudre l'alcaloïde dans SO^2H^2 et à ajouter à la solution du carbonate de manganèse; on agite, et il se forme une coloration bleue, qui vire au violet (1).

M. Denigès fait remarquer que, les sels manganeux purs étant sans action sur les solutions sulfuriques de strychnine, la réaction conseillée par M. Guérin doit être due à des impuretés contenues dans le carbonate manganeux du commerce, qui, on le sait, est très altérable.

Dans la réaction de M. Guérin, le carbonate de manganèse est

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 62.

uniquement le support du sesquioxyde de manganèse, qui constitue une impureté et qui est seul capable de donner la coloration bleue caractéristique de la strychnine.

Donc, le réactif de M. Guérin risque d'être plus ou moins fidèle, suivant qu'il est plus ou moins pur, et il serait plus sûr de le remplacer par une solution sulfurique de sulfate manganique. On pourrait obtenir cette solution soit en faisant réagir à part SO^2H^2 sur le bioxyde de manganèse et en décantant, après refroidissement et repos, la couche acide colorée en rouge-violet, soit, de préférence, en chauffant au bain-marie un mélange de permanganate de potassium et de SO^2H^2 concentré, laissant refroidir et décantant pour séparer l'acide en excès du dépôt de sulfate manganique, lavant par décantation le dépôt avec un peu de SO^2H^2 concentré, puis dissolvant dans le même acide une certaine quantité du sel déposé, de façon à avoir un liquide violet.

Ce réactif est très sensible, mais il présente le défaut de posséder une coloration analogue à celle qu'on se propose d'obtenir avec la strychnine. Si la quantité d'alcaloïde sur laquelle on opère est assez importante (quelques centièmes de milligr. par exemple), l'inconvénient est minime, mais il n'en est pas de même si le liquide essayé ne contient que quelques millièmes de milligr. de strychnine. Cette critique s'adresse, *a fortiori*, au carbonate de manganèse.

Quant au bichromate de potassium, ou plutôt à l'acide chromique dont il est le générateur, M. Denigès, contrairement à l'opinion de M. Guérin, le considère comme un réactif excellent et très sensible, pourvu qu'il soit employé dans des conditions favorables. Si l'on place un fragment, même minime, d'un cristal de bichromate sur le résidu alcaloïdique, si l'on humecte avec 1 ou 2 gouttes de SO^2H^2 et si l'on agite avec une baguette de verre pour obtenir les stries bleues caractéristiques, l'oxydant se trouve en trop grand excès, et l'on ne peut déceler ainsi 1 centième de milligr. de strychnine, mais on en décèle à coup sûr 1 millième de milligr., et même moins si l'on emploie une solution composée de 20 centigr. de bichromate pour 100 cc. de SO^2H^2 . Le résidu à essayer est réuni sur une surface aussi restreinte que possible dans le fond d'une petite capsule ; on porte avec un agitateur, au centre de l'enduit, une très petite gouttelette de réactif sulfo-chromique, qu'on étale ; on voit apparaître bientôt la coloration bleu-violet cherchée.

Si la dose de strychnine est plus importante, on peut doubler ou même tripler le volume de solution sulfo-chromique.

Comme avec les réactifs de Mandelin, de Wenzel, etc., la coloration bleue initiale passe finalement au rouge, pour redevenir bleue lorsque l'alcaloïde n'a pas été complètement oxydé et qu'on ajoute une nouvelle goutte de réactif.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouveau microscope binoculaire de Leitz-Wetzlar.

— M. J. AMANN (*Journal suisse de pharmacie* du 2 avril 1914).

— A première vue, le nouveau microscope binoculaire construit par Ernst Leitz-Wetzlar se distingue de ceux connus jusqu'ici par cette particularité que les deux oculaires, au lieu de converger sous un angle d'environ 43° , comme c'est le cas pour les dispositifs de Wenham, d'Abbe et de Greenough, sont parallèles, exactement comme les oculaires des jumelles prismatiques. Cette disposition, qui semble paradoxale au premier abord, offre des avantages fort appréciables.

Il permet l'emploi de tous les objectifs, même les plus forts (objectifs à immersion y compris) et de ne réduire aucunement leur ouverture, si considérable qu'elle soit. Cette nouvelle construction diffère de celle du microscope stéréoscopique de Greenough — qui ne donne que des grossissements de loupe — en ce que l'objectif est unique, au lieu d'être par paires, et que les grossissements peuvent être aussi considérables qu'avec le microscope monoculaire ordinaire.

Dans le nouveau binoculaire de Leitz, le partage du faisceau de rayons qui émerge de l'objectif est obtenu au moyen d'une réflexion partielle par une surface oblique à 45° , très faiblement argentée.

Au point de vue de l'optique géométrique, la marche des rayons est fort simple; au niveau de la surface argentée, qui représente un miroir transparent, le faisceau est partiellement réfléchi, tandis qu'une autre partie traverse sans déviation la très mince couche d'argent. Les deux faisceaux ainsi séparés sont amenés aux oculaires et aux yeux de l'observateur par des réflexions totales sur les surfaces de prismes convenablement disposés, et le trajet des rayons, à l'intérieur des prismes, est d'égale longueur à droite et à gauche.

L'écartement des deux faisceaux et des oculaires peut être réglé à volonté — comme pour les jumelles — de manière à correspondre à l'écartement des pupilles, variable suivant les individus. Une inégalité éventuelle de l'un des deux yeux, sous le rapport de la réfraction, peut être corrigée — toujours comme avec les jumelles — par une mise au point spéciale de l'oculaire correspondant.

L'égalité des intensités lumineuses des champs droit et gauche est remarquable; la coloration des deux champs est légèrement différente: celui qui correspond aux rayons réfléchis par la couche argentée présente une légère teinte jaune (correspondant à peu près à la teinte d'interférence $100 - 150 \mu\mu$ des anneaux de Newton, lavée de blanc), tandis que l'autre champ, où les rayons

ont traversé la couche d'argent, est légèrement teinté de bleu (teinte complémentaire de celle ci-dessus). Cette légère différence dans les colorations des champs n'offre du reste aucun inconvénient et disparaît naturellement dans l'image unique qui résulte de la fusion des deux champs par reconstitution de la lumière incidente originale. L'absorption de la lumière par les milieux optiques traversés étant faible, la luminosité de l'instrument est très satisfaisante.

Grâce aux réflexions sur les surfaces des prismes, la lumière qui arrive aux oculaires est partiellement polarisée : les plans de polarisation à droite (—) et à gauche (|) font entr'eux un angle de 90°. Cette polarisation partielle dans des plans différents, qui n'est visible qu'avec un analyseur, n'a aucune influence sur la qualité des images fournies par l'objectif; elle pourrait être gênante dans le cas où l'on voudrait employer le nouveau microscope comme appareil polarisant; mais il serait facile, dans ce cas, d'obvier à cet inconvénient en plaçant le nicol analyseur directement au-dessus de l'objectif.

La nouvelle disposition adoptée des deux oculaires à axes parallèles, qui oblige l'observateur à regarder l'image microscopique avec ses yeux à l'état de repos de l'accommodation, a permis de faire quelques constatations intéressantes et en partie nouvelles sur l'état habituel des yeux chez les personnes qui se servent du microscope. Parmi les personnes assez nombreuses qui se sont servies du nouveau microscope, les unes ont immédiatement confondu en une seule les deux images droite et gauche, comme avec la jumelle ou le stéréoscope. D'autres ont commencé à voir bien séparées les deux images, et il leur a fallu un exercice poursuivi avec persévérance pendant un certain temps (quelques minutes, quelques heures ou quelques jours, suivant les cas) pour arriver à ne voir, avec les deux yeux, qu'une seule image.

Sous le rapport de la vision *stéréoscopique*, il est clair que l'emploi d'un seul objectif exclut *a priori* tout effet stéréoscopique proprement dit; mais, comme il est possible, en faisant varier l'écartement des oculaires, de diaphragmer partiellement les moitiés intérieures ou extérieures des deux pupilles d'émergence du microscope, on peut obtenir facilement, avec le nouveau binoculaire, des effets *orthoscopiques* et *pseudoscopiques* remarquables. Il suffit, du reste, d'examiner une préparation convenable pour être immédiatement frappé du relief extraordinaire qu'elle prend; cette apparition des détails microscopiques dans l'espace est vraiment saisissante et peut être de la plus grande utilité pour la compréhension des structures anatomiques.

Les dimensions du nouveau microscope binoculaire ne sont pas plus considérables que celles du microscope ordinaire : la hauteur est, au contraire, un peu diminuée.

Les appareils d'éclairage : miroirs, diaphragmes à cylindre ou à iris, condenseur d'Abbe, etc., sont les mêmes que pour le microscope ordinaire. Les images obtenues avec l'éclairage positif (sur fond noir) et au moyen de l'éclairage ultramicroscopique sont excellentes ; l'effet de relief est encore plus accusé qu'avec l'éclairage négatif.

Après avoir soumis ce nouveau microscope à un examen très méticuleux et l'avoir utilisé pratiquement durant un certain temps pour des travaux de micrographie très variés : histologie, anatomie, bactériologie, résolution de diatomées, etc., etc., et en tenant compte du fait que son prix est de peu supérieur à celui des instruments monoculaires de format correspondant et que tous les objectifs à pas de vis universel peuvent y être adaptés, M. Amann conclut que ce nouvel instrument représente un progrès considérable.

Dosage volumétrique du vanadium. — M. G. WEGELIN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1914, p. 81). — L'auteur a étudié les trois principales méthodes connues :

1° Titrage au permanganate de potassium, après réduction par SO^2 ;

2° Titrage au permanganate de potassium après réduction par l'alcool ;

3° Dosage iodométrique d'après E. Müller et O. Dieffenhæler (1).

Pour établir les titres des liqueurs d'épreuve, il s'est servi de pentoxyde de vanadium chimiquement pur, obtenu par hydrolyse de l'oxychlorure de VOCl^3 .

Celui-ci est préparé de la façon suivante : on fait recristalliser trois fois le vanadate d'ammonium du commerce ; afin d'éviter l'hydrolyse du sel ammoniacal, on ajoute un peu d'ammoniaque au moment des dissolutions ; on favorise la cristallisation par le refroidissement et addition de chlorure d'ammonium pur. Une solution du sel purifié dans l'eau bouillante est additionnée d'un léger excès de SO^4H^2 (10 cc. de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{2N}$ pour 1 gr. d' AzH^4VO^3) et réduite par SO^2 , puis soumise à une saturation par H^2S en vue de précipiter les métaux correspondants. La solution séparée de ces derniers, qui contient le vanadium à l'état quadrivalent, est oxydée dans une capsule en porcelaine par AzO^3H concentré, en ayant soin d'éviter un grand excès d'acide. On évapore au bain-marie jusqu'à ce que l'acide vanadique se sépare sous forme de flocons rouge-brun ; on dilue avec de l'eau ; on filtre et on lave plusieurs fois à l'eau.

Pour former l'oxychlorure, l'acide vanadique est d'abord réduit à l'état de trioxyde. L'acide desséché est dans ce but

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 216.

mélangé avec un excès de charbon de sucre, puis chauffé au rouge faible, dans un courant d'hydrogène, dans un tube de verre peu fusible, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau.

Le mélange de trioxyde de vanadium et de charbon en excès est de nouveau chauffé dans un tube de verre, pendant quelque temps à 260°, puis à 300°.350°, en faisant passer un courant de chlore sec ; la réaction suivante a lieu :



On peut admettre que, par l'élévation de la température, le charbon participe à la réaction en réduisant à nouveau l'acide vanadique formé et augmentant ainsi le rendement. Les vapeurs d'oxychlorure sont condensées en les recueillant dans une fiole garnie d'eau. La plus grande partie s'y dissout en donnant un liquide jaune ; une faible portion est hydrolysée avec précipitation d'acide vanadique.

On peut aussi condenser l'oxychlorure en le recueillant dans une fiole sèche refroidie ; le produit obtenu est redistillé.

Une solution d'oxychlorure de vanadium est, pour la plus grande partie, hydrolysée par l'ébullition avec séparation d'acide vanadique. On peut partir de la solution obtenue en recueillant l'oxychlorure dans l'eau ou de celle obtenue en versant l'oxychlorure sec dans l'eau ; la première est jaune ; la deuxième est verte. Dans ce dernier cas, il y a toujours réduction d'une partie du vanadium pentavalent en quadrivalent avec mise en liberté de chlore ; c'est l'origine de la coloration verte ; avec la première solution, la réduction est empêchée par la présence d'un excès de chlore.

L'acide vanadique plus ou moins mélangé d'oxyde inférieur, séparé par l'ébullition, se transforme facilement en pentoxyde par calcination sur la flamme d'un Bunsen ; la flamme ne doit pas être plus chaude qu'il n'est nécessaire pour amener l'acide vanadique à la fusion tranquille : si l'on chauffe trop, on court le risque de séparer de l'oxygène. Pour être certain de l'absence d'oxydes inférieurs, on ajoute, avant de calciner, un peu d'AzO³H concentré.

Afin de s'assurer de l'absence de ces oxydes, on dissout au bain-marie environ 1 gr. du produit dans une solution de Na²CO³ ; la solution obtenue doit se colorer en rouge par la première goutte de permanganate N/10 ajoutée.

On s'est assuré que le mode de préparation indiqué n'introduit pas de silicium dans l'acide vanadique.

Titrage au permanganate de potassium après réduction par SO². — La solution neutre ou faiblement sulfurique du sel de vanadium, dont le volume doit être d'environ 250 cc., est additionnée d'environ 20 cc. de solution aqueuse concentrée de SO² et portée à l'ébullition en même temps qu'on y fait passer CO² ; on ajoute encore 20 cc. de SO⁴H² (1 partie de SO⁴H² concentré et

3 parties d'eau), et l'on continue à faire bouillir tout en faisant passer CO^2 jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit à 50 cc.; on dilue à environ 250 cc. avec de l'eau distillée, et l'on titre au permanganate N/10; la coloration rose doit persister pendant 1/2 minute.

Il est bon de faire un essai à blanc dans les mêmes conditions avec les réactifs employés.

Titration au permanganate de potassium après réduction par l'alcool d'après E. Müller et O. Diefenthaler. — L'auteur propose le mode opératoire modifié suivant : la solution essayée est additionnée dans un Erlenmeyer de 20 cc. d'HCl concentré et 50 cc. d'alcool; la fiole doit avoir un fond de 10 centim. de diamètre; on chauffe sur une flamme assez grande avec interposition d'une toile métallique garnie d'amiante, en ayant soin d'éviter la surchauffe des parois, qui pourrait donner lieu à une réoxydation et par suite à des résultats trop faibles. Lorsque le liquide est réduit à environ 30 cc., on ajoute encore environ 5 cc. d'alcool, et l'on évapore jusqu'à environ 5 cc.; dans les derniers moments de cette évaporation, il faut agiter la fiole afin d'éviter les dessiccations locales; on peut évaporer au bain-marie.

Finalement, on dilue à 120-150 cc. avec de l'eau distillée, et l'on titre au permanganate N/10.

S'il n'y a pas de fer en présence, on ajoute, avant de titrer, 6 cc. d'une solution de sulfate de manganèse contenant 70 gr. de $\text{MnSO}^4 \cdot 4\text{aq}$ et 130 cc. de SO^4H^2 concentré par litre. S'il y a du fer, on ajoute 6 cc. d'une solution analogue contenant 138 gr. d'acide phosphorique par litre; il faut alors éprouver cet acide phosphorique au permanganate de potassium.

Titration iodométrique d'après E. Müller et O. Diefenthaler. — Nous avons décrit (*loco citato*) cette méthode lors de sa publication.

L'auteur conclut de son étude sur les méthodes exposées :

Pour les dosages précis, la substance la plus convenable pour établir les titres est le pentoxyde de vanadium préparé par hydrolyse de l'oxychlorure. Pour les dosages approchés, on peut prendre le pentoxyde préparé par calcination du vanadate d'ammonium, qu'on a purifié par quatre recristallisations.

Le titrage par le permanganate de potassium, après réduction par SO^2 , est exact avec un écart maximum de 0,2 p. 100, en opérant sur 0 gr. 3 à 0 gr. 4 de pentoxyde de vanadium. L'action gênante du chlore sur le titrage est neutralisée par l'addition du sulfate de manganèse.

Le titrage au permanganate de potassium d'après E. Müller et O. Diefenthaler convient très bien pour le dosage du vanadium en présence du fer. Il faut faire attention de ne pas avoir, dans ce cas, une grande quantité de SO^4H^2 en présence, sous peine de réduire la précision du dosage.

Le titrage iodométrique est facile et rapide à exécuter ; les résultats qu'il donne sont très exacts, et l'on peut le recommander lorsqu'il n'y a pas d'impuretés gênantes. E. S.

Examen du tungstène commercial. — M. H. ARNOLD (*Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 924). — Le métal, quand il est en poudre fine, est dissous dans un mélange d' AzH^3 et d'eau oxygénée (ou d'un sel oxydant tel que le persulfate d'ammonium). La poudre cristalline, plus grossière, est oxydée par calcination en présence d' AzO^3H , le produit oxydé étant épuisé par la soude caustique en solution contenant de l'eau oxygénée, et le résidu étant recalciné. Les gros morceaux sont dissous électrolytiquement dans AzH^3 concentrée (200cc. auxquels on ajoute 1 gr. à 2 gr. de persulfate d'ammonium), contenue dans une capsule de platine, qui agit comme cathode, le métal étant l'anode. On emploie un courant de 1 à 2 ampères et 2,5 à 3,5 volts ; on ajoute AzH^3 autant qu'il est nécessaire pour compenser l'évaporation. Les morceaux de métal restant sont enlevés et pesés ou dissous séparément.

Le tungstène, à n'importe quel état de division, peut être rapidement dissous, en lui ajoutant par petites quantités un nitrite alcalin et en chauffant presque à fusion dans un grand creuset de platine couvert. Le mélange fond grâce à la chaleur de la réaction. La solution alcaline, contenant environ 25 gr. d'acide tungstique, est traitée par 35cc. d'acide tartrique à 50p. 100, afin de convertir l'acide tungstique en un sel soluble complexe. Le mélange est dilué à 700cc., et l'on ajoute HCl en quantité suffisante pour avoir 4p. 100 d'acide libre ; on fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré, pendant quelques heures, dans la solution chaude ; on laisse refroidir dans le courant de gaz, et le liquide est maintenu dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré pendant 12 heures ; on filtre (après avoir chauffé, s'il y a eu gélatinisation) ; on lave le précipité à l'eau bouillie, puis on le dissout dans HCl bromé.

Cu, Pb, Bi sont séparés de *As, Sn, Sb* et *Mo* en solution tartro-ammoniacale, par la méthode de Finkener, avec l'eau sulfhydrique. Les sulfures précipités étant traités avec AzO^3H , le plomb est séparé à l'état de sulfate ; le bismuth et le cuivre par AzH^3 .

L'arsenic, l'antimoine et le molybdène sont précipités par l'hydrogène sulfuré de la solution oxalique bouillante, et l'étain est dosé dans le filtratum par précipitation à l'aide de l'hydrogène sulfuré en solution acétique.

Les sulfures d'As, etc., sont dissous dans le sulfate d'ammonium chaud contenant de la soude caustique ; les sulfo-sels sont détruits par addition ménagée d'eau oxygénée à la solution chaude, et l'arsenic est précipité par l'hydrogène sulfuré en présence d'un grand excès d'HCl.

L'antimoine et le molybdène sont reprécipités sous forme de sulfure, dissous dans le sulfure de sodium, et l'antimoine est précipité électrolytiquement pendant que le molybdène est précipité sous forme de sulfure, par acidification de la liqueur ; il est pesé sous forme d'acide molybdique. Tous les précipités formés par l'hydrogène sulfuré sont examinés pour silice.

La séparation du molybdène et de l'arsenic présente une certaine difficulté ; l'arsenic est décelé par l'essai de Gutzeit. Il est préférable de le déterminer dans une portion séparée.

Le molybdène est caractérisé, soit au moyen de la coloration brune produite par le sulfure d'ammonium en solution ammoniacale, soit par la coloration rouge-carmin que donnent les sulfocyanures en présence d'agents réducteurs.

Si le molybdène est présent, les filtrats de différentes précipitations par l'hydrogène sulfuré doivent être essayés en saturant par ce gaz et en chauffant dans un flacon à pression.

La solution alcaline chaude contenant le tungstène est versée lentement, en mince filet, dans une solution d'HCl bouillant concentré, de manière à précipiter l'acide tungstique sous forme granulaire ; après décantation du liquide surnageant, le résidu est traité par l'eau chaude contenant HCl.

Les filtrats réunis sont évaporés à siccité au bain marie. Le résidu de l'évaporation, qui peut contenir *Al, Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Ca* et *Mg* avec environ 1 gr. d'acide tungstique (des 25 gr. prélevés) et de grandes quantités d'alcalis et de sels ammoniacaux, est calciné dans une capsule de platine couverte. Avant que tout le charbon soit brûlé, le tungstène contenu (maintenant à l'état de tungstate) est extrait par l'eau ; les autres métaux restant à l'état d'oxydes ou de carbonates sont séparés par les procédés connus.

En présence de l'aluminium, l'extraction du tungstate est plus aisée par l'eau chaude, dans un courant d'acide carbonique.

P. T.

Essai du platine brut. — M. SCHWITTER (*Eng. and Min. Journ.*, 1914, p. 1249). — 25 gr de pépites sont mis en digestion au bain-marie pendant une heure avec 200 cc. d'eau régale (1 partie d' AzO^3H pour 3 parties d'HCl) ; on fait bouillir pendant 2 heures ; on décante, et l'on répète l'opération, afin de dissoudre le métal finement divisé en suspension. Le traitement à l'eau régale est répété sur le résidu, puis on laisse reposer pendant une nuit le mélange dilué avec de l'eau ; la solution limpide est décantée, puis on filtre, et on lave en recueillant dans une fiole graduée de 1.000 cc.

Osmiridium. — Le résidu de ce traitement est scorifié avec 10 à 15 gr. de plomb d'essai et assez de litharge pour remplir le scorificatoire ; le bouton est nettoyé et dissous dans AzO^3H dilué

(1 : 3); la solution contenant le plomb est filtrée, et le filtre est lavé pour éliminer tout le plomb, puis séché. L'osmiridium est séparé aussi complètement que possible du papier, et ce dernier est calciné; les cendres sont ajoutées au métal, qui est pesé.

Platine. — 25 cc. du filtratum sont évaporés à siccité; le résidu est chauffé pendant une heure en agitant de temps à autre avec 5 cc. d'HCl dilué (1 : 9), 20 cc. d'eau et 8 gr. de chlorure d'ammonium; on laisse déposer durant une nuit; le chloroplatinate est filtré, lavé avec de l'eau contenant 20 p. 100 de chlorure d'ammonium, puis calciné, très doucement d'abord; le métal contient presque tout l'iridium; la quantité de ce dernier, si elle n'est pas supérieure à 5 p. 100, peut être estimée par la coloration du chloroplatinate, 0,2 p. 100 d'iridium étant suffisantes pour lui communiquer une teinte rouge.

Or. — Le filtratum provenant de la détermination du platine est traité par 5 gr. de sulfate ferreux; l'or obtenu est filtré, lavé et calciné.

Palladium. — Le filtratum est traité par un cinquième de son volume d'HCl, puis précipité avec une solution à 10 p. 100 d'iodure de potassium, par 5 gouttes à la fois, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité noir d'iodure de palladium PdI²; la liqueur est ensuite portée à l'ébullition, refroidie et filtrée; le précipité est lavé avec HCl dilué (1 : 4) jusqu'à élimination du fer, puis calciné au moufle dans une capsule de porcelaine, chauffé avec quelques gouttes d'acide formique pour réduire le peu d'oxyde qui pourrait exister, séché et pesé.

Rhodium. — Le filtratum du palladium est réduit à chaud à l'aide du zinc, et l'on fait digérer au bain-marie le précipité métallique pendant 10 minutes avec 25 cc. d'AzO³H dilué (1 : 3). Le résidu est calciné, réduit dans l'hydrogène et pesé comme rhodium. Il peut contenir les dernières traces d'iridium.

P. T.

Réduction des volumes gazeux. — M. WENDRINER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 183). — La réduction à 0° et 760 millim. de pression à l'état sec d'un volume gazeux lu sur l'eau représente toujours un calcul assez long, même en utilisant les tables des manuels. L'auteur indique un procédé simple, qui permet de faire ce calcul par une simple addition de trois chiffres.

L'équation de Mariotte $V_0 = \left(\frac{V}{1 + \alpha t}\right) \left(\frac{P-f}{760}\right)$ peut être ramenée à la forme suivante, en remplaçant α par $\frac{1}{273}$ et $t + 273$ par la température absolue T.

$$V_0 = \left(\frac{273}{760}\right) \frac{V(P-f)}{T}$$

ou en logarithmes :

$$\log V_0 = \log V + \log (P-f) - (\log T + 0,4446).$$

Le dernier terme ne contient que T comme variable et peut être pris dans une table calculée en fonction de t. Il ne reste donc plus qu'à additionner deux logarithmes et à soustraire de leur somme la valeur prise dans une table.

Si l'on prend, au lieu du logarithme à soustraire, sa différence d'avec le chiffre voisin le plus élevé, son signe *moins* devient *plus*, et l'on n'a plus que trois logarithmes à additionner. Exemple : soit à corriger le volume V = 58 cc.96 mesuré à 29° et 752 millim. de pression sur l'eau :

$$\begin{array}{r}
 \log V \qquad \qquad \qquad 1.7706 \\
 - P - f \qquad \qquad \qquad + \frac{2.8587}{} \\
 \hline
 \text{Total} \qquad \qquad \qquad 4.6293 \\
 \log T + 0,4446 \qquad - \frac{2.9246}{} \\
 \hline
 \log V^0 \qquad \qquad \qquad = 1.7047
 \end{array}$$

soit le nombre 50 cc.64.

Mais si, au lieu de 2.9246, on prend la différence d'avec le nombre entier plus grand le plus voisin, c'est-à-dire :

$$3.000 - 2.9246 = + 0,0754,$$

et si l'on désigne cette valeur par R, on a :

$$\log V^0 = \log V + \log (P - f) + R.$$

On peut également supprimer les chiffres unitaires, puisque, dans la réduction d'un volume gazeux, on n'a jamais de doute sur la situation de la virgule; on peut donc écrire :

$$\begin{array}{r}
 \log V \qquad \qquad \qquad = 7706 \\
 - (P - f) \qquad \qquad = 8587 \\
 \hline
 R \qquad \qquad \qquad \qquad 754 \\
 \hline
 \log V^0 \qquad \qquad \qquad = 7047
 \end{array}$$

soit le nombre 50,64.

En résumé, on prend les logarithmes de V et de (P - f), dont on néglige les chiffres unitaires, et la valeur de R dans la table ci-dessous; une simple addition donne le logarithme du volume cherché.

TABLE POUR LES VALEURS DE f ET R POUR LES TEMPÉRATURES DE 0 A 40°

t	f	R	t	f	R	t	f	R
0°	4,57	1192	14°	11,88	975	28°	28,07	768
1°	4,91	1176	15°	12,67	960	29°	29,47	754
2°	5,27	1161	16°	13,51	945	30°	31,51	740
3°	5,66	1145	17°	14,40	930	31°	33,37	725
4°	6,07	1129	18°	15,33	915	32°	35,32	711
5°	6,51	1114	19°	16,32	900	33°	37,37	697
6°	6,97	1098	20°	17,36	885	34°	39,52	683
7°	7,47	1082	21°	18,47	871	35°	41,78	668
8°	7,99	1067	22°	19,63	856	36°	44,16	654
9°	8,55	1052	23°	20,86	844	37°	46,65	640
10°	9,14	1036	24°	22,15	826	38°	49,26	625
11°	9,77	1021	25°	23,52	812	39°	52,00	612
12°	10,43	1006	26°	24,96	797	40°	54,87	599
13°	11,14	990	27°	26,47	783			

E. S.

Réactions colorées des constituants du vin. — M. F. SCHAFFER (*Mitt. Lebenson Unters. u. Hyg. Schweiz Gesundheit-samt*, 1913, p. 206-211, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1104). — Les vins et les raisins blancs sont presque exempts de tryptophol (β indol-éthylalcool); les vins rouges invariablement en contiennent. On peut l'isoler en agitant 10 cc. de vin avec un mélange d'éther, d'alcool amylique et d'essence de pétrole : (8 : 1 : 3). L'extrait évaporé est traité par quelques cristaux de diméthylaminobenzaldéhyde, un peu d'alcool et quelques gouttes d'HCl à 25 p.100. En présence du tryptophol (1 : 10.000), une coloration violette se développe lentement, à la température ordinaire, plus rapidement à chaud.

En plus de l'arabinose I, les vins peuvent contenir un autre pentose, lequel donne du furfurool lorsqu'on distille le vin, même sans addition d'HCl. Pour la recherche du furfurool, 10 cc. de vin (dilué s'il est nécessaire), sont distillés avec 10 cc. d'HCl ($D = 1.18$) jusqu'à obtention d'environ 16 cc. de distillatam, dont on prend 10 cc., qu'on mélange avec 6 à 8 cc. d'alcool (à 85°-98°) et 1 à 2 cc. de solution saturée à froid de phloroglucine dans HCl ($D = 1.06$); une coloration violette apparaît ordinairement après un contact de 4 ou 5 heures (quelquefois 8 à 9 heures), et généralement disparaît après quelques heures.

Les vins contenant plus de 4 gr. de sucre par litre seront dilués et soumis à la fermentation avant l'essai. Les vins artificiels donnent ordinairement un résultat faiblement positif ou négatif, tandis que les vins naturels donnent une réaction très nette.

P. T.

Dosage des carbonates dans les terres. — MM. H. B. HUTCHINSON et K. MAC-LENNAN (*Jour. Agric. Sci.*, 1914, p. 329, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1065). — Deux ballons à fond rond, d'une contenance respective de 100 et 1000 cc., munis de bouchons de caoutchouc à deux trous, sont reliés par un large tube à boule.

Sur le grand ballon est fixé un entonnoir à séparation, et, sur le petit, un autre entonnoir à séparation de 50 à 70 cc. de capacité, muni d'un robinet à trois voies.

On introduit 10 gr. de terre dans le petit ballon; dans les entonnoirs du petit et du grand ballon sont versés respectivement 50 cc. d'HCl à 2 p.100 et 50 cc. d'une solution de soude caustique N/10, puis on fait aspiration par le robinet à trois voies, de manière à avoir une pression intérieure de 60 à 100 millim. de mercure.

La solution alcaline est introduite dans le grand ballon, en ayant soin d'en laisser quelques cc. dans l'entonnoir, de manière à absorber les traces de CO² qui pourraient s'échapper par le robinet.

L'acide est versé dans le petit ballon, qu'on agite lorsque le premier dégagement de CO^2 a cessé.

Lorsque tout ce gaz s'est dégagé (environ 20 minutes), on aspire de l'air exempt d'acide carbonique à travers le ballon, en agitant de temps à autre; on retire le grand ballon, et l'on rince l'entonnoir avec de l'eau exempte d'acide carbonique.

La meilleure méthode de titrage consiste à précipiter l'acide carbonique par un excès de chlorure de baryum et à titrer ensuite l'alcali libre avec la phénolphtaléine, si la soude N/10 a été employée. Par différence avec le chiffre trouvé dans un essai à blanc, on obtient la quantité de soude saturée. P. T.

Dosage de la strychnine en présence de la quinine. — M. SIMMONDS (*The Analyst*, 1914, p. 81). — Le procédé que propose l'auteur, et qui repose sur l'insolubilité du ferrocyanure de strychnine en solution sulfurique, ne convient que dans les cas où la quantité de strychnine ne dépasse pas 0gr.10 pour 150 cc. de solution acide.

On commence par extraire les alcaloïdes par les méthodes ordinaires, puis on les dissout dans 50 cc. de SO^4H^2 au dixième; on ajoute dans la solution goutte à goutte, en agitant, 4 cc. de solution de ferrocyanure de potassium à 4p.100; après quelques heures de repos, on sépare le précipité de ferrocyanure de strychnine; on le lave avec SO^4H^2 à 5p.100; on le fait tomber dans une boule à décantation à l'aide de 10 cc. d'ammoniaque au dixième, puis à l'aide d'un peu d'eau; on traite le liquide d'abord par 15 cc. de chloroforme, puis par 10 cc. du même liquide, et enfin par 5 cc.; on agite le chloroforme avec 50 cc. de SO^4H^2 au cinquième, qu'on emploie en trois fois; on alcalinise la solution, et l'on dissout la strychnine dans le chloroforme; il ne reste qu'à évaporer la solution chloroformique, à sécher le résidu à 100° et à le peser.

Dosage du phosphore dans les concentrés de Schee-Itte. — M. E. W. HAGMAIER (*Met. and. chem. Eng.*, 1914, p. 620, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1055). — On chauffe 1 gr. du produit avec HCl et du chlorate de potassium ou avec de l'eau régale; on évapore à siccité, puis on traite le résidu par HCl dilué (1 : 2), 15 à 20 cc. de solution de cinchonine et un peu de pâte de papier; on laisse reposer ce mélange pendant une demi-heure; on filtre, et on lave avec HCl dilué contenant de la cinchonine; le filtratum est traité par 10 cc. de solution de chlorure de cérium (1 gr. de CeCl^3 , 25 cc. d'HCl et 250 cc. d'eau); on neutralise par AzH^3 ; on fait bouillir pendant 5 à 10 minutes, et l'on filtre; on dissout le précipité dans AzO^3H dilué chaud (1 : 1), et l'acide phosphorique est précipité sous forme de phosphomolybdate comme de coutume. P. T.

Recherche du mouillage de lait. — M. J. W. LEATHER (*The Analyst*, 1914, p. 432). — Le point de congélation des laits fournis par 25 vaches a varié respectivement de $-0^{\circ}529$ à $-0^{\circ}577$, tandis que leur mélange donnait de $-0^{\circ},537$ à $-0^{\circ}555$.

Dans le cas d'un lait se congelant à $-0^{\circ}555$, l'addition de 5 et 10 p.100 d'eau a porté respectivement le point de congélation à $-0^{\circ}519$ et à $-0^{\circ}490$. P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique des applications agricoles du microscope, par M. A. DAUFRESNE, professeur d'analyse microscopique à l'Institut agricole international de Beauvais. — Préface de M. GASTON BONNIER, membre de l'Institut. — **Première partie : Guide pratique pour les travaux de microscopie agricole.** Un vol. de 260 pages, illustré de 260 gravures, dont quelques-unes en couleur. (CHARLES AMAT, éditeur, librairie des sciences agricoles, 44, rue de Mézières, Paris). Prix : 15 francs (relié).

Si l'auteur s'adresse de préférence au monde agricole, en lui montrant les services considérables et parfois insoupçonnés que le microscope peut rendre dans la culture, c'est parce que M. Daufresne est professeur à l'*Institut agricole de Beauvais*. Nous estimons cependant que son livre intéresse tout spécialement les chimistes, auxquels il rendra assurément de grands services par l'abondance de renseignements qu'il renferme et par la clarté de son exposition.

Cet ouvrage débute par un chapitre qui est consacré aux principes d'optique et dans lequel l'auteur expose la marche des rayons dans les lentilles et dans les miroirs, ainsi que les lois qui régissent la réflexion et la réfraction de la lumière. Viennent ensuite les chapitres consacrés à la description du microscope, au choix de l'instrument, à son installation et au matériel accessoire; l'ouvrage comporte enfin un important chapitre concernant la technique microscopique proprement dite, la manière de faire les préparations microscopiques temporaires et permanentes, une longue liste des principales préparations microscopiques (pages 334 à 313) et un appendice indiquant la manière de procéder aux coupes de tissus animaux et l'étude des organismes inférieurs, etc. De nombreuses photogravures très soignées indiquent toutes les manipulations avec les détails opératoires. Un index alphabétique, une table des gravures et une table des matières terminent le volume, dont l'exécution matérielle est particulièrement bien soignée.

Nous estimons rendre service à tous nos collègues en leur signalant ce livre réellement pratique, qui renferme un nombre considérable de renseignements précieux.

D. SIDERSKY.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

ON DEMANDE chimiste analyste connaissant particulièrement l'analyse des fers, fontes, aciers ordinaires et spéciaux, bronzes et laitons ordinaires et spéciaux, antifricctions, combustibles, lubrifiants, gaz, etc., capable de prendre la responsabilité du travail de plusieurs manipulateurs dans laboratoire industriel des environs de Paris. — S'adresser au bureau des *Annales* aux initiales D. B.

ERRATUM

Dans le numéro de janvier 1913, p. 18, à la 7^e ligne de l'article intitulé : *Recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine*, lire : AzO^3H , au lieu de : AzO^2 .

Le Gérant : C. CRINON.

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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du sucre cristallisable par l'invertine,

par M. H. PELLET.

C'est à Dubrunfaut qu'on doit la découverte de l'action de la levure de bière sur le saccharose, qu'elle transforme en sucre inverti (1830).

Persoz et un grand nombre d'autres chimistes ont étudié cette question ; c'est Berthelot qui, en 1860, obtint pour la première fois la matière active de l'eau de macération de la levure en la précipitant par l'alcool. On a donné à cette substance le nom d'*invertine* ; on la désigne aussi sous le nom d'*invertase* et sous celui de *sucrase*.

On a donc pensé, depuis bien des années, en vue du dosage du saccharose dans certains mélanges, à se servir de l'invertine pour transformer ce sucre en sucre interverti, au lieu de recourir à l'acide chlorhydrique. Cependant en sucrerie, en raffinerie et en distillerie, l'emploi de l'invertine, pour hydrolyser le saccharose et le doser après inversion, n'était pas indiqué dans les ouvrages spéciaux.

C'est surtout à M. J. P. Ogilvie qu'on doit l'application de l'invertine au dosage du saccharose dans les produits de sucrerie de betteraves, de sucrerie de cannes et de raffinerie, et cette innovation ne remonte pas à plus de 3 à 4 ans.

On a eu recours aux méthodes indiquées en France ou en Angleterre pour cette application de l'invertine ; mais, si l'on examine ces divers procédés, on constate qu'ils diffèrent complètement les uns des autres ; les uns consistent à employer la levure directement ; les autres, et ce sont les plus nombreux, à opérer avec l'eau de levure ; d'autres encore consistent à traiter la levure dans des conditions particulières permettant d'obtenir un produit plus actif.

Les uns ont utilisé la levure haute, les autres la levure basse ; enfin on a employé de la levure de boulangerie, telle qu'on peut l'obtenir couramment en France.

Pour le dosage, ou plutôt pour l'inversion du saccharose, les uns ont laissé agir l'invertine à la température ordinaire ; les autres ont opéré à la température de 37° ; d'autres enfin ont fait agir l'invertine à la température de 55°. Quant à la durée de la réaction, elle a varié avec la nature de la levure ou de l'extrait,

JUIN 1915.

avec la quantité utilisée, avec la température, si bien que, dans certains cas, l'inversion s'est produite en 3, 4 et 5 jours; dans d'autres, en 24 à 36 heures, dans d'autres, en 4 heures.

Un américain a même prétendu qu'à l'aide d'une préparation spéciale de l'invertine, il obtenait la saccharification d'une quantité notable de sucre à 55°, au bout de 3 minutes 1/2, 4 et 6 minutes. On voit donc qu'on n'est pas en possession d'une méthode uniforme, et surtout simple et rapide. D'autre part, nous estimons que, dans certains cas, on a eu des résultats inexacts parce qu'on a fait agir la levure directement sur le liquide à invertir, sans prendre certaines précautions pour empêcher la fermentation alcoolique de se produire en même temps, même à 55°.

De nombreux essais nous ont, en effet, permis de constater parfois des pertes très sensibles de sucre réducteur, et, suivant la nature de la levure, la perte est nulle ou considérable. Il nous a donc paru intéressant de chercher un procédé simple, facile et rapide, permettant d'intervertir le saccharose par l'invertine, et cela, en employant directement la levure, c'est-à-dire en supprimant toutes les préparations plus ou moins compliquées de l'invertine et en opérant dans des conditions spéciales pour obtenir l'inversion après 1/2 heure ou 1 heure au plus.

Nous avons déjà exécuté plusieurs séries d'expériences qui nous autorisent à penser que nous serons bientôt en possession d'un procédé général d'application de l'invertine pour le dosage du sucre cristallisable, procédé qui serait utilisable en sucrerie, en raffinerie et en distillerie.

Disons de suite que chaque expérimentateur ayant appliqué l'invertine au dosage du saccharose, dans les plantes notamment, a signalé une méthode spéciale pour obtenir le résultat désiré. Nous croyons que les indications détaillées de M. E. Bourquelot à ce sujet sont des plus précieuses. Cependant la méthode générale de ce savant, dont l'exactitude a été souvent démontrée et qui constitue une méthode de choix pour les laboratoires de recherches, ne peut pas être facilement pratiquée par les chimistes qui opèrent dans les laboratoires industriels de sucrerie, de raffinerie ou de distillerie, où le matériel fait souvent défaut et dans lesquels on désire surtout avoir des résultats rapides, en employant des matières qu'il est facile de se procurer.

Dans les recherches que nous avons déjà faites et celles qui vont suivre, nous aurons à tenir compte des notes et mémoires déjà publiés par un certain nombre de chimistes de France et de l'étranger.

Dosage du sucre réducteur par l'emploi des liqueurs cupropotassiques ; diverses causes d'erreur,

PAR M. H. PELLET.

INFLUENCE DU SUCRE CRISTALLISABLE. — On a souvent à doser du sucre réducteur en présence du saccharose en plus ou moins grande quantité. Or le saccharose réduit la liqueur cupropotassique en proportion sensible. Cela dépend des conditions dans lesquelles on opère pour avoir la réduction. Généralement il est dit de faire bouillir durant 3 minutes le mélange des liqueurs sucrées avec la liqueur cuivrique ; ce fait du reste est bien connu des spécialistes qui s'occupent de l'industrie sucrière, mais il n'en est pas toujours tenu compte.

Si l'on fait bouillir 5 gr. de sucre dissous dans 20 cc. d'eau avec 40 cc. de liqueur cuivrique, on obtient :

Après 1 minute d'ébullition,	0gr.020	d'oxyde noir de cuivre (1)
— 2 — — —	0gr.040	— — —
— 3 — — —	0gr.060	— — —

Pour tenir compte de cette influence du saccharose dans le dosage du sucre réducteur, on a dressé des tableaux indiquant le coefficient à adopter pour passer du poids du cuivre, ou de l'oxyde de cuivre, à celui du sucre réducteur ; ces coefficients varient suivant le poids du saccharose contenu et celui du réducteur.

De plus, le poids d'oxyde de cuivre fourni par un poids donné de saccharose pur, sous l'influence des 3 minutes d'ébullition, varie avec la teneur en soude de la liqueur cuproalcaline. Plus il y a de soude, plus il y a de cuivre précipité.

Enfin, suivant que la même quantité de saccharose est diluée dans un volume plus ou moins grand, avec la même dose de liqueur cuivrique, le poids d'oxyde de cuivre réduit par le saccharose est d'autant moindre que la liqueur est plus diluée, l'alcalinité étant réduite.

On voit que, pour obtenir un résultat exact avec la méthode ordinaire de réduction par la liqueur cuivrique, on doit procéder à des essais pour connaître l'influence exacte du saccharose contenu dans une solution où l'on désire doser le sucre réducteur, et ce en se plaçant exactement dans les mêmes conditions expérimentales (même dilution, même liqueur, etc.) ; et encore il est parfois difficile d'avoir deux résultats absolument semblables, parce qu'il est difficile d'avoir, dans deux essais, exactement le même degré d'ébullition. C'est pourquoi nous avons adopté depuis

(1) Oxyde rouge après calcination.

longtemps le bain-marie pour obtenir la réduction de la liqueur cupropotassique sous l'influence du sucre réducteur, et nous avons indiqué d'opérer à une température de 85 à 88° pendant 3 à 4 minutes; de cette façon, avec 5gr. de sucre pur, nous n'avons trouvé que 0gr.004 d'oxyde de cuivre précipité, tandis qu'en faisant bouillir on en obtient 0gr.020, 0gr.040, 0gr.060.

Nouveau procédé de H. Pellet pour supprimer complètement l'action du saccharose dans le dosage du sucre réducteur. — Nous signalons le mémoire très détaillé que nous avons fait paraître sur ce sujet dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies* (n° 4 d'octobre 1913, page 183); nous pouvons le résumer comme suit : chauffer au bain-marie le mélange de liqueur cuivrique et de la solution à analyser, et ce jusqu'à ce que le liquide intérieur ait atteint 62-63° ; chauffer ainsi pendant 10 minutes.

Recueillir le précipité d'oxyde de cuivre par les procédés habituels et doser soit le cuivre après réduction, soit l'oxyde noir après calcination, soit l'oxyde rouge de cuivre par les procédés volumétriques (procédé Schwarz, avec le sulfate ferrique et le permanganate de potasse, ou par le cyanure de potassium, ou par le procédé Weil, etc., etc.).

Avec notre méthode, nous avons pu certifier que certains sucres cristallisés ne contenaient *aucune trace de sucre réducteur*, ce qui n'est pas possible avec le procédé ordinaire. C'est tellement vrai qu'on a accepté de déclarer que le sucre à essayer ne contient pas de sucre inverti lorsque 10 gr., chauffés à l'ébullition, pendant 3 minutes, avec la liqueur cuivrique, ne donnent pas plus de 0gr.050 de cuivre; or cette conclusion est inexacte, car, en faisant un certain nombre d'essais, on a constaté que bien des sucres ne fournissaient que 20 milligr. de cuivre, d'autres de 20 à 30 milligr., d'autres de 30 à 40, et enfin quelques-uns donnaient de 40 à 50 milligr. de cuivre.

Avec notre procédé, il n'y a aucune incertitude, d'autant plus que, pour cet essai spécial, nous avons adopté un mode opératoire particulier, qui consiste à recevoir le liquide chauffé (mélange de la liqueur sucrée et de la liqueur cuivrique) sur un filtre posé à plat entre deux plaques d'ébonite avec joint en caoutchouc.

Après filtration de la liqueur et lavage à l'eau bouillante, on enlève le filtre, sur lequel on constate ou non la présence d'oxyde rouge de cuivre. La surface de filtration représente à peu près celle d'une pièce de cinq francs.

S'il n'y a pas de réducteur, le papier est très légèrement teinté en verdâtre, parce que le papier retient, malgré les lavages, une trace de liqueur cuivrique.

Lorsqu'il y a la moindre trace de réducteur, on a une surface très légèrement colorée en rose ; cette coloration est d'autant plus intense qu'on a plus de précipité cuivrique.

On a ainsi, pour quelques milligr. de réducteur, une échelle chromatique, qui est relativement plus exacte que la pesée ; mais dès que la teneur en réducteur dans le liquide dépasse 6 à 7 milligr., on peut procéder au dosage par les moyens ordinaires. Nous avons donné, page 202 du *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie*, une planche coloriée montrant les colorations fournies par des quantités variables de faibles proportions de réducteurs.

SUR LA PERTE DE POIDS DE L'AMIANTE DESTINÉE A RECEVOIR L'OXYDULE DE CUIVRE. — Depuis longtemps, on a indiqué l'emploi d'un tube contenant de l'amiante pour recueillir l'oxydule de cuivre produit par l'action du sucre réducteur sur la liqueur cuproalcaline ; or l'amiante n'est pas absolument inattaquable à chaud par la liqueur cuivrique.

En effet, M. A. Daish, chimiste au laboratoire de la célèbre ferme expérimentale anglaise de Rathamsted, a montré qu'un filtre composé d'amiante nouvelle perd une partie de son poids lorsqu'on filtre la liqueur après le chauffage du mélange du liquide à examiner et de la liqueur cuivrique.

La perte de poids est encore sensible au deuxième essai, et peu à peu, suivant la qualité de l'amiante, celle-ci n'est plus attaquée ; par conséquent, pour éviter toute erreur, lorsqu'on pèse le cuivre réduit, on doit traiter l'amiante par une solution chaude de soude caustique, afin d'enlever toute la matière soluble de l'amiante.

Evidemment cela ne présente pas d'inconvénient lorsque l'oxydule de cuivre est dosé par les liqueurs titrées.

Nouveau tube pour distillation rapide de l'ammoniaque,

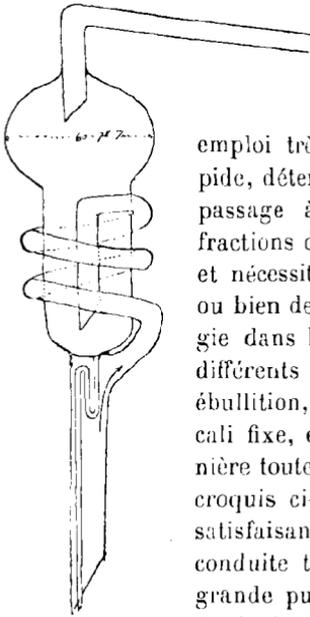
Par M. EMM. Pozzi-Escot, de Lima (Pérou).

Le tube à boule dont on se sert fréquemment pour les dosages d'ammoniaque ne permet pas une distillation rapide avec ébullition vive du liquide alcalin, sans quoi il passe, avec la vapeur d'eau, en plus de l'ammoniaque, une petite quantité d'alcali fixe, soude ou potasse, entraîné à l'état de fines vésicules.

J'ai imaginé un grand nombre de dispositifs permettant d'accélérer cette distillation, car si l'appareil Aubin donne d'excellents résultats au point de vue de l'exactitude, il occupe trop de place,

s'il y a nécessité d'effectuer simultanément un grand nombre d'analyses.

J'ai fait construire par les établissements Poulenc une grille à chauffage électrique, qui me permet de mettre en batterie toute une série de vases d'Erlenmeyer de un litre pour les distillations d'ammoniaque ; cette grille, d'un



emploi très commode, très propre et très rapide, détermine une ébullition très vive, d'où passage à peu près certain d'importantes fractions de l'alcali fixe avec l'ammoniaque et nécessité d'effectuer un minutieux réglage ou bien de perdre une grande quantité d'énergie dans le rhéostat. J'ai cherché à établir différents tubes assurant, malgré cette vive ébullition, une condensation parfaite de l'alcali fixe, et je puis recommander d'une manière toute spéciale le tube que représente le croquis ci-joint, qui donne des résultats très satisfaisants. Comme la distillation peut être conduite très rapidement, il faut donner une grande puissance au réfrigérant, aussi ai-je dû également faire établir un modèle de réfr-

gérant spécial, en raison de la température élevée de l'eau de mon laboratoire.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche et dosage du plomb dans l'organisme.

— M. FAUCONNIER (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1914). — M. Fauconnier propose le procédé suivant pour la recherche et le dosage du plomb dans les organes ; on commence par détruire de 20 à 200 gr. de la substance par la méthode nitro-sulfurique modifiée par M. Denigès, en ayant soin de laisser les matières à détruire en contact pendant 24 heures avec AzO^3H additionné d'un dixième environ de SO^4H^2 ; on évite ainsi la formation d'une quantité de mousse qui gêne la division des dites matières ; on opère la destruction totale sur 100 cc. de liqueur correspondant à 100 gr. de matières, et on la poursuit jusqu'à décoloration complète.

Il reste finalement dans la capsule 20 cc. de liqueur, contenant de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, des sels de chaux,

de fer, de cuivre et de plomb ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'eau environ, et l'on sature les acides par l'ammoniaque pure ; il se forme un précipité rougeâtre, qu'on dissout à l'aide d'HCl pur, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré lavé ; au bout de 24 heures, les sulfures de cuivre et de plomb sont complètement précipités ; le sulfure colloïdal qui a pu se former est lui-même précipité. On filtre ; on lave les sulfures jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus de coloration avec le sulfocyanure de potassium ; on traite le filtre et son contenu par AzO^3H dilué ; on évapore à siccité ; on reprend le résidu par un peu d'eau, et l'on passe sur du coton de verre, en ayant soin de laver les débris du filtre qui peuvent retenir des traces de plomb ; on obtient ainsi 90 cc. de liqueur, à laquelle on ajoute 3 cc. de solution saturée de sulfocyanure de potassium, qui transforme en sulfocyanure de fer les traces de fer qui sont entraînées avec les sulfures ou qui sont apportées par l'acide nitrique ; on agite la liqueur rouge dans une ampoule à décantation avec de l'éther, qui s'empare du sulfocyanure de fer ; on renouvelle ce lavage jusqu'à ce que le liquide soit incolore ; on porte ce liquide au bain-marie, afin de chasser l'éther qui a pu s'y dissoudre, et l'on complète 100 cc. avec de l'eau après refroidissement ; on a ainsi un liquide dont 1 cc. correspond à 1 gr. de matière et qui contient le plomb et le cuivre à l'état de nitrate.

On procède alors au dosage colorimétrique avec les solutions de sulfure de sodium et de cyanure de potassium ; ce dernier dissout le sulfure de cuivre qui se forme, et la coloration qui persiste est due au sulfure de plomb colloïdal. En comparant, dans l'axe des tubes, la coloration obtenue avec 20 cc. de la liqueur à examiner et 20 cc. de dissolutions correspondant respectivement à une teneur en plomb de 1 milligr. à 1 centigr. par litre, on a la teneur en plomb pour 1000 gr. de la matière examinée.

Cette méthode est exacte, sensible et rapide.

M. Fauconnier a trouvé, chez des personnes non suspectes de saturnisme, une quantité de plomb normal de 0gr.0062 pour un foie de 1250 gr. ; de 0gr.0024 pour un cerveau de 1160 gr., de 0gr.00026 pour un rein de 115 gr. ; de 0gr.000388 pour un placenta de 420 gr.

Dans un artichaut pesant 215 gr., M. Fauconnier a trouvé 0 gr.0029 de plomb.

Dosage de petites quantités de plomb dans les étamages et les soudures. — MM. BRETEAU et FLEURY (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} octobre 1914). — Dans un précédent article (1), MM. Breteau et Fleury ont indiqué les difficultés que présente le dosage de petites quantités de plomb dans les étamages et les soudures ; ils ont montré que la méthode

(1) *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 10.

colorimétrique, basée sur la formation du sulfure de plomb, convient très bien pour les quantités de l'ordre du centième ou du dixième de milligr., mais cette méthode ne peut être appliquée à des quantités dix fois plus considérables, car l'erreur absolue serait multipliée par 10 dans le résultat exprimé.

Il reste donc à recourir à une méthode volumétrique. Si l'on verse une solution de bichromate de potassium dans une solution neutre ou faiblement acétique de plomb, il se forme un chromate de plomb plus ou moins basique; au contraire, si l'on verse la solution neutre de plomb dans celle de bichromate, le chromate de plomb formé est rigoureusement neutre; on peut donc doser le plomb en formant un chromate neutre de plomb dans un excès de solution de bichromate et en mesurant ensuite cet excès. Tel est le principe sur lequel repose la méthode.

Voici comment on opère : l'échantillon d'étain, d'étamage ou de soudure, prélevé dans les conditions ordinaires, est dégraissé à l'éther, puis séché à 100°; le fer non allié est éliminé au moyen de l'aimant; on pèse 1 gr. environ de l'échantillon. Le fer et le cuivre, ultérieurement dosés, sont défalqués de la prise d'essai, pour rapporter la teneur en plomb exclusivement à l'étain.

La prise d'essai est introduite dans un creuset de porcelaine avec 6 fois son poids d'un mélange à parties égales de soufre pur et de carbonate de sodium; on la recouvre d'un peu de ce mélange; on couvre le creuset de son couvercle, et on le place à l'entrée d'un four à moufle progressivement chauffé; lorsque le soufre cesse de brûler sur les bords du couvercle du creuset, on enfonce celui-ci dans le four, qui est chauffé au rouge pendant 1/4 d'heure; on éteint le feu; on place le creuset, après qu'il est refroidi, dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau bouillante et maintenue sur un bain-marie d'eau bouillante; le contenu du creuset se désagrège; le sulfure d'étain se dissout, et les sulfures de plomb, de fer et de cuivre restent insolubles et exempts d'étain; on retire le creuset et son couvercle; on les lave; on sépare le précipité soit avec une centrifugeuse, soit à l'aide d'un creuset de Gooch, soit sur un filtre sans plis, et on lave avec une solution de monosulfure de sodium à 5 p. 100.

On peut doser l'étain dans la solution alcaline par les méthodes classiques.

Le précipité noir, après lavage à l'aide du monosulfure de sodium, est dissous dans HCl bromé employé par fractions et sans excès; on lave à l'eau bouillante; le filtre, si le lavage a été bien fait, ne doit plus être teinté en noir par le monosulfure de sodium.

On fait bouillir la solution; après refroidissement, on ramène le fer à l'état de sel ferreux à l'aide de l'acide sulfureux (cette réaction n'est complète qu'au bout de 15 minutes); on verse un excès de cyanure de potassium, puis de la potasse. Dans la solu-

tion limpide, le plomb est à l'état de plombase alcalin, le fer à l'état de ferrocyanure, le cuivre à l'état de cyanure double. On précipite le plomb à l'état de sulfure non colloïdal à l'aide du monosulfure de sodium ; le fer et le cuivre restent en solution.

Le précipité de sulfure de plomb est séparé par centrifugation ou filtration, puis lavé avec une solution de monosulfure de sodium à 5 p. 100 et dissous dans AzO^3H au quart bouillant ; on évapore à siccité la solution de nitrate de plomb dans une capsule de porcelaine, et l'on sèche le résidu à l'étuve à 130-150° ; on dissout ce résidu dans 10 cc. d'eau ; on évapore, et l'on sèche de nouveau ; on dissout encore une fois le résidu dans l'eau, et l'on ajoute à la solution un peu d'acétate de soude destiné à neutraliser la légère acidité due à AzO^3H ; la solution de nitrate neutre de plomb est versée par portions, à froid, dans 25 cc. d'une solution de bichromate de potassium pur préparée avec une quantité de ce sel desséché telle qu'un litre en contienne 0 gr. 1423 (5 cc. de cette solution correspondent à 1 milligr. de plomb). L'emploi de 25 cc. de solution de bichromate correspond à l'examen d'une prise d'essai de 1 gr. ne devant pas contenir plus de 5 milligr. de plomb. On lave 4 fois la capsule avec 5 cc. d'eau, et l'on ajoute les eaux de lavage à la solution de bichromate ; on agite ; on sépare le chromate neutre du plomb par centrifugation ou filtration, après avoir ajouté au mélange 0 gr. 10 d'amiante pure pulvérisée au mortier d'agate ; on lave le précipité de chromate de plomb ; on réunit les eaux de lavage au liquide du centrifugeur ou au produit de la filtration, et l'on porte le volume de ces liquides réunis à 100 cc. ou à un volume mesuré A.

On prend 5 cc. du liquide limpide ainsi obtenu ; on les verse dans un tube à essais ; on ajoute 2 gouttes d' AzO^3H et 1 goutte d'une solution acétique de diphénylcarbazide (0 gr. 40 de ce corps dissous dans 10 gr. d'acide acétique cristallisable). Un millionième de chrome donne, au bout de quelques minutes, une teinte violette stable. Si cette coloration ne se produit pas, c'est que la solution contenait 5 milligr. ou plus de 5 milligr. de plomb. Dans ce cas, on met en évidence l'excès de plomb de la manière suivante : on opère encore sur 5 cc. de la solution précédente ; on les verse dans un tube à essais, et l'on ajoute 5 gouttes d'une solution aqueuse d'hématéine au centième. Si le liquide contient seulement 1 millionième de plomb, il se produit une coloration bleue (1).

Si l'on n'obtient aucune coloration ni avec la diphénylcarbazide, ni avec l'hématéine, c'est que la prise d'essai contient exactement 5 milligr. de plomb (2).

(1) Certaines hématéines commerciales ne donnant pas cette coloration, il faut les essayer avant de s'en servir avec une solution diluée d'acétate neutre de plomb.

(2) Le fer donne avec l'hématéine une coloration gris-vertâtre ; le cuivre

Mesure de l'excès de bichromate. — L'excès de bichromate ayant été constaté par la diphénylcarbazine, on peut le doser soit par une méthode iodométrique, soit par une méthode colorimétrique.

MÉTHODE IODOMÉTRIQUE. — Dans la liqueur bichromatée restante, on verse 5 cc. d'une solution aqueuse au dixième d'iodure de potassium pur exempt d'iodate, et l'on ajoute 1 cc. d'HCl; on titre l'iode mis en liberté à l'aide d'une solution centinormale d'hyposulfite de sodium, sans addition d'empois d'amidon.

On peut, de préférence, évaporer à siccité la solution bichromatée; on reprend le résidu par 5 cc. d'eau et 20 cc. d'eau de lavage employés en 4 fois; on introduit le liquide dans un flacon à l'émeri; on ajoute 10 cc. de chloroforme, puis l'iodure de potassium, puis HCl, et l'on titre à l'hyposulfite.

Une opération semblable est faite avec 25 cc. de la solution titrée de bichromate de potassium, qu'il n'est pas nécessaire d'évaporer.

Soit n le nombre de cc. de solution d'hyposulfite employée dans l'opération faite avec les 25 cc. de la solution titrée de bichromate, et n' le nombre de cc. employés dans l'opération faite avec B cc. de la solution de bichromate de volume total A, dont on a constaté l'excès par un essai portant sur 5 cc., le nombre de milligr. de plomb contenu dans la prise d'essai est donné par la formule

$$5 \left(1 - \frac{n' A}{n B} \right)$$

MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE. — L'acide chromique donne, avec la diphénylcarbazine, une teinte violette dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'acide chromique. Le liquide bichromaté de volume A est ramené par évaporation au volume de 30 cc. environ; on verse ce liquide dans un tube de Nessler jusqu'à 50 cc.; on lave la capsule 3 fois avec 5 cc. d'eau, et les eaux de lavage sont versées dans le tube.

Dans 4 autres tubes de Nessler A, B, C et D, on verse 5, 10, 15, 20 cc. de solution titrée de bichromate de potassium; on amène au trait de jauge le volume du liquide dans les 5 tubes; on ajoute dans ces 5 tubes 5 gouttes d' AzO_3H et 5 gouttes de solution de diphénylcarbazine; on mélange, et l'on compare les colorations au bout de 10 minutes.

La teinte du tube A correspond à 4/1000 de plomb dans la prise d'essai; celle du tube B à 3/1000; celle du tube C à 2/1000 et celle du tube D à 1/1000.

La teneur trouvée pour le tube en expérience doit être aug-

ment une coloration bleu-violet, et le bichromate de potassium une coloration violette; mais le fer et le cuivre ont été éliminés, et l'absence de bichromate a été constatée.

mentée dans le rapport $\frac{A}{A-5}$ pour tenir compte des 5 cc. prélevés pour la constatation de l'excès de bichromate.

Les teintes violettes produites persistent pendant 24 heures au moins ; elles se prêtent très bien à la comparaison au colorimètre.

Mesure de l'excès de plomb. — Si la prise d'essai contient plus de 5 milligr. de plomb (ce qu'on constate à l'aide de l'hématéine), on dose le plomb en évaporant le liquide contenant l'excès de plomb et en reprenant avec le résidu la suite des opérations à partir de la précipitation du chromate de plomb, comme s'il s'agissait d'une nouvelle solution neutre de plomb.

Dans la première opération, on a éliminé 5/1000 de plomb ; dans l'opération suivante, on dose un certain nombre de millièmes de plomb, nombre qui doit être augmenté dans le rapport $\frac{A}{A-10}$ pour tenir compte des 10 cc. prélevés pour les essais à la diphénylcarbazide et à l'hématéine. Le total des deux résultats donne la teneur de la prise d'essai.

Dosage du fer et du cuivre. — Afin de doser le fer, on se sert de la liqueur alcaline cyanurée qui a été obtenue au début des opérations ci-dessus indiquées et de laquelle on a séparé le sulfure de plomb. On additionne d'un excès de SO_2H^2 cette liqueur ; on la fait bouillir jusqu'à disparition complète de l'acide cyanhydrique ; on sépare, et l'on dose le fer et le cuivre qui se trouvent dans cette liqueur, en recourant aux méthodes classiques applicables aux petites quantités de ces métaux.

FER. — Après avoir séparé le cuivre par électrolyse, on oxyde le fer par AzO^3H , puis on le précipite par l'ammoniaque à l'état d'hydrate de sesquioxyde ; celui-ci est lavé, puis dissous dans 5 cc. d' AzO^3H au quart ; on ajoute 10 cc. d'une solution de sulfo-cyanate d'ammonium au cinquième, et l'on complète 50 cc. avec de l'eau. La teinte rouge obtenue est comparée à celle des liquides contenus dans une série de tubes renfermant des quantités croissantes d'une solution de fil de clavecin dans SO_2H^2 additionné d' AzO^3H .

CUIVRE. — Le cuivre déposé sur la cathode est pesé ou titré de la manière suivante : le dépôt est redissous dans AzO^3H au quart ; on lave à l'eau distillée ; on ajoute dans la solution cuprique un léger excès d'ammoniaque, et, dans la solution bleue portée à l'ébullition, on verse goutte à goutte une solution au millième de cyanure de potassium jusqu'à décoloration. Le titre de la solution de cyanure est établi par une opération semblable effectuée sur 10 cc. d'une solution contenant 1 gr. de cuivre et 100 cc. d'ammoniaque par litre et étendue à 40 cc. environ avec de l'eau distillée.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du vanadium et de l'uranium dans la carnotite et les minéraux similaires. — MM. S. C. LIND et C. F. WHITTEMORE (*Journ. of Amer. chem. Society*, 1914, p. 2066). — Selon la richesse présumée du minerai, on en traite de 2 à 5 gr. par 10 cc. d'HCl, dans un bécher couvert, pendant 15 minutes, en agitant de temps en temps ; on ajoute 5 cc. d' AzO^3H , et l'on chauffe au bain-marie, puis on évapore à siccité ; au résidu on ajoute 3 cc. d'HCl et 5 cc. d'eau ; on chauffe en agitant ; on additionne de 25 cc. d'eau chaude ; on filtre dans un petit bécher, et on lave à l'eau chaude. Quelques minerais plus réfractaires peuvent retenir un peu de vanadium. On calcine alors le résidu dans une capsule de platine, et l'on reprend par l'acide fluorhydrique ; on ajoute HCl pour chasser l'acide fluorhydrique, et l'on évapore à siccité ; on répète ce traitement ; on reprend finalement le résidu par HCl et l'eau, et l'on ajoute la solution à la solution principale.

On traite par H^2S ; on filtre, et l'on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré ; on concentre à 100 cc. ; on oxyde par un excès d'eau oxygénée ; on neutralise par le carbonate de soude sec en en mettant un excès de 2 à 3 gr. ; on fait bouillir pendant 15 minutes, jusqu'à ce que le précipité jaune d'uranium se dissolve, laissant un précipité brunâtre d'oxyde de fer ; on filtre et on lave à l'eau ; le précipité de fer est dissous dans le moins possible d' AzO^3H (1 : 1) ; on ajoute 10 cc. d' H^2O^2 , et l'on neutralise par le carbonate de soude avec un excès de 2 gr. ; on filtre dans le premier filtratum.

On concentre l'ensemble du filtratum à 200 cc. ; on ajoute 10 cc. d' AzO^3H ; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique ; on neutralise par AzH^3 jusqu'à précipité permanent, et l'on ajoute, pour chaque 100 cc. de liquide, 4 cc. d' AzO^3H ; on ajoute 10 cc. d'une solution d'acétate de plomb à 20 p. 100 et une quantité (environ 20 cc.) d'une solution concentrée d'acétate d'ammonium suffisante pour ramener la concentration de l'ion hydrogène approximativement à celle de l'acide acétique. Le vanadium est ainsi précipité en solution acétique sous forme de vanadate de plomb. (La solution d'acétate d'ammonium est obtenue en mélangeant 80 cc. d' AzH^3 , 100 cc. d'eau et 70 cc. d'acide acétique à 99 p. 100).

On chauffe au bain-marie pendant une heure au moins le liquide contenant le vanadate de plomb ; on filtre, et on lave à l'eau chaude ; on dissout le précipité dans la plus petite quantité possible d' AzO^3H dilué chaud (pas plus concentré que 1 : 3) ; on neutralise comme précédemment, et l'on ajoute 3 cc. d' AzO^3H et 2 cc. d'acétate de plomb ; on répète la précipitation du vanadate

de plomb par addition d'acétate d'ammonium en excès ; on filtre et l'on ajoute le filtratum au précédent.

Ces deux filtratum du vanadate de plomb sont concentrés à environ 400 cc. ; on les additionne de 10 cc. de SO^2H^2 , pour séparer l'excès de plomb à l'état de sulfate ; on filtre et on lave à l'eau froide ; on neutralise le filtratum du sulfate de plomb par AzH^3 , et l'on ajoute du sulfhydrate d'ammonium fraîchement préparé, jusqu'à ce que la solution soit jaune. L'uranium et les traces de plomb se séparent sous forme de sulfures ; on chauffe au bain-marie pour rassembler le précipité ; on filtre et on lave *légèrement* à l'eau chaude ; on dissout le précipité dans AzO^3H dilué chaud (1 : 2) ; on ajoute 5 cc. de SO^2H^2 , et l'on évapore jusqu'à fumées blanches ; on laisse refroidir ; on reprend par l'eau ; on fait bouillir, puis on laisse reposer jusqu'à complet refroidissement ; on filtre, et on lave avec un peu de SO^2H^2 dilué.

Séparation de l'alumine. — On neutralise presque le filtratum avec AzH^3 , la solution ayant une température inférieure à 30° ; on ajoute un excès d'environ 2 gr. de carbonate d'ammonium pulvérisé ; on laisse déposer le précipité d'alumine ; on filtre, et on lave à l'eau chaude. Si la quantité d'alumine est importante, ou si le précipité est jaune, on le redissout dans SO^2H^2 dilué, et l'on reprécipite par le carbonate d'ammonium ; on acidule le filtratum de l'alumine par SO^2H^2 ; on fait bouillir pour chasser CO^2 ; on rend le liquide faiblement ammoniacal pendant qu'il est chaud, et l'on chauffe au bain-marie pour rassembler l'uranate d'ammonium ; on filtre, et on lave avec du nitrate d'ammonium très dilué (2p.100). on ne laissant pas pendant le lavage le précipité se dessécher sur le filtre ; après le premier lavage, on sèche le précipité, et on le calcine dans un creuset de porcelaine ; on pèse U^3O^8 ; on dissout l'oxyde dans AzO^3H , et on l'essaie pour vanadium par l'eau oxygénée, et pour alumine par le carbonate d'ammonium.

Dosage du vanadium. — On dissout dans AzO^3H dilué le vanadate de plomb obtenu précédemment ; on ajoute 10 cc. de SO^2H^2 , et l'on évapore à fumées blanches ; après refroidissement, on reprend par l'eau, et l'on ajoute la solution du produit fondu (voir plus loin) après addition de 10 cc. de solution concentrée d'acide sulfureux ; on fait bouillir pour expulser l'excès de SO^2 , et l'on titre la solution chaude par le permanganate de potassium.

La réduction de la solution par SO^2 va de V^2O^3 à V^2O^4 . Il n'est pas nécessaire de filtrer le sulfate de plomb avant l'ébullition, laquelle doit durer encore dix minutes après que l'odeur de SO^2 a disparu.

Le précipité de fer obtenu par l'addition de carbonate de soude et d'eau oxygénée dans la solution acide primitive peut contenir du vanadium ; on le calcine dans un creuset de platine, puis on le fond avec du carbonate de soude, et le produit fondu, repris par

l'eau, est filtré, acidulé par SO^4H^2 et ajouté à la solution principale avant réduction par SO^2 .

P. T.

Dosage colorimétrique du plomb et du cuivre dans l'eau potable. — MM. C. REESE et J. DROST (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1914, p. 307). — Le procédé indiqué par Winkler (1) n'a pas donné de résultats satisfaisants avec l'eau de la ville de Kiel ; la comparaison entre le type préparé avec l'eau et le type titré préparé avec l'eau distillée est très difficile lorsqu'il s'agit d'une eau déjà légèrement colorée ou contenant certaines impuretés. Il serait plus rationnel de comparer des types préparés avec l'eau prélevée à la source même et avec l'eau qui a circulé dans les canalisations.

La première méthode préconisée par les auteurs est la suivante : on transvase dans un grand bécber un litre ou une bouteille de l'eau à analyser ; on rince le récipient avec 2 cc. d'HCl concentré, puis avec de l'eau distillée ; on réunit le tout dans le bécber, et l'on concentre pour ramener au volume initial ; si l'eau contient des composés ferrugineux insolubles, il faut chauffer jusqu'à clarification complète. On ajoute ensuite 4 gr. d'acétate de sodium cristallisé, et l'on fait passer de nouveau le liquide dans le récipient initial ; on ramène au volume primitif ; on opère de même pour l'eau prise à la source, qui n'a pas été en contact avec le plomb.

Les tubes colorimétriques doivent être choisis absolument identiques ; on doit s'assurer que les liquides analysés et les solutions qui doivent être employées ont bien, avant l'action de H^2S , des teintes identiques. La liqueur titrée de nitrate de plomb contient 0 gr. 16 de sel séché et broyé par litre (1 cc. = 0 milligr. 1 de Pb). Si l'eau analysée contient plus de 2 milligr. de Pb par litre, on en prend, suivant richesse, 50, 25 ou 20 cc., qu'on dilue à 100 cc. avec de l'eau distillée. On prendra naturellement la même quantité d'eau initiale pour la diluer de même.

Les auteurs recommandent, même pour les eaux contenant moins de 1 milligr. de Pb par litre, de faire un essai sur une prise de 100 cc., puis un autre sur une prise de 50 cc. diluée à 100 cc. et d'interpoler les résultats des deux observations.

Aux 100 cc. d'eau pure ou diluée contenus dans le tube colorimétrique, on ajoute 3 cc. d'acide acétique à 10 p. 100 et 10 cc. de solution récente d'hydrogène sulfuré. Les auteurs donnent la préférence à cette solution sur celle de sulfure de sodium à 10 p. 100, parce qu'en présence de fer on a plus facilement séparation de soufre avec Na^2S . On prépare en même temps des types avec 0 cc. 3, 0 cc. 6 et 0 cc. 9 de solution de nitrate de plomb ; on fixe la teneur approximative de l'eau en Pb, et l'on prépare le

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 117.

type qui correspond à cette teneur. On ne doit comparer que des solutions préparées en même temps, car les teintés foncent avec le temps ; il faut aussi avoir soin d'agiter avant et après l'addition de la solution de H^2S .

Ce procédé est applicable à des eaux contenant jusqu'à 5 milligr. de fer par litre et dans les cas où la teneur en fer de l'eau initiale et de l'eau suspecte est différente.

On peut doser moins de 0 milligr. de Pb par litre (une eau à 0 milligr. 35 est considérée comme nuisible pour un usage continu) : on peut, dans le cas de très faible teneur, concentrer l'eau de moitié.

Si l'on n'est pas certain que la coloration en solution acide soit due seulement au plomb, on recherche le cuivre d'après le procédé de Winkler ; les auteurs ont modifié ce procédé afin de pouvoir doser également le cuivre.

Solutions à préparer :

A. 100 gr. de AzH^4Cl dissous dans 500 cc. d'eau, avec addition de 10 cc. d'acide acétique concentré pur ;

B. 100 gr. de AzH^4Cl dissous dans AzH^3 à 5 p. 100 jaugés à 500 cc.

Si le AzH^4Cl dissous dans l'eau donne une coloration brune avec H^2S , il faut le purifier par un courant du H^2S . Pour bien séparer le précipité formé, on ajoute un peu d'asbeste purifié ; on agite ; on laisse déposer pendant un jour, et l'on filtre sur asbeste. L'excès de H^2S est enlevé par l'ébullition et un courant d'air ; on ramène ensuite à la concentration primitive.

On prépare l'essai du cuivre comme pour le plomb ; le type est établi également avec l'eau initiale ; la comparaison avec le type additionné de nitrate de plomb donne la valeur d'ensemble pour les deux métaux. Le titre en plomb seul est déterminé en ajoutant à 100 cc. d'eau 10 cc. de la solution B, puis 2 gouttes de cyanure de potassium à 10 p. 100 ; on laisse reposer pendant 2 à 3 minutes, et l'on verse 10 cc. de solution d' H^2S . Le type est établi avec le nitrate de plomb.

Les eaux contenant des composés ferriques ne peuvent être examinées par ce procédé, car le cyanure y donne des colorations qui faussent les comparaisons. Les résultats pour le cuivre sont, dans les autres cas, exacts jusqu'à 0 milligr. 1 par litre ; au-dessous de cette teneur, elles sont incertaines, comme pour le plomb.

Le deuxième procédé rend inutile la possession d'eau prise à la source ; on isole Pb et Cu, et les comparaisons peuvent se faire avec l'eau distillée.

Les solutions d'acétate d'ammonium et de sodium employées doivent être soigneusement purifiées. La première (1 : 2) est traitée pendant quelque temps par H^2S , additionnée d'asbeste purifié et filtrée sur asbeste après une nuit de repos.

La solution d'acétate de sodium (1:3) est débarrassée des métaux lourds de la même façon ; après filtration et faible acidulation par l'acide acétique, on fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur d' H^2S et cessation de réaction sur une solution de sel de plomb. Pour éviter l'ébullition, on peut, après filtration, neutraliser par AzH^3 et jauger avec l'eau distillée bouillie.

A une dilution de 40 pour 200, cette solution ne doit pas troubler, après quelque temps de repos, avec 5 cc. d'une solution de nitrate de plomb à 0 gr. 16 par litre. Le trouble éventuel proviendrait de carbonate de plomb précipité ; on l'évite par une vigoureuse ébullition de la solution d'acétate. La négligence de ces précautions influerait sur l'exactitude des comparaisons dans la suite des opérations.

On doit préparer également, pour le dosage du cuivre, une solution d' AzH^2Cl à 10 p. 100, qui doit être aussi purifiée par H^2S et filtrée sur asbeste ; il n'est pas nécessaire de chasser H^2S , mais la solution doit être employée limpide.

L'asbeste à employer pour le creuset de Gooch est purifié en chauffant pendant 1 heure au bain-marie avec AzO^3H concentré ($D=1.4$) ; on filtre ; on lave, et l'on traite de même au bain-marie par une lessive de soude à 10 p. 100. Après filtration et lavage à l'eau, on répète une fois ces deux opérations, et l'on traite encore finalement par AzO^3H ; l'asbeste purifié est conservé à l'état de bouillie dans l'eau.

A 1 litre d'eau essayée, contenue dans une fiole de 1 litre et demi, on ajoute 5 cc. d'acide acétique cristallisable et 20 cc. de la solution de nitrate d'ammonium purifié ; si celle-ci contient H^2S , il faut observer l'ordre des additions pour ne pas précipiter de fer. On ajoute alors très peu d'asbeste purifié et quelques cristaux de sulfure de sodium pur. Après agitation vigoureuse, on laisse reposer pendant plusieurs heures ou même pendant une nuit. Si l'eau a été adressée en bouteilles, on prend, comme précédemment, la précaution de rincer le flacon avec HCl , ainsi qu'il est indiqué dans le premier procédé.

On filtre le sulfure sur un mince lit d'asbeste purifié, qui peut servir à une série d'analyses ; le liquide filtré doit être absolument limpide ; on lave la fiole de précipitation et le filtre 3 fois avec de l'eau contenant H^2S . On chauffe à l'ébullition dans un Erlenmeyer de 100 cc., 20 cc. d' AzO^3H [4 p. d'acide ($D=1,4$) et 1 p. d'eau], et l'on traite par cet acide la fiole et le filtre ; on recueille la solution dans l'Erlenmeyer ; on opère cette dissolution en 4 fois ; on lave ensuite à l'eau pour avoir 90 à 100 cc. de liquide ; on évapore celui-ci, après addition de 3 gouttes de SO^4H^2 pur et concentré, dans une capsule en porcelaine jusqu'à disparition de l'odeur d' AzO^3H . Le résidu, qui est généralement un peu coloré en brun, est repris par 10 cc. d'eau et filtré, après repos, sur filtre double Schleicher et Schüll

n° 589. Capsule et filtre sont lavés avec 40cc. de SO^4H^2 dilué (2:100) employés en 8 fois. Le filtratum, qui contient tout le cuivre, est mis de côté.

Le filtre est placé sur une fiole jaugée de 200cc., et on lave la capsule et le précipité en 8 fois avec 40cc. de la solution d'acétate de sodium purifié et portée à l'ébullition; on jauge ensuite à 200cc. avec l'eau distillée bouillie.

La solution du cuivre qui contient aussi un peu de fer est additionnée de 3cc. d' AzH^3 concentrée ($D=0,91$), chauffée à l'ébullition et filtrée sur un filtre simple; on porte à 200cc. le volume du liquide filtré.

Pour établir les types, on utilise les solutions suivantes, qui se conservent :

1° Pour le plomb, une solution d'acétate de sodium pur (1:3) diluée de 40 à 200cc. ;

2° Pour le cuivre, une solution qui, pour 200cc., contient 3 gouttes de SO^4H^2 concentré, 40 cc. SO^4H^2 dilué (2:100) et 3cc. d' AzH^3 concentrée.

Le dosage colorimétrique du Pb se fait, en raison de l'emploi de KCy, dans des tubes bouchés à l'émeri qui contiennent encore 25cc. au-dessus du trait de jauge.

Les mêmes précautions sont à prendre que précédemment relativement aux dimensions des tubes et aux colorations identiques des solutions avant l'addition de H^2S . On prend 20cc. des solutions à doser (=10cc. d'eau initiale), et l'on jauge à 100cc.; on ajoute 2cc. de solution de KCy à 10 p.100; on agite vigoureusement; on laisse reposer pendant 2 à 3 minutes, puis on verse 10cc. d'eau saturée d' H^2S et récente, et l'on agite encore fortement; il est important d'agiter comme cela est indiqué.

On établit un type à une teneur correspondant aussi exactement que possible à la teneur de l'eau en Pb.

Pour le cuivre, on opère dans les mêmes conditions; on prépare les types avec une solution de 0gr.3928 de CuSO^4 5 aq par litre, correspondant à 0gr.1 de Cu.

On prend 20cc. de la solution à examiner, qu'on jauge à 100cc.; on ajoute 5cc. de solution d' AzH^4Cl à 10 p.100; on agite vigoureusement; on verse 10cc. de solution aqueuse de H^2S , et l'on mélange parfaitement. On peut, suivant la teneur en Cu, prendre moins de 20cc., mais pas plus de 40cc.

La présence du fer dans l'eau, jusqu'à 8 milligr. par litre, n'influence pas les résultats.

Lorsque la teneur en plomb est égale ou inférieure à 0 milligr.1 par litre, il est bon de s'assurer que la teinte donnée par H^2S est bien due au plomb. On traite comme il est indiqué ci-dessus 2 à 3 litres d'eau; le sulfure de plomb est transformé en PbSO^4 par H^2O^2 , et ce sulfate de plomb est peroxydé par l'eau de brome. Des traces de peroxyde de plomb sont faciles à reconnaître,

même disséminées sur un filtre; la réaction est encore plus nette si l'on transforme le peroxyde en iodure par un peu de KI en solution acétique.

Les auteurs assurent que les deux procédés décrits fournissent des résultats quantitatifs satisfaisants, si l'on observe scrupuleusement les détails du mode opératoire dont la description a nécessité ce long article.

E. S.

Dosage de la caséine par l'alun de fer. — H. V. ARNY et H. H. SCHAEFER (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1914, p. 748, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 979). — 5 cc. de lait sont mélangés avec 5 cc. de solution d'alun ferrique titrée (48 gr. 2224 de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ par litre); au bout d'une heure, le mélange est filtré à l'aide du vide, et le précipité est lavé pour éliminer les sels de fer solubles.

L'excès de fer dans le filtratum et les eaux de lavage est déterminé par digestion pendant 30 minutes, à 40°, avec 3 cc. d'HCl à 31 p. 100 et 2 gr. d'iodure de potassium; l'iode libéré est titré avec une solution d'hyposulfite de sodium N/50.

Pour un travail rapide, l'excès de fer peut être déterminé par titrage direct avec une solution alcaline N/10, en employant la phénolphthaléine comme indicateur.

1 cc. de solution d'alun équivaut à 0 gr. 05934 de caséine.

P. T.

Dosage de la naphthaline dans les matières d'épuration du gaz. — M. W. C. DAVIS (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1120). — La naphthaline est séparée de la matière épurante par entraînement à l'aide de la vapeur d'eau et dosée sous forme de picrate.

On introduit 10 gr. dans un ballon de Würtz, à travers lequel on fait passer un courant de vapeur d'eau. Les produits de la distillation passent à travers un second ballon de Würtz, chauffé à 100° et contenant 50 cc. de $\text{SO}_3\text{H}^2\text{N}/1$ ou d'acide citrique, puis dans un condenseur, enfin dans un récipient muni de deux tubes d'entrée et de sortie. Ce dernier est en connexion avec un petit flacon laveur contenant 25 cc. de solution saturée d'acide picrique. A la fin de la distillation, qui dure environ 10 minutes, l'eau du condenseur-refrigérant est réglée de manière à permettre à la naphthaline qui y est condensée de fondre et de se rendre dans le récipient.

La solution d'acide picrique du flacon laveur est versée dans le récipient; on ajoute 125 cc. de solution d'acide picrique, puis on ferme le récipient avec un bouchon de caoutchouc, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à l'impidité de la liqueur.

Par refroidissement, le picrate de naphthaline cristallise, et l'excès d'acide picrique est titré à l'aide d'une solution de soude caus-

tique N/10, en présence du lacinoïde comme indicateur. On constate la pureté du picrate de naphthaline en prenant le point de fusion de la naphthaline, séparée du picrate par distillation en présence de la vapeur d'eau. Dans les expériences de l'auteur, ce point de fusion était de 1 à 3° inférieur à 79°, point de fusion de la naphthaline pure, ce qui prouve que le précipité contenait une petite quantité d'autres picrates aromatiques. P. T.

Dosage de l'antipyrine. — MM. W. O. EMERY et S. PAL-KIN (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1914, p. 751, d'après *Journ. of Society of chemical Industry*, 1914, p. 983). — Les auteurs décrivent deux méthodes : la première est applicable lorsque l'antipyrine est seule ou dans un mélange tel que, après traitement à l'iode, aucune substance autre que l'iodoantipyrine ne puisse être extraite par le chloroforme :

1° Une certaine quantité de l'échantillon, ne contenant pas plus de 0,25 d'antipyrine, est dissoute dans 20 cc. d'eau et traitée par 5 cc. d'alcool exempt de chloroforme, 0gr.5 de bicarbonate de sodium et un léger excès d'iode (15 à 20 cc. de solution N/10); après 5 minutes de vigoureuse agitation, l'iode libre est détruit par addition d'hyposulfite de sodium, et l'iodoantipyrine est extraite en agitant deux fois avec 25 cc. de chloroforme ; la solution chloroformique est lavée à l'eau, filtrée, évaporée, et le résidu, séché pendant une demi-heure à 410°, est pesé. Le poids trouvé, multiplié par 0,5992, donne la quantité d'antipyrine existant dans le produit analysé ;

2° La deuxième méthode peut être employée lorsque l'antipyrine est mélangée à l'acétanilide, à la phénacétine, au sulfonal ou à toute autre substance ne donnant pas de dérivé iodé insoluble dans les acides dilués. La même prise d'essai que précédemment est dissoute dans 50 cc. d'eau, agitée avec 20 cc. d'HCl concentré et 50 à 60 cc. de solution d'iode N/10. Après 3 heures de dépôt, le liquide limpide est décanté sur un filtre de coton de verre et d'amiante, et le précipité goudronneux d'antipyrine periodée est lavé 8 ou 9 fois par décantation avec HCl à 5p.100 ; on le dissout dans 50 cc. d'alcool méthylique exempt d'alcool éthylique et d'acétone ; la solution, traitée par 5 cc. de solution de bicarbonate de sodium et 50 cc. d'eau, est agitée pendant 5 minutes ; le periodure est transformé en iodoantipyrine.

L'excès d'iode est détruit par l'hyposulfite de sodium, et l'iodoantipyrine est épuisée par deux agitations successives avec 40 cc. de chloroforme chaque fois, et déterminé comme dans la méthode précédente. P. T.

Détermination du zinc dans les bols injectés. — MM. F. C. FRARY et M. G. MASTIN (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1913, p. 738, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914,

p. 1089). — Les compagnies américaines de chemins de fer emploient des traverses injectées de chlorure de zinc, qui doivent contenir 0,5 p.100 de Zn. La méthode ordinaire de dosage du zinc consiste à chauffer l'échantillon avec SO_4H_2 , puis avec AzO^3H , de manière à détruire la matière organique. La solution est ensuite diluée; le fer est éliminé, puis le zinc est précipité sous forme de sulfure.

Cette méthode donne de bons résultats avec tous les bois injectés, sauf le chêne (spécialement le chêne rouge), dont la matière organique n'est pas complètement détruite, ce qui fait que la moitié du zinc n'est pas précipitée. Pour obvier à cet inconvénient, 2 gr. de copeaux séchés sont fondus dans une capsule de nickel avec un peu d'eau et environ 30 gr. de potasse caustique pure, en ayant soin d'agiter fréquemment et d'ajouter de temps en temps de petits morceaux de nitrate de potassium (environ 0 gr.5 en tout); après refroidissement, la masse est dissoute dans l'eau; on ajoute 15 à 20 cc. d'eau bromée; on fait bouillir; l'oxyde de nickel se sépare; on filtre; le filtratum est acidulé faiblement par HCl; on ajoute du sulfite de sodium; par dilution, on amène l'acidité à 2 à 6 p.100. Le volume total est amené à 400 cc.; on chauffe à l'ébullition, et l'on titre au ferrocyanure de potassium, en employant le nitrate d'urane comme indicateur. La méthode donne aussi de bons résultats avec les bois imprégnés de créosote et de chlorure de zinc. P. T.

Essai des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone. — MM. F. CANZONERI et G. BIANCHIINI (*Annali chim. appl.*, 1914, p. 1, d'après le *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 1017). — Le sulfure de carbone, dans les huiles d'olive extraites à l'aide de ce liquide, est décelé par la méthode de Macagno (distillation par la vapeur et essai des premières portions du distillatum par une solution de cuivre).

La méthode de Halphen peut être employée, le distillatum étant agité avec l'alcool amylique et l'huile de kapok; puis le mélange est chauffé à 110° ; il donne une coloration rose en présence du sulfure de carbone.

Le soufre libre et les sulfures sont décelés en plaçant une goutte de mercure ou un fragment de cuivre dans l'huile; la formation du sulfure est accélérée en chauffant à 100° .

Les mercaptans sont invariablement présents dans les huiles extraites au sulfure de carbone et peuvent être décelés par le chlorure mercurique dans le distillatum aqueux.

Dans les nouveaux procédés de raffinage, la proportion des composés sulfurés et l'odeur désagréable sont fortement réduites en traitant l'huile (chauffée à $35-40^\circ$) par la vapeur d'eau à basse pression.

L'essai pour soufre peut déceler la présence de 10 p. 100

d'huile extraite à l'aide du sulfure de carbone dans l'huile d'olive obtenue par pression.

Les huiles de colza et de ravisson ne donnent pas la réaction avec le mercure et peuvent être distinguées de l'huile d'olive d'extraction au sulfure de carbone par leur indice de réfraction élevé.

Six échantillons d'huile d'olive au sulfure de carbone ont donné les résultats suivants :

Poids spécifique à 15°	de 0,9168 à 0,9198	
Indice de réfraction à 25°	de 59 à 63,3	
Indice de saponification	de 95,6 à 95,9	
Indice de Hehner	de 95,6 à 95,9	
Indice d'iode	de 74,4 à 77,9	
Acidité (en acide oléique)	de 2,65 à 55,9	p. 100
Cendres	de 0,046 à 0,056	p. 100
Soufre total (en BaSO ⁴)	de 0,4 à 0,55	p. 100

Ces huiles diffèrent des huiles d'olive obtenues par pression par leur densité un peu plus élevée et par un indice d'iode beaucoup plus bas ; le point de solidification des acides gras, l'indice de réfraction et l'indice d'acétyle (31 contre 4,1) sont beaucoup plus élevés.

Par l'épuisement des huiles extraites par le sulfure de carbone, 0,5 à 1,5 p. 100 d'un résidu blanc sale est obtenu, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il contient une cire (point de fusion 70 à 75°) et une résine d'un type existant dans les feuilles d'olivier, avec des sels de chaux des acides gras.

P. T.

Réactions colorées des matières tannantes. —

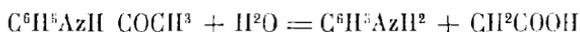
M. H. G. BENNETT (*Journ. Amer. Leather chem. Ass.*, 1914, p. 436, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1063). — Des colorations caractéristiques sont obtenues lorsqu'on mélange des infusions des différentes matières tannantes avec l'eau oxygénée et une solution alcaline de nitrate de cobalt. 6 ou 7cc. d'infusion, contenant 0,1 p. 100 de tannin (laquelle n'a pas besoin d'être filtrée), sont additionnés d'un égal volume d'eau oxygénée (à 16 vol.), puis de 3 ou 4 gouttes de solution de cobalt (préparée en ajoutant une solution concentrée de 2gr.5 de nitrate de cobalt à 25gr. de carbonate d'ammonium, dans 150cc. d'eau) ; on obtient aussi des colorations caractéristiques lorsqu'un peu d'infusion tannifère diluée est largement étendue de 400 ou 500 cc. d'eau ou d'une solution très diluée d'un sel alcalin et qu'on ajoute 2cc. d'une solution à 1 p. 100 d'iode dans l'iodure de potassium ou un cristal de ferricyanure de potassium dans un peu d'AzH³ à 10 p. 100.

Au moyen de ces réactions colorées, les divers tannins peuvent être différenciés.

	Essai au cobalt	Essai à l'iode	Essai au fer- rieyanure
Tannins du pyrogallol (extrait de châtaignier, écorce de chêne)	pourpre	bleu foncé	pourpre
Tannins du pyrogallol, acides gallique, gallotannique (sumac, mirobolans, algarobilla),.....	orangé	rouge-pourpre	orangé
Tannin - pyrogallol - catéchine (écorce de mimosa).....	rouge clair	rouge-pourpre	orangé
Quebracho-gambier.....	rouge clair	incolore	orangé

P. T.

L'acétanilide pour conserver l'eau oxygénée. — M. J. STANLEY WHITE (*Pharmaceutical Journal*, 1914, I, p. 536). — Parmi les agents conservateurs de l'eau oxygénée, l'acétanilide donne les meilleurs résultats ; la dose est d'environ 25 milligr. par litre. Les formules des réactions paraissent être les suivantes :



L'acétanilide donne, en s'hydrolysant, de l'aniline et de l'acide acétique. L'aniline donne, par oxydation, de la nitrobenzine, qui communique son odeur à l'eau oxygénée :



Par hydrolyse, la nitrobenzine régénère l'aniline et l'eau oxygénée :



La réaction est réversible.

Ce qui confirme cette hypothèse c'est que l'odeur de nitrobenzine est intermittente.

A. D.

Recherche des silicates dans les savons. — M. H. W. LEITCH (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1914, p. 811, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1062). — La solution du savon est chauffée avec un excès d'HCl ; les graisses et autres produits insolubles sont filtrés, puis le filtratum, neutralisé, est porté à l'ébullition avec la potasse alcoolique ; on filtre de nouveau, et le filtratum (10 cc.) est versé dans un mélange de 10 cc. d'acétone avec 1 cc. d'une solution contenant 10 gr. d'aluminate de sodium et 2 gr. de chlorure de sodium par litre. La formation d'un précipité de silicate d'alumine indique la présence de silicate (silicate de soude).

P. T.

Dosage de l'hydrogène et du méthane. — M. J. P. WIBAUT (*The Analyst.*, 1915, p. 68). — L'auteur propose une modification de la méthode de Jäger consistant à ajouter de l'oxyde de cérium à l'oxyde de cuivre pour obtenir un mélange

blanc-grisâtre. La combustion est plus rapide, et le point final plus net. Les analyses d'un mélange d'hydrogène et de méthane par cette méthode et par absorption de l'hydrogène par le noir de palladium et explosion du méthane, donnent des résultats exacts et comparables.

P. T.

Dosage de la morphine. — M. B. M. GORDIN et KAPLAN (*American journal of pharmacy*, 1914, p. 461). — Après agitation, en vue de l'extraction de l'alcaloïde, de 40 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 95° et de chloroforme et de 40 cc. d'une solution aqueuse d'un sel de morphine saturée de carbonate de potassium, le mélange alcool-chloroforme se sépare en presque totalité du liquide aqueux par le repos; les 40 cc. de solution aqueuse contenaient 0 gr.10 de morphine. Cette solution est alors totalement dépourvue d'alcaloïde, mais le résidu de l'évaporation du liquide extracteur contient, outre la morphine, une petite quantité de carbonate de potassium et d'autres impuretés pouvant provenir soit du sel alcalin lui-même, soit de la décomposition partielle de la morphine par ce dernier. En titrant volumétriquement ce résidu, le résultat est variable et trop fort de 2 à 15 p.100, quoiqu'on ait eu soin de le laver préalablement avec une solution aqueuse saturée de morphine.

Le réactif de Lloyd précipite totalement la morphine de la solution aqueuse de ses sels. Les essais faits pour recouvrer ensuite l'alcaloïde de sa combinaison insoluble ont montré qu'on en obtenait au plus 90 p.100, et souvent beaucoup moins, même en employant, comme dissolvant extracteur, l'alcool méthylique additionné d'un peu d'ammoniaque.

On n'a pas obtenu de résultats plus exacts, par la même voie, avec les sels de strychnine. Ces deux alcaloïdes, principalement le second, paraissent étroitement liés dans la combinaison qui les a amenés à l'état de précipité. Ainsi, celui de strychnine, bien qu'il renferme la totalité de l'alcaloïde mise en expérience, n'a aucune amertume.

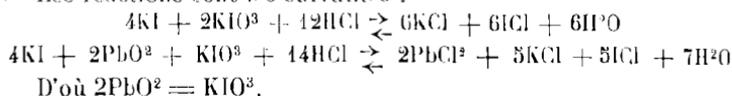
Détermination du peroxyde dans l'oxyde de plomb commercial. — M. L. S. DEAN (*Chemical News*, 1915, p. 2).

— Le titrage à l'iodate de potassium, pour la détermination de petites quantités de peroxyde de plomb en présence de matières organiques, donne de bons résultats.

La méthode consiste à décomposer le peroxyde par HCl, en présence de l'iodure de potassium, en employant le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone comme indicateur et titrant en retour l'excès d'iodure de potassium par l'iodate de potassium.

On emploie de l'iodate pur, et la solution titrée d'iodure est titrée en fonction de l'iodate.

Les réactions sont les suivantes :



Cette méthode, comparée avec celle de Bunsen, a donné les résultats suivants :

Méthode à l'iodate (p.100): . . .	31.95	32.00	5.10	5.14	10.50
Méthode Bunsen (p.100). . .	32.09	32.05	5.22	5.20	10.56

La méthode à l'iodate présente, sur la méthode Bunsen, les avantages suivants :

- 1° Elle n'exige pas d'appareil spécial;
- 2° On peut l'employer en présence de matières organiques;
- 3° Il n'est pas nécessaire de dissoudre tout l'oxyde prélevé, puisque l'indicateur n'est pas gêné par les matières solides, ce qui est très important pour l'analyse des litharges, dont de gros échantillons peuvent être essayés.

P. T.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Purification de l'acide chlorhydrique du commerce,

par M. A. COIGNARD.

La péguicie persistante d'acide chlorhydrique pur chez les fournisseurs habituels des laboratoires industriels met à l'ordre du jour la purification de l'acide du commerce par des moyens simples, susceptibles d'être employés facilement au laboratoire. Nous pensons donc que cette note pourra présenter actuellement quelque utilité, puisqu'il est encore possible de se procurer de l'acide ordinaire.

A. — Si l'on soumettait à la distillation l'acide brut, tel quel, l'arsenic qui existe le plus habituellement à l'état de chlorure arsénieux (AsCl_3) passerait à la distillation avec les produits de tête; il y aurait alors un déchet considérable, d'environ $\frac{1}{3}$ en volume, avant d'atteindre le point où l'acide distillé serait exempt d'arsenic. L'acide purifié obtenu serait à faible degré. Ce moyen de purification n'est donc pas utilisable.

B. — Houzeau a proposé, depuis longtemps, de purifier l'acide chlorhydrique en le traitant au préalable par le chlorate de potasse. Il se forme de l'acide arsénique, qui reste en solution; la formation de pentachlorure est hypothétique et peu probable. On procède ensuite à la distillation en recueillant le distillatum dès le début. L'acide obtenu est exempt de fer, même jusqu'à la fin, si l'on ajoute de 2 à 3 cc. d'acide phosphorique; il est aussi exempt d'acide sulfurique et de tout extrait sec. Par contre, il est souillé de chlore gazeux, qui est quelquefois très gênant et dont il est bien difficile de le débarrasser complètement. On admet que tout l'arsenic reste dans la cornue. Or, à cet égard, il n'y a aucune sécurité. En effet, l'acide arsénique, en solution chlorhydrique, est assurément stable à froid, mais il est décomposé lentement à chaud par l'acide concentré, avec formation de AsCl_3 et de Cl. C'est la réaction inverse de celle obtenue par l'oxydation. Le perchlorure de fer, toujours présent dans l'acide du commerce, favorise cette réaction. Le distillatum peut donc renfermer une quantité d'arsenic dosable et d'autant plus élevée que l'acide initial en contient davantage. En recueillant seulement les premiers produits de la distillation, on aurait quelque chance de n'y point trouver d'arsenic. Le déchet serait alors considérable, et la purification resterait incertaine.

JUILLET 1915.

C. — Il apparaît donc que le mieux est d'éliminer au préalable tout l'arsenic. Bettendorf a préconisé l'emploi du chlorure stanneux, qui, dans l'acide chlorhydrique d'un degré supérieur à 16° Baumé, précipite tout l'arsenic. On laisse déposer pendant 24 heures, et l'on s'assure alors de l'excès de chlorure stanneux au moyen du bichlorure de mercure. Le liquide décanté, parfaitement exempt de précipité, filtré sur amiante si besoin, est soumis à la distillation. L'acide obtenu est exempt d'arsenic et d'autres impuretés. Il est bon d'introduire de 3 à 4 gr. de chlorure de sodium s'il y a beaucoup d'acide sulfurique. On peut pousser la distillation très loin ; on l'arrête avant que le résidu commence à prendre une consistance épaisse. Certains auteurs paraissent craindre que la présence possible de l'acide arsénieux en nature As^2O^3 ne soit la cause d'une réaction qui mettrait en liberté du tétrachlorure d'étain volatil. Cette hypothèse est inexacte quand il s'agit d'acide initial à 20-22° Baumé, et la réaction redoutée ne pourrait se produire que si le précipité contenant l'arsenic n'avait pas été éliminé parfaitement avant la distillation.

D. — Le procédé Duffos, quoique donnant de l'acide à degré plus faible, nous semble répondre le mieux aux besoins courants. On dilue jusqu'à 17° Baumé l'acide brut ; on ajoute une pincée de bioxyde de manganèse ou de chlorate de potasse, dans le cas où l'acide sulfureux serait présent ; on plonge quelques lames minces de cuivre du commerce, bien décapées, et on laisse en contact pendant 24 heures à la température de 30° environ ; on retire les lames ; on les nettoie, et on les replonge pendant 24 heures. Tout l'arsenic est précipité ; le chlore libre, dégagé par le chlorate ou préexistant, disparaît ; le chlorure ferrique est transformé en chlorure ferreux. On décante, et l'on distille en présence de quelques copeaux de cuivre pour maintenir le fer au minimum. On peut pousser très loin la distillation comme dans le cas précédent. L'acide obtenu par ce moyen est à l'abri de tout reproche.

E. — Nous ne parlerons que pour mémoire de l'emploi de 4 à 6 gr. d'hyposulfite de potasse par litre ou de l'emploi de H^2S , ou de celui du sulfure de baryum pour éliminer l'arsenic avant la distillation. Ces diverses opérations, simples en apparence, offrent moins de garanties que les précédentes.

Nous n'avons pas mentionné particulièrement l'antimoine, qui est une impureté fréquente. Afin qu'il ne subsiste aucun doute, il est utile de préciser que, dans les cas B et D ci-dessus, l'antimoine reste dans la cornue. En C, on peut craindre l'entraînement de traces d'antimoine avec les acides très impurs.

Une fraude des matières tartreuses brutes et raffinées,

PAR M. P. CARLES.

Dans les lies et tartres de vin, il n'y a guère que deux matières utiles : le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux. Ils marchent toujours de conserve, mais ce dernier est régulièrement en proportion inférieure à l'autre. La valeur commerciale du bitartrate de potasse est supérieure, et, comme l'eau bouillante le dissout beaucoup plus abondamment que son conjoint, c'est surtout à l'aide de ce dissolvant qu'on sépare les deux sels pour donner à chacun d'eux une destination différente.

Il y a 25 ans (1), nous avons appris aux raffineurs que si, dans la chaudière où bouillent les deux tartrates, on ajoute une proportion donnée de bisulfate de potasse, le tartrate de chaux disparaît pour se transformer en bitartrate de potasse et que, par conséquent, le rendement de la cuvée en est augmenté d'autant ; quant au sulfate de chaux, qui prend naissance en même temps, il se mêle aux impuretés insolubles.

Cette opération s'est vite généralisée dans les usines ; mais on lui a donné parfois des allures dont la loyauté peut être contestée au point de vue commercial et même alimentaire, ainsi qu'on va le voir.

Au point de vue commercial. — A l'aide des seuls calculs chimiques, ou à la suite de simples essais empiriques, certains tartriers ont commencé à déterminer la dose de bisulfate de potasse *optima* nécessaire pour transformer le tartrate de chaux existant dans certaines matières tartreuses naturelles, puis ils ont moulu celles-ci avec la dite dose *optima* de bisulfate de potasse, et ils les ont vendues sans faire connaître l'addition du sel chimique.

Il est incontestable que le seul fait d'avoir scientifiquement élevé le rendement d'une matière brute mérite récompense ; mais comme, pour arriver à ce résultat, il est nécessaire d'augmenter à la fois le volume ordinaire de l'eau et le temps d'ébullition, le raffineur non prévenu peut en éprouver un préjudice.

L'introduction du bisulfate de potasse dans la cuvée, sel dont on a toujours tendance à exagérer les doses, apporte, d'autre part, dans les eaux-mères, des sulfates de potasse et autres. Comme ces sulfates sont peu abondants dans les matières tartreuses naturelles, ils changent la nature de ces eaux-mères, et, lorsqu'on songe que, dans la plupart des usines, ces eaux servent

(1) *Les dérivés tartriques du vin*, 1^{re} édition, page 19 (Feret et fils, éditeurs, Bordeaux).

de dissolvant perpétuel, ce rôle se trouve en fait irrégularisé. Ainsi, la moitié de l'acide sulfurique de ce bisulfate toujours disponible accumule les phosphates, les sels de fer, d'alumine..., tous mangeurs par excellence de bitartrate.

Enfin, lorsque ces matières tartreuses, sournoisement bisulfatées, iront chez les teinturiers, il n'est pas certain que les bains de toute teinte s'en accommoderont.

La loyauté commerciale nous paraît donc exiger que cette addition soit connue de l'acheteur, en dépit de sa légitimité au point de vue chimique.

Au point de vue hygiénique. — La discussion sur ce point exige, pour être comprise, quelques détails préalables.

On sait que la majeure partie du tartrate acide de potasse raffiné de tous les pays est, depuis fort longtemps, destinée à l'alimentation (1). Réduit en une poudre impalpable, que le commerce actuel réclame de plus en plus riche, il est mélangé à du bicarbonate de soude pour faire la *baking powder* ou *poudre à boulanger*. Ces deux sels, de nature chimique antagoniste, restent sans réaction tant qu'ils sont à sec ; mais, dès que l'eau intervient, le gaz acide carbonique se dégage aussitôt avec continuité et sans brusquerie, et il reste finalement du tartrate double de potasse et de soude. Ce sel est neutre, et, comme sa faible saveur n'a rien de désagréable, il passe inaperçu.

Voilà le motif apparent pour lequel, dans tous les pays de langue anglaise, dans le nord de la Russie et même ailleurs, les boulangers, les pâtisseries et principalement les cuisinières emploient la poudre en question. Il suffit, en effet, de la mélanger à la farine pour faire lever à la minute les pâtes à pain, à gâteaux et les croustades si appréciées dans ces pays.

C'est pour la même raison que, pendant l'été, certains amateurs en font des sodas avec de l'eau sucrée.

Mais tandis que ce public ne voit, dans la poudre gazeuse, qu'une réserve d'acide carbonique toujours disponible, les physiologistes lui attribuent un autre rôle latent, qui justifie son succès mondial et assure la perpétuité de son usage. Ce rôle est dû au tartrate double de potasse et de soude, qui se transforme plus ou moins complètement en carbonates alcalins dans le torrent circulatoire.

Considérons, en effet, que ce levain chimique est surtout en usage dans les pays froids et brumeux, où la grande consommation de viandes et de boissons spiritueuses prédisposent les

(1) Il y a 42 ans, la France, à elle seule, en exportait déjà plus de 15 millions ; aujourd'hui cette quantité est largement dépassée.

humains à la diathèse urique et à ses conséquences. Or, un des moyens de combattre ce mal serait d'associer à ce genre de repas des fruits, et principalement des fruits charnus, parce que, de tous les organes des végétaux, ce sont les plus riches en sels de fruits ou sels alcalins à acides organiques.

Eh bien ! c'est précisément parce qu'il pare inconsciemment à ce manque de sels de fruits avec son sel de raisin neutralisé, avec son tartrate double de potasse et de soude, que la *baking* a acquis et gardera bien longtemps sa faveur populaire.

On comprend maintenant que, si, dans la poudre de bitartrate, il existe du tartrate de chaux, celui-ci restera inerte, et si, pour le déguiser, on ajoute du bisulfate de potasse, on commet une fraude *double*, parce qu'on trompe le chimiste essayeur d'abord et le consommateur ensuite.

Le chimiste sera trompé parce que, la poudre de bitartrate se vendant au degré, il est d'usage, pour l'analyser, d'en prendre 1gr., qu'on fait bouillir dans 100gr. d'eau environ et qu'on titre ensuite acidimétriquement à la simple liqueur. Or, nous avons vu plus haut qu'en pareille situation, le tartrate de chaux, devenant bitartrate potassique, échappe au chimiste non prévenu.

Le consommateur sera trompé, parce que ceci n'a plus lieu dans la pâte à pain ; parce que la réaction se passe entre bisulfate et bicarbonate de soude et que le sulfate de soude qui en résulte n'a plus la même action physiologique que le tartrate double de potasse et de soude.

Comment reconnaître ces fraudes. — Lorsqu'il s'agit de matières brutes simplement moulues, on les tamise, de manière à séparer le poussier des grumeaux, et l'on traite les deux séparément.

10 gr. environ de poussier sont agités à froid pendant 10 minutes avec de l'alcool à 50°. S'il y a du bisulfate de potasse, le filtratum présente une acidité exagérée. Il précipite abondamment avec le chlorure de baryum, même avec le chlorure de calcium, si la quantité est abondante.

Quant aux grumeaux, on les fait tomber de haut sur une feuille de papier bleu de tournesol mouillé et étendue sur une assiette ; au bout de quelques minutes, le bisulfate forme des taches rouge-pelure d'oignon, et l'on peut enlever ces grumeaux particuliers avec une pince et les caractériser individuellement.

La fraude de la poudre impalpable de raffiné est plus délicate à constater, et cependant sa répression est plus importante, parce que ce n'est guère que dans les pays de consommation qu'on la mélange au bicarbonate de soude, sans contrôle pour la vente prochaine.

Nous n'avons constaté cette fraude qu'une seule fois, il y a déjà assez longtemps, alors que le titre courant de ces poudres était de 90-92 de bitartrate, le reste étant du tartrate de chaux. Mais depuis que la présence de ce dernier est devenue rare et que les titres atteignent 95 et même 99-99,50 couverts, on ne se doute pas que ces degrés industriellement remarquables sont en partie atteints parfois, grâce à certaines impuretés entraînées elles-mêmes de la façon que nous allons indiquer.

Il y a déjà quelques années (1), nous avons indiqué aux raffineurs qu'au lieu d'extraire le tartre des matières pauvres à l'aide de grandes masses d'eau (2) et de cristallisations successives, ils y arriveraient plus économiquement à froid avec les agents chimiques. Si, leur disions-nous, votre matière n'est intéressante que par le bitartrate de potasse, lavez-la méthodiquement avec de l'eau sodique. De cette manière, le bitartrate de potasse, très peu soluble dans l'eau, sera transformé en tartrate neutre de potasse et de soude d'une très grande solubilité (100 se dissolvent dans 120 d'eau à 15°) et facile par conséquent à réunir dans très peu de liquide. Il vous suffira alors de saturer le sel alcalin ajouté à l'aide d'acide sulfurique, et tout le bitartrate se séparera aussitôt avec un degré de richesse incespéré.

Aux autres nous ajoutons : si votre matière est mixte, c'est-à-dire intéressante à la fois par son tartrate acide de potasse et son tartrate de chaux, renversez l'ordre des lavages : lavez-la méthodiquement avec de l'eau sulfurique. Cet acide dissoudra à la fois la potasse et l'acide tartrique des deux sels, de telle sorte que, si vous ajoutez à la solution assez de potasse pour satisfaire l'acide du tartrate de chaux, il n'y aura plus qu'à saturer l'acide sulfurique mis en œuvre pour récupérer encore et de premier jet un bitartrate de potasse de remarquable richesse.

C'est parce que cet appel a été entendu, aussi bien à l'étranger qu'en France, qu'on trouve aujourd'hui sur le marché les poudres à très haut titre en question. Or, il arrive communément que ces poudres retiennent des sulfates de potasse et de chaux plus ou moins bisulfatés, provenant, non d'une fraude, mais d'un lavage ou raffinage insuffisant.

Nous avons dit bisulfatés ; en voici la preuve : renouvelons ici

(1) *Dérivés tartriques du vin*, par le Dr P. Charles, 2^e édition 1903 et 4^e édition 1912. Editeurs : Bordeaux, Feret et fils, et Paris, Mulo, rue Haute-feuille.

(2) Il y a plus de 30 ans que les raffineurs me disaient : « Le plus grand service que vous pourriez rendre à notre industrie, ce serait de nous donner le moyen de réduire l'immense volume d'eau que nous employons tous les jours. »

l'essai indiqué plus haut avec l'alcool à 50°, et nous verrons qu'il y a de l'acide sulfurique entraîné, venant du bisulfate. Agitons parallèlement, avec de l'eau distillée froide, 10gr. de poudre du bitartrate à essayer et un même poids de poudre de bitartrate chimiquement pur, de façon à obtenir, de part et d'autre, 100 cc. de filtratum; nous constaterons à la liqueur, pour le produit pur, 0,544 de bitartrate dissous, tandis que, pour les autres, on aura 0,547-0,582-0,591-0,618, selon la proportion de bisulfate présent.

Au surplus, si, dans ces liquides, on ajoute du chlorure de baryum acidifié, on aura, dans ces derniers seuls, un précipité dont l'abondance croîtra comme la valeur des nombres ci-dessus.

Si, au lieu d'eau froide capable de dissoudre tous les bisulfates alcalins, on fait dissoudre la bouillie à l'aide d'acide chlorhydrique à froid, il se séparera lentement, par le repos, un dépôt très léger, formé presque entièrement par du sulfate de chaux. Si l'on porte à l'ébullition, tout ce sulfate se dissout; de telle sorte que, par le chlorure de baryum, on aura les sulfates totaux, tandis qu'avec l'eau froide le sulfate alcalin seul ou à peu près aura été entraîné.

TOLÉRANCE. — Il nous semble que, dans la circonstance, il n'y aurait pas d'inconvénients à accorder à ces poudres spéciales de bitartrate de potasse une tolérance en sulfates totaux égale à 0,75 p.100, dosés à l'état de sulfate neutre de potasse, mais dans lesquels le sulfate de chaux ne devrait figurer que pour un tiers au plus, soit 0,25 p. 100.

C'est à ce dernier surtout que les dissolutions de poudres sulfatées en question doivent leur louche tenace. Si nous sommes plus sévère à son égard, c'est parce qu'il subsistera tout le temps en nature et que, dans ces conditions, il serait susceptible de se combiner aux albuminoïdes (gluten de la farine) pour les insolubiliser et les rendre indigestes. On pourrait objecter sans doute, qu'étant à côté du bicarbonate, il sera à son tour décomposé par lui; mais tel n'est pas notre avis, parce que d'abord la décomposition serait fort lente et surtout parce qu'il serait primé sur ce point par le bitartrate potassique toujours en léger excès.

Dosage volumétrique de l'acide sulfureux dans les vins,

PAR M. L. FERRÉ,

Chimiste à la station œnologique de Bourgogne, à Beaune.

De toutes les méthodes de dosage de l'acide sulfureux qui ont été préconisées, seules les méthodes pondérales sont à l'abri de

toute critique; mais elles ont l'inconvénient d'être assez longues. Il faut, en effet, transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique au moyen d'un oxydant, qui est généralement l'iode, précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, puis filtrer, calciner et peser.

Toutes ces opérations deviennent difficilement réalisables lorsqu'il s'agit de déterminer, dans un temps très court, l'acide sulfureux d'un grand nombre de vins, comme cela se produit dans les laboratoires chargés d'un service d'analyses pour le public.

Quant aux méthodes volumétriques (Ripper, Wartha), on trouve toujours une quantité d'acide sulfureux supérieure à celle existant réellement dans le vin, et cette différence peut atteindre, suivant la nature des vins, 20 et 40 milligr. par litre.

Ces écarts sont considérables dans le cas des législations limitant à 20 milligr. la dose d'acide sulfureux libre pouvant exister dans les vins. Ces différences tiennent à deux causes principales, qui, suivant les méthodes, agissent séparément ou viennent ajouter leurs erreurs. C'est d'abord l'entraînement d'une quantité d'iode lorsqu'on distille dans un courant d'acide carbonique, quantité qui, dans la suite, est comptée comme ayant oxydé l'acide sulfureux. Dans des essais que nous avons effectués avec une liqueur d'iode N/10 à la température de 11°, la quantité d'iode entraîné, par barbottage de 8 litres d'acide carbonique en trois quarts d'heure, a été de 12 milligr., et, à la température de 20°, dans les mêmes conditions, la perte d'iode par entraînement a été de 28 milligr., ce qui représente, dans les conditions d'un dosage volumétrique, en dosant l'iode restant et en opérant sur 100cc. de vin, 30 milligr. d'acide sulfureux par litre dans le premier cas et 70 milligr. dans le deuxième. Comme autre cause d'erreur déjà signalée par M. Mathieu (1), il y a aussi l'action qu'exercent certains produits du vin sur l'iode en l'absorbant également. On peut encore ajouter une indécision du virage terminal, due d'abord à une grande quantité de liquide et à la teinte violacée très fugace que prend l'empois d'amidon en présence de certaines matières tanniques du vin ou même d'autres corps existant dans le distillatum.

Il nous a paru intéressant de chercher à perfectionner les méthodes volumétriques, de manière à éviter toutes ces causes d'erreurs.

Principes. — Dans le mode opératoire que nous employons, l'acide sulfureux est entraîné à chaud, au moyen d'un courant d'acide carbonique, dans une liqueur d'iode à litre connu et

(1) L. MATHIEU, *Rapport sur la limitation des doses d'acide sulfureux.*

transformé en acide sulfurique. Afin de ne recevoir dans l'iode que l'acide carbonique et l'acide sulfureux, le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant, dans lequel tous les autres produits volatils du vin viennent se condenser et retombent dans le ballon. L'acide carbonique, après avoir barbotté dans l'iode où il se débarrasse de l'acide sulfureux, passe à nouveau dans une solution d'hyposulfite de soude à titre connu, à laquelle il cède l'iode qu'il aurait pu entraîner. A la fin de l'opération, on dose l'iode restant. La différence avec celle qui a été mise au début donne celle qui a été absorbée par l'acide sulfureux.

Dans ce mode opératoire, toutes les causes d'erreurs que nous avons signalées plus haut à propos des méthodes volumétriques sont évitées :

1^o On opère le titrage sur un petit volume (30 à 40 cc.) ;

2^o Il n'y a pas de perte d'iode par entraînement, puisque l'acide carbonique traverse une solution d'hyposulfite ;

3^o Tous les produits volatils du vin sont éliminés par réfrigération et ne viennent pas influencer le dosage.

Liqueurs titrées nécessaires. — 1^o Une solution d'iode renfermant 3gr.968 d'iode par litre ; 1cc. de cette solution correspond à 1 milligr. de SO².

2^o Une solution d'hyposulfite de soude renfermant 7gr.740 d'hyposulfite par litre ; 1cc. de cette solution correspond à 1 milligr. de SO². Comme il est difficile d'avoir l'hyposulfite de soude sec, il est nécessaire, bien qu'on ait pesé exactement les 7gr.740, de vérifier le titre soit au moyen d'une liqueur d'acide sulfurique titrée, soit au moyen de la liqueur d'iode, et de la ramener au même titre que cette dernière, ce qui simplifie les calculs dans la suite.

MODE OPÉRATOIRE. — I. *Dosage de l'acide sulfureux total.* — On commence par introduire 40cc. de la liqueur titrée d'iode dans un tube barboteur de Strauss et Wurtz, puis 5cc. de la solution d'hyposulfite dans un second tube identique au premier ; on réunit ces deux tubes en supprimant autant que possible les surfaces en caoutchouc, celui-ci étant attaqué par l'iode ; on introduit dans le ballon 100cc. de vin acidulé par 2cc. d'acide phosphorique sirupeux, puis on fait passer un léger courant d'acide carbonique ; au bout de quelques minutes, lorsque l'air de l'appareil est chassé, on porte le liquide à une légère ébullition pendant une demi-heure, tout en continuant à faire passer le courant de CO².

Au bout de ce temps, tout l'acide sulfureux a été entraîné par l'acide carbonique ; il ne reste plus qu'à titrer l'iode restant ; la

liqueur d'iode est recueillie dans un bécber ; on y ajoute les 5cc. d'hyposulfite du second tube, puis on verse de l'hyposulfite jusqu'à disparition de la teinte jaune du liquide due à l'iode en excès. L'amidon soluble préparé comme l'a indiqué M. Mathieu (1) peut être pris comme indicateur.

Soit n le nombre de cc. d'hyposulfite qu'il a fallu ajouter ; le nombre total de cc. d'hyposulfite est $n + 5$; on avait mis 40 cc. d'iode ; la quantité d'acide sulfureux total par litre, exprimé en milligr., est donc $10 [40 - (n + 5)]$.

II. *Dosage de l'acide sulfureux combiné.* — La dose d'acide sulfureux combiné est très intéressante à connaître, en raison de la différence considérable qui existe entre son action nocive et celle de l'acide sulfureux libre. Pour l'évaluer, nous n'avons fait que rendre volumétrique la méthode proposée par MM. Mathieu et Billon.

Les solutions nécessaires sont : une solution d'iode, qui peut être la même que celle employée pour le titrage.

Une solution d'arséniate de soude, obtenue de la façon suivante : on dissout à chaud, dans 500 à 600 cc. d'eau, 1gr. environ d'acide arsénieux pur avec 3gr. de carbonate de soude cristallisé pur, et l'on amène cette liqueur au volume convenable pour qu'elle corresponde volume à volume avec la solution d'iode.

Afin de doser l'acide sulfureux combiné, après avoir mis les liqueurs titrées, comme dans le cas du dosage de l'acide sulfureux total, on introduit 100cc. de vin dans le ballon ; on ajoute n cc. d'iode, n représentant le nombre de cc. nécessaire pour oxyder la totalité de l'acide sulfureux d'après le dosage précédent.

Dans ces conditions, on est certain d'oxyder tout l'acide sulfureux en supposant qu'il soit entièrement à l'état libre ; on ajoute ensuite le même nombre de cc. d'arséniate de soude pour détruire tout l'iode ajouté dans le cas où il n'y aurait pas d'acide sulfureux libre, puis on continue le dosage comme dans le cas de l'acide sulfureux total :

$$\text{SO}^2 \text{ combiné} = 10 [40 - (n + 5)]$$

III. *Dosage de l'acide sulfureux libre.* — On obtient l'acide sulfureux libre par différence.

Vérification du mode opératoire. — Pour vérifier ce mode opératoire, nous nous sommes assuré : 1^o qu'une demi-heure était suffisante pour enlever la totalité de l'acide sulfureux des vins en renfermant jusqu'à 0gr.500 par litre ; 2^o que, pendant la

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 51.

durée de l'opération, il ne pouvait y avoir de perte d'iode par entraînement.

Nous avons vérifié l'exactitude de la méthode en l'appliquant au dosage de l'acide sulfureux dans divers liquides : solutions synthétiques à doses connues, vins naturels exempts d'acide sulfureux et dans lesquels nous en ajoutons des quantités connues. Nous l'avons enfin comparée avec la méthode Haas pour l'acide sulfureux total, et avec celle de MM. Mathieu et Billon, pour le dosage de l'acide sulfureux combiné. Nous n'avons jamais obtenu de différences dépassant 5 milligr. par litre, tantôt en plus, tantôt en moins.

*Comparaison des méthodes Ripper, Haas et Mathieu-Billon
avec la nouvelle méthode*

(Doses exprimées en milligr. par litre)

Echantillons	Méthode RIPPER			Méthode MATHIEU BILLON		Mé- thode HAAS	Nouveau mode opératoire		
	SO ₂ libre	SO ₂ com- biné	SO ₂ total	SO ₂ libre	SO ₂ com- biné	SO ₂ total	SO ₂ libre	SO ₂ com- biné	SO ₂ total
Solutions de SO ₂ dans H ₂ O bouillante	»	»	92	»	»	91	»	»	92
—	»	»	278	»	»	279	»	»	278
—	»	»	348	»	»	347	»	»	348
Vin ne renfer- (88 milligr. de SO ₂ mant pas de SO ₂ + 182 milligr. de SO ₂	»	»	95	»	»	85	»	»	89
Vin blanc de Bourgogne 1906.	12	88	100	0	88	88	0	90	90
—	30	35	65	27	30	57	28	30	58
—	40	128	138	0	128	128	0	130	130
Vin blanc de Champagne.	traces	18	18	0	16	16	0	17	17
—	traces	16	16	0	14	14	0	14	14
Vin rouge de Bourgogne.	»	»	»	16	42	58	18	44	62
Cidre	26	16	42	18	20	38	19	21	40
Bière	»	»	65	»	»	61	»	»	63

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai rapide de l'iode de potassium. — M. BOUYIER (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-décembre 1914). — D'après le Codex, 0 gr.20 d'iode de potassium pur et sec, en solution aqueuse, précipitent complètement 0 gr.205 de nitrate d'argent (ce qui correspond à 12 cc. de solution N/10 de ce sel) et fournissent 0 gr.283 d'iode d'argent insoluble dans l'acide nitrique et presque insoluble dans l'ammoniaque. Le Codex indique 0 gr.277 comme étant la quantité minima d'iode d'argent que doivent donner 0 gr.20 d'iode de potassium.

Pour s'assurer qu'un iodure de potassium répond aux conditions du Codex, c'est à-dire que 0 gr.20 fournissent 0 gr.277 d'iodure d'argent, il y a lieu de ne prendre que 11 cc.75 de solution N/10 de nitrate d'argent, dans laquelle on verse 10 cc. de solution à 2 p.100 de l'iodure à essayer ; on agite ; on filtre ; on répartit le filtratum en deux tubes ; dans l'un de ces tubes, on ajoute une goutte de solution de nitrate d'argent ; si cette goutte détermine la formation d'un précipité, c'est que l'iodure essayé est capable de fournir un précipité d'iodure d'argent supérieur à 0 gr. 277 et que, par conséquent, il est conforme au Codex.

Dans l'autre tube, on verse de la solution d'iodure de potassium ; s'il se forme un précipité, c'est que l'iodure essayé est en quantité insuffisante pour décomposer intégralement la solution de nitrate d'argent ; il ne répond donc pas aux conditions de Codex.

Si ni l'une ni l'autre des solutions ajoutées ne donne de précipité, on en conclut que l'iodure essayé donne un précipité qui est exactement de 0 gr.277 et que, par conséquent, il se trouve juste à la limite de tolérance indiquée par le Codex.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'or dans les sous-produits contenant du platine, de l'Iridium, etc. — M. H. R. JOLLY (*Journ. Chem. Metal. and Min. Soc. South-Africa.*, 1914, p. 51, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1091). — Le bouton obtenu par coupellation est chauffé avec l'eau régale diluée (1 : 1) jusqu'à dissolution totale de l'or ; la solution est filtrée, neutralisée par la soude caustique, chauffée, traitée par 5 à 8 cc. de solution de cyanure de potassium chaude ; au bout de 10 minutes, on ajoute 30 cc. de solution de sulfite de sodium à 20 p.100 ; on chauffe pendant 10 à 15 minutes, et l'on dilue à 300 cc. environ.

Les solutions suivantes sont alors ajoutées *dans l'ordre indiqué* ci-dessous, en agitant constamment.

8 à 10 gouttes de ferrocyanure de potassium à 10 p.100 ; 30 cc. de solution de sulfate de cuivre à 20 p.100 ; 30 cc. de SO_4H^2 dilué à 20 p.100 et 10 cc. de solution de sulfite de sodium.

Après repos, on filtre ; on traite le précipité par fusion au creuset à la manière ordinaire, le bouton obtenu étant soumis au départ. Dans cinq expériences, dans lesquelles de 5 à 17 milligr. d'or d'épreuve furent dissous dans l'eau régale, 99,8 à 100 p.100 furent retrouvés par ce procédé.

P. T.

Dosage volumétrique du titane par le perchlorure

de fer. — MM. T. R. BALL et G. Mc P. SMITH (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1036). — La solution fortement acide est introduite avec un grand excès de zinc, dans un entonnoir à séparation de 250 cc ; la tige de ce dernier et un tube qui y est joint contiennent un filtre de laine de verre et d'amiante et ont été remplis au préalable avec de l'eau fraîchement bouillie. L'air est déplacé par l'acide carbonique, et l'ouverture de l'entonnoir est munie d'une valve « Contat-Göckel », puis on laisse la réduction se produire durant environ deux heures.

La valve est alors enlevée ; la solution est filtrée à travers la laine de verre dans un vase à vide (préalablement rempli de gaz carbonique) ; l'entonnoir est lavé à l'eau bouillie, sans admission d'air dans le tube de l'entonnoir ; le liquide filtré et les eaux de lavage (contenant le titane à l'état de sel titanéux) sont rapidement titrés avec une solution de perchlorure de fer, en employant le sulfocyanure de potassium comme indicateur. L'étain, le chrome, le vanadium, le tungstène et le molybdène altèrent l'exactitude de ce dosage.

P. T.

Détermination du cadmium dans le zinc. — M. W.

COOPER (*Chemical News*, 1914, p. 250). — Les échantillons de zinc commercial sont ordinairement essayés pour y rechercher le fer, le plomb, le cuivre, l'étain, l'arsenic et le cadmium.

Pour ce dernier élément, la méthode suivante donne de bons résultats.

On introduit 5 gr. de l'échantillon, dans un vase conique de 200 cc., avec 150 cc. d'eau et 7 cc. de SO^4H^2 ; puis on laisse la dissolution s'effectuer à froid. Pour quelques échantillons, parfois plus difficiles à attaquer, on met une feuille de platine en contact avec le zinc.

Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on décante dans un vase conique de 300 cc., et le résidu noir contenant le cuivre et le plomb est lavé trois fois successives à l'aide de 20 cc. d'eau froide ; on ajoute 20 cc. de SO^4H^2 dilué (1 : 3) ; on étend à 250 cc., puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant 20 minutes ; on laisse reposer à froid pendant une heure ou deux ; on filtre et on lave trois fois à l'eau froide le précipité de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium ; on redissout le précipité à l'aide d'un mélange de 5 cc. d'HCl et de 15 cc. d'eau bromée, chauffé au préalable et versé sur le filtre ; on ajoute à la solution 5 cc. de SO^4H^2 (1 : 3), et l'on évapore jusqu'à production de fumées blanches ; on dilue à 50 cc. ; on laisse refroidir, et l'on sépare les traces de sulfate de plomb ; après repos d'une heure à froid, le filtre est lavé trois fois à l'eau froide ; on ajoute à la solution 20 cc. de SO^4H^2 (1 : 3) ; on dilue à 200 cc., et l'on fait passer l'hydrogène sulfuré pendant 20 minutes ; le précipité est

filtré, lavé et redissous comme précédemment, puis la solution est évaporée de nouveau jusqu'à production de fumées blanches avec 5 cc. de SO^2H^2 (1 : 3); on reprécipite par l'hydrogène sulfuré; on filtre sur un papier-filtre lavé au préalable avec 200 cc. d'eau contenant 25 cc. de SO^2H^2 (1 : 3), puis à l'eau, jusqu'à élimination de l'acide; le précipité de sulfure de cadmium est séché à 100° et pesé.

P. T.

Dosage des sulfures cuivreux et cuivrique mélangés. — M. E. POSNJAK (*Jour. of Amer. chem. Society*, 1914, p. 2475). — La méthode est basée sur le fait que le sulfure cuivreux réagit avec les sels d'argent avec production de quantités équivalentes d'argent métallique et de sulfure d'argent, alors que, dans les mêmes conditions, le sulfure cuivrique ne donne naissance qu'à du sulfure d'argent.

L'argent métallique dans le mélange est déterminé à l'aide d'une solution de nitrate ferrique et dosé ultérieurement sous forme de chlorure.

L'échantillon est tamisé (tamis 200 mailles au pouce linéaire); 0 gr. 4 à 0 gr. 5 sont traités par 50 cc. d'une solution de nitrate d'argent à 5 p.100. La réaction, rapide d'abord, même à froid, n'est quantitative qu'en chauffant au bain-marie pendant 3 heures et agitant fréquemment; le précipité, lavé par décantation jusqu'à ce que le filtratum ne donne aucun précipité par HCl, est épuisé deux ou trois fois à environ 70° par 40 à 50 cc. d'une solution à 6 p.100 de nitrate ferrique anhydre; l'extrait est filtré chaque fois sur un entonnoir à filtration chaude, et le résidu est finalement lavé à l'eau chaude; on ajoute au filtratum AzO^3H jusqu'à décoloration, et l'argent est alors précipité sous forme de chlorure, lequel est filtré et pesé. $2 \text{Ag} = \text{Cu}^2\text{S}$.

Le sulfure d'argent résiduel est grillé, dissous dans AzO^3H , et l'argent est précipité à l'état de chlorure. Si l'échantillon original contient du sulfure cuivreux, mais pas de sulfure cuivrique, le poids du chlorure d'argent de la deuxième expérience est égal à celui de la première, dans les limites d'erreur d'expérience (environ 1.5 p.100). Au contraire, si le second précipité est supérieur au premier, on calcule le sulfure cuivrique dans l'échantillon par la différence constatée entre les poids de chlorure d'argent des deux expériences $2 \text{Ag} = \text{CuS}$.

P. T.

Dosage du potassium. — M. F. MARSHALL (*Abstracts*, 1914, p. 490). — L'auteur propose de doser le potassium à l'état de tartrate acide. Les métaux alcalins doivent être à l'état de chlorure; s'ils sont dans un état différent, on les transforme en sulfates, puis en chlorures à l'aide du chlorure de baryum. Il faut avoir soin d'éliminer l'acide phosphorique et la silice

La technique de la méthode consiste à prendre une solution

contenant environ 0 gr.05 de potasse; on évapore à siccité cette solution; on dissout le résidu dans l'eau à froid, et l'on précipite par une solution alcoolique d'acide tartrique à 2 p.100, solution qu'on conserve sur des cristaux de tartrate acide de potassium. Après la précipitation, on ajoute de l'alcool à 96° saturé de tartrate acide de potassium, et l'on fait bouillir au bain-marie pendant 10 minutes; on laisse déposer le précipité pendant 24 heures; on le recueille sur un creuset de Gooch; on le lave d'abord avec de l'alcool saturé de tartrate acide, puis avec de l'alcool à 96°; on le sèche à 80°, et on le pèse.

Par cette méthode, le précipité potassique est exempt de sodium.

Analyses d'antimoine. — M. W. A. COWAN (*Chem. Trade Journal*, 1913, p. 2). — L'auteur donne les analyses de diverses marques commerciales d'antimoine : Cookson [C]; Hallett [H]; Japonaise [M. C]; Chinoise [2 cercles entrelacés]. Chaque échantillon fut analysé par deux chimistes indépendants, A et D.

	Marques							
	Cookson		Hallett		Japonais		Chinois	
	A	D	A	D	A	D	A	D
Plomb	0,041	0,102	0,669	0,718	0,443	0,424	0,018	0,029
Etain	0,035	traces	0,475	0,475	0,012	0,012	0,035	0,000
Arsenic	traces	0,092	traces	0,210	0,008	0,095	0,017	0,090
Bismuth	—	0,000	—	0,000	—	0,000	—	0,000
Cuivre	0,040	0,046	0,038	0,046	0,034	0,043	0,008	0,012
Cadmium	—	0,000	—	0,000	—	0,009	—	0,000
Fer	0,010	0,004	0,014	0,007	0,015	0,007	0,007	0,004
Zinc	traces	0,034	traces	0,023	traces	0,023	traces	0,027
Nickel cobalt.	—	0,028	—	0,000	—	0,000	—	traces
Soufre	—	0,086	—	0,128	—	0,201	—	0,078
Antimoine. (par dilfer).	—	99,608	—	98,856	—	99,195	—	99,760

P. T.

Analyses de couleurs blanches (*Rep. of Committee of amer. Soc. for testing. Mat.*, 1914, p. 44, d'après *Journ of Society of chem. Industry*).

Dosage du fer dans les couleurs à base de plomb. — L'échantillon est dissous dans AzO^3H (1 : 1); la solution est diluée; le plomb est précipité par SO^2H^2 , et le fer est déterminé colorimétriquement dans le filtratum par la méthode au sulfocyanure.

Ceruse. — Le plomb total est déterminé en dissolvant 1 gr. de l'échantillon dans AzO^3H (1 : 1), faisant bouillir, diluant à 120 cc. avec de l'eau chaude, filtrant et ajoutant au filtratum 20 cc. de

SO_4H^2 (1 : 1); après évaporation jusqu'à fumées blanches, on dilue avec 150 cc. d'eau et 150 cc. d'alcool; on laisse reposer pendant 2 heures; on filtre, et le sulfate de plomb, lavé avec l'alcool à 95°, est séché pendant une heure à 110°, puis pesé.

Le plomb peut aussi être précipité et dosé à l'état de chromate.

En l'absence d'acide acétique ou d'autres matières organiques, 1 gr. de la couleur peut être chauffé dans un courant d'air sec (exempt d'acide carbonique); l'eau et l'acide carbonique sont absorbés, et le résidu d'oxyde de plomb est pesé.

L'acide carbonique est calculé en carbonate de plomb PbCO_3 , et l'eau en hydrate Pb(OH)^2 .

Pour le dosage de l'acide acétique, on recommande la méthode de Thompson.

Plomb métallique. — Est déterminé en faisant bouillir 50 gr. avec 60 cc. d'acide acétique à 40 p.100, diluant la solution, décantant le liquide limpide et faisant bouillir le résidu avec 100 cc. d'un mélange de 360 cc. d' AzH^3 , 1.080 cc. d'eau et 2.160 cc. d'acide acétique à 80 p.100.

Cette solution est diluée et décantée, et le résidu de plomb métallique est séché et pesé.

2° *Sulfate basique de plomb : humidité.* — L'humidité est déterminée en chauffant 2 gr. de la couleur pendant 2 heures à 105°. Pour les sulfates solubles totaux, 1 gr. est chauffé pendant 5 minutes au bain-marie avec 10 cc. d'eau, 10 cc. d' HCl concentré saturé de brome et 5 gr. de chlorure d'ammonium. Le liquide est dilué à 400 cc., porté à l'ébullition pendant 5 minutes et filtré; le plomb est enlevé du filtratum par deux précipitations au carbonate de sodium, et les sulfates sont précipités par le chlorure de baryum.

Sulfate de zinc soluble. — On le détermine en faisant bouillir 2 gr. avec 150 cc. d'eau et 50 cc. d'alcool pendant 30 minutes, lavant le résidu à l'alcool dilué (1 : 3) et précipitant le sulfate du filtratum.

Plomb et zinc total (en présence de la chaux et de la magnésie). — Le plomb est précipité sous forme de sulfure et pesé sous forme de sulfate.

Le filtratum est porté à l'ébullition; le fer est peroxydé par le brome; le fer et l'alumine sont précipités par AzH^3 ; le manganèse, s'il est présent, est précipité par l'eau bromée et AzH^3 et pesé comme Mn^3O^4 .

Les filtratums, réunis, sont acidifiés par l'acide azotique; on fait bouillir; on sature par l'hydrogène sulfuré; on traite par 5 gr. de chlorure d'ammonium, et on laisse reposer pendant 5 heures. Le sulfure de zinc est dissous dans HCl et déterminé sous forme de phosphate. Le calcium et le magnésium sont dosés dans le filtratum.

Acide sulfureux. — 2 gr. sont mis à digérer pendant 10 à 15 minutes avec 100 cc. d'eau récemment bouillie et 5 cc. d'HCl. Un excès de solution N/100 d'iode est ajouté, et l'excès est titré par l'hyposulfite de sodium.

3° *Blanc de zinc.* — La perte à la calcination est obtenue en chauffant 1 gr. pendant 15 minutes sur la flamme d'un Bunsen. Les autres éléments sont dosés comme précédemment.

4° *Lithopone.* — Est analysé par les méthodes de Drawe ou de Coppalle.

5° *Couleurs à la chaux.* — L'humidité et la perte à la calcination sont déterminés comme ci-dessus.

Le calcium est précipité sous forme d'oxalate, et le magnésium est dosé dans le filtratum.

Alcalinité. — On fait bouillir 2 gr. pendant 5 minutes avec 100 cc. d'eau, et l'on titre avec un acide N/10 en employant la phénolphaléine comme indicateur.

6° *Plâtre.* — L'eau combinée et l'humidité sont dosées en chauffant 1 gr. pendant 15 minutes sur une plaque d'amiante, dans un creuset de porcelaine couvert, puis 10 minutes au rouge sombre sur un Bunsen, et finalement 30 à 40 minutes à une température inférieure jusqu'à poids constant.

Les autres éléments sont dosés comme de coutume.

7° *Couleurs de baryte.* — Les dosages comprennent l'humidité, la perte à la calcination, les matières insolubles, l'alumine, le peroxyde de fer, les sulfates solubles, le carbonate de baryum, les produits solubles dans l'eau.

Pigments à base de silice. — La matière insoluble est déterminée par ébullition de 2 gr. pendant 30 minutes avec 50 cc. d'HCl (1 : 1); on dilue avec 50 cc. d'eau, et l'on filtre. Elle devra atteindre au moins 95 p. 100.

La silice est déterminée en traitant le résidu calciné par SO_4H^2 et l'acide fluorhydrique.

L'alumine, le fer, la chaux et la magnésie sont dosés dans le filtratum et dans le résidu.

Argile et amiante. — Les essais qualitatifs sont ordinairement suffisants.

Pour une analyse complète, 1 gr. est fondu avec 10 cc. de carbonate de sodium (30 minutes à 1 heure); la masse est traitée par l'eau chaude, acidifiée par HCl; la silice, le baryum, l'aluminium, le fer, le calcium, le magnésium, l'acide carbonique et les sulfates solubles sont déterminées par les méthodes ordinaires.

P. T.

Dosage du soufre dans le caoutchouc. — M. R. GAUNT (*The Analyst*, 1915, p. 9). — De nombreux essais ont été faits pour substituer à la méthode de Carius un procédé de dosage plus rapide.

La meilleure méthode connue est celle de Henriques, dans laquelle le caoutchouc est oxydé par AzO^3H , l'oxydation étant complétée par une fusion finale avec un nitrate alcalin. Plusieurs modifications ont été proposées pour éviter la fusion.

Rothe a suggéré l'oxydation en chauffant le caoutchouc avec un mélange de nitrate de magnésium et d' AzO^3H .

Hinrichsen oxyde par AzO^3H et le courant électrique.

Selon Stevens, une perte en soufre a lieu pendant l'oxydation par AzO^3H , et cette perte est due à la formation de substances volatiles contenant du soufre.

Le dosage du soufre par calcination dans un courant d'oxygène et absorption de l'acide sulfureux ne paraît pas avoir été appliqué au cas du caoutchouc.

Cette méthode fut proposée par Dennstedt, qui brûlait la substance dans un appareil spécial et absorbait l'acide sulfureux formé au moyen de peroxyde de plomb contenu dans une nacelle placée dans le tube à combustion. En ce qui concerne le caoutchouc, la difficulté résidait dans la formation de produits volatils qui échappent à la combustion et forment un mélange explosif avec l'oxygène.

Cette difficulté est facilement surmontée en opérant de la manière suivante :

Le caoutchouc (0 gr.2 à 0 gr.3) est introduit dans un petit tube en verre dur, qui est fermé à l'une de ses extrémités et qu'on place au centre du tube à combustion (30 à 35 centimètres de longueur) étiré à une extrémité, laquelle est reliée à une série de deux petits vases de condensation, dans chacun desquels on introduit 20 cc. d'eau oxygénée. Dans la partie étranglée du tube à combustion est placé un petit tampon d'amianté platiné; on introduit dans le tube à combustion de l'oxygène desséché, et l'on chauffe avec un bec Bunsen la partie du tube qui se trouve immédiatement après l'ouverture du petit tube contenant le caoutchouc. Ce dernier est lui-même chauffé doucement à l'aide d'un autre brûleur jusqu'à fusion et commencement de décomposition. Le gaz dégagé s'enflamme à l'extrémité du petit tube, sans produire de fumée, si l'opération est bien conduite. Cette flamme est maintenue en chauffant doucement le caoutchouc; l'incinération est terminée en général en une demi-heure. La masse résiduelle est alors fortement chauffée.

Le peu de carbone qui a pu se déposer à l'intérieur du tube ou sur l'amianté est brûlé à l'aide du Bunsen.

L'acide sulfureux absorbé dans l'eau oxygénée se transforme en acide sulfurique, qui peut être dosé volumétriquement ou gravimétriquement par les méthodes ordinaires.

L'eau oxygénée doit être essayée pour SO^4H^2 . Dans le cas de caoutchouc contenant beaucoup de substances minérales, il est bon de doser les sulfates dans le résidu calciné. Voici quelques

résultats obtenus ainsi, comparativement avec la méthode classique de Carius :

	Methode Carius	Méthode H ² O ²
Cacoutchouc pur (sans charge).....	9.8	9.7-9.9
Caoutchouc pur (3/4 p. 100 de charge)..	9.4	9.4
Vulcanite.....	46.2	46.4-45.6

P. T.

Analyse chimique des épices. — CH. ARRAGON (*Journal suisse de pharmacie* du 13 avril 1915). — L'examen microscopique des épices donne d'excellentes indications, mais l'analyse chimique peut être fort utile pour la recherche des falsifications; les procédés usités jusqu'ici étant imparfaits, l'auteur propose certaines méthodes susceptibles de donner de bons résultats.

Dosage de l'eau. — En ce qui concerne le dosage de l'eau, le procédé consistant à dessécher le produit est défectueux, parce que la dessiccation fait disparaître l'huile volatile en même temps que l'eau. M. Arragon propose une méthode consistant à distiller l'épice avec un liquide ayant un point d'ébullition plus élevé que celui de l'eau, l'essence de térébenthine, par exemple, qui bout à 140°-160°. Il se sert d'un appareil qui se compose d'un ballon de 150 cc. environ, dans lequel on introduit 20 gr. de substance avec 60 cc. d'essence de térébenthine; le ballon est relié, par un tube courbé à angle aigu, au tube d'un réfrigérant de faible diamètre (6 millim.); on distille rapidement (10 à 12 minutes); le distillatum est recueilli dans un récipient cylindrique terminé inférieurement par une partie cylindrique de plus faible diamètre et d'une contenance de 2 cc. depuis le fond jusqu'au col; ce tube est divisé en vingtièmes de cc. Le récipient, qui est d'une contenance de 50 cc., est construit de manière à entrer dans une centrifugeuse Gerber.

La distillation achevée, on bouche l'appareil; on centrifuge pendant 15 minutes; on place le tube dans un bain à 15°, puis on lit le volume d'eau.

L'auteur a comparé les résultats obtenus par ce procédé avec ceux que donne la méthode par dessiccation et en opérant sur une substance ne contenant pas d'essence, comme le cacao, la farine, la chicorée.

Dosage de l'essence et de la matière grasse. — On prend 10 gr. de substance pulvérisée, qu'on dessèche en la maintenant pendant 6 heures dans un exsiccateur à acide sulfurique; on traite la substance desséchée par l'éther séché sur le chlorure de calcium; on distille l'éther très lentement (1 goutte par seconde); lorsque le résidu est en consistance sirupeuse, on chauffe au bain-marie, et l'on chasse ce qui reste d'éther par insufflation

d'air; le résidu, qui représente l'huile volatile et la matière grasse, est pesé; on distille à la vapeur d'eau pour entraîner l'essence; le nouveau résidu est constitué par la matière grasse; on le pèse, et la différence entre ce poids et le poids du résidu obtenu avant la distillation représente le poids de l'essence.

Dosage de l'amidon. — On prend, dans un ballon de 250 cc. environ, 2 gr. de substance, 150 cc. d'eau, 15 cc. d'HCl (D=1.125), et l'on fait bouillir pendant une heure et demie au réfrigérant à reflux; après refroidissement, on neutralise avec la soude au dixième; on ajoute 5 cc. de sous-acétate de plomb; on transvase dans un ballon de 250 cc.; on complète 250 cc.; on agite et l'on filtre; on prélève 25 cc. de filtratum, auquel on ajoute 60 cc. de liqueur cupropotassique et 60 cc. d'eau; on fait bouillir et l'on procède ensuite comme à l'ordinaire; le pourcentage de dextrose, multiplié par le facteur 0,90, donne la teneur en matières réductrices calculées en amidon.

Epices	Eau	Cen- dres	Matière grasse	Huiles essen- tielles	Protéine	Cellu- lose	Substan- ces ré- ductrices
pour 100 de substance sèche							
Poivre blanc Muntok	10,6	0,96	8,41	2,19	14,0	6,36	64,2
id.	11,4	0,94	8,42	3,58	15,0	5,81	65,7
Poivre blanc Singapore.	10,7	1,50	8,85	2,13	13,0	5,54	66,7
Poivre noir Batavia.	10,9	5,12	10,53	2,67	14,4	11,7	46,1
id. Java	10,2	4,64	8,90	2,78	14,2	13,0	48,6
id. Telischery.	9,5	4,72	8,05	2,47	12,8	15,0	52,8
Poivre long	7,5	5,08	7,4	3,0	12,6	7,7	51,6
Piment Jamaïque	11,3	4,43	6,3	4,84	6,9	23,00	22,5
Cannelle Ceylan	11,4	3,95	1,3	2,74	3,7	38,5	21,4
id.	9,3	4,65	0,9	3,1	4,7	33,6	21,7
id.	8,2	4,30	0,6	2,9	3,7	34,9	25,1
Cannelle Chine	11,0	2,13	1,4	2,9	3,8	28,0	37,7
id.	10,5	3,08	1,6	2,9	3,4	28,9	35,2
Muscades Banda.	5,8	2,69	40,2	6,25	7,8	5,66	33,0
id.	5,6	2,88	39,9	7,32	7,5	6,61	31,2
id.	3,75	2,49	39,7	9,34	7,1	6,87	29,3
id.	3,0	2,69	37,0	6,78	7,1	4,72	31,9
Muscades Java	7,7	2,26	40,1	7,45	7,7	6,28	39,2
Macis Banda	11,5	2,10	26,0	12,0	6,8	4,29	40,9
id.	5,5	1,93	23,7	13,75	6,9	3,30	40,3
Girolle Zanzibar	8,5	6,35	8,4	22,1	5,9	14,4	16,2
id.	7,2	6,17	8,0	19,3	5,6	15,6	16,1
Anis Espagne.	9,2	6,93	25,5	7,7	20,2	19,2	24,6
Cumin Hollandais	10,5	7,27	22,9	2,3	22,6	13,4	20,4
Coriandre	9,2	7,01	20,6	2,2	14,2	24,7	21,2
Laurier, feuille	4,0	4,29	7,7	4,3	7,0	26,6	22,5
Cardamone Ceylan	7,8	11,64	2,1	3,3	14,2	18,7	39,7
id Malabar	9,3	4,60	1,8	6,3	11,7	13,2	58,3
Gingembre Japon	5,5	5,42	4,8	1,8	6,3	5,0	67,1
id. Bengal	7,3	7,57	3,8	2,9	7,7	8,2	63,0
Anis étoilé	3,3	3,14	4,9	8,9	4,8	29,1	13,3
Anis Japon (<i>Illicium religiosum</i>)	4,4	3,31	4,4	2,6	5,8	32,1	13,0
Galanga	6,7	3,74	5,6	1,7	2,3	21,4	42,4

Dosage de la cellulose. — On pratique ce dosage d'après la méthode de Kœnig, adoptée par le manuel suisse des denrées alimentaires.

M. Arragon a dressé le tableau ci-dessus, dans lequel sont consignés les résultats des analyses qu'il a faites pour une série d'épices.

Si l'on compare les chiffres du tableau précédent, on constate que, pour les épices coloniales, ils ne diffèrent que dans de faibles proportions : il existe des différences plus sensibles pour les épices cultivées en Europe, celles produites par des plantes de la famille des Ombellifères, par exemple, les conditions climatiques, le mode de culture, la nature du sol étant susceptibles de déterminer des variations dans leur composition.

Analyse du papier. — H. A. BROMLEY (*Chem. Engineer*, d'après *The Analyst*, 1915, p. 64). — Pour l'estimation des diverses fibres, les méthodes purement chimiques peuvent être utilisées dans les cas de pâte de bois mécanique et de sparte. Le pourcentage de sparte peut être obtenu connaissant la quantité de furfurole obtenue par distillation avec HCl, 12 parties 5 de furfurole correspondant à 100 parties de sparte.

Pour le dosage de la pâte mécanique, un certain nombre de méthodes chimiques peuvent être employées.

1° Dosage colorimétrique avec la diméthyl *p*-phénylène diamine.

2° Réduction du chlorure d'or (Godefroy et Coulon).

3° Absorption de la phloroglucine.

4° Titrage de HCl formé par chloruration.

Dans le dosage des matières minérales, les cendres des spécimens contenant du sulfate de calcium ou de baryum sont humectées par SO^4H^2 et incinérées de nouveau.

L'analyse quantitative des cendres comprend le dosage de l'alumine, de la chaux, de la baryte, de la magnésie, de SO^4H^2 et de la silice.

Les substances azotées sont estimées par la méthode Kjeldahl.

Le dosage de la résine se fait par la méthode Sammet. 5 gr. de papier sont épuisés par l'alcool acidifié [100 cc. d'alcool à 95° et 15 cc. d'une solution aqueuse d'acide acétique à 5 p. 100].

L'extrait, évaporé à petit volume, est repris par l'éther et agité avec de l'eau.

Pour le dosage de l'amidon, l'auteur recommande la conversion en sucres, soit par la diastase, soit par ébullition avec un acide, et le dosage des sucres réducteurs à l'aide de la liqueur de Fehling.

Les pigments qui résistent à l'incinération peuvent être dosés colorimétriquement dans les cendres par comparaison avec des types mélangés à du kaolin.

L'acide salicylique peut être extrait par l'éther de pétrole et titré en solution alcoolique.

L'acide phénique est extrait par l'alcool, et l'extrait est traité par une solution de soude caustique à 10 p. 100.

Les chlorures solubles sont extraits à l'eau chaude et dosés sous forme de chlorure d'argent.

Pour le dosage de l'alun, le papier est épuisé par l'eau chaude acidulée par 1 à 2 gouttes de SO^4H^2 . P. T.

Recherche du safran dans les vins blancs. — M. V. KREPS (*Zeits. Unters. Nahr. Genussm.* 1914, p. 121, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1105). — La coloration des vins blancs par le safran est légale en Hongrie, tandis qu'elle est interdite en Autriche. La matière colorante du safran diffère de celle des vins blancs en ce qu'elle n'est pas altérée par les alcalis. Elle ne réagit pas avec les solutions concentrées d'acides organiques ou avec les acides minéraux forts. Elle est précipitée par l'acétate de plomb sous forme de précipité jaune-citron, et le filtratum offre une coloration jaune clair.

On peut l'extraire facilement du vin, acidifié par HCl ou SO^4H^2 , à l'aide de l'alcool amylique. La laine dégraissée fixe la matière colorante du safran, et l'on peut la redissoudre ensuite au moyen d'une solution d'ammoniaque à 3 p. 100. P. T.

Détermination de la résine dans les graisses et dans les savons. — MM. LEISTE et C. STIEPEL (*Seifensieder Zeit.*, 1914, p. 1233, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1099). — La graisse ou le savon sont dissous dans l'alcool, puis neutralisés par la soude alcoolique, et la masse obtenue par évaporation avec du sable fraîchement calciné est extraite par l'acétone contenant 2 p. 100 d'eau.

La résine et les matières non saponifiables sont extraites ensemble. En général, la quantité de ces dernières peut être négligée. P. T.

Sur le dosage de l'urée dans l'urine. — MM. A. HAHN et J. SAPHRA (*Pharmaceutische Zeit.*, 1914, p. 225). — Les auteurs indiquent une modification de la méthode de E.-K. Marshall, qui est basée sur l'action exercée sur l'urée par l'uréase, ferment contenu dans les graines de soja. Il se forme du carbonate d'ammonium, qui peut être dosé volumétriquement.

Voici comment les auteurs opèrent :

Dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 cc., on introduit 1 cc. d'urine, 10 cc. d'eau, quelques grains de ferment sec et 5 gouttes de toluol. Dans une deuxième fiole, on introduit également 1 cc. d'urine, 10 cc. d'eau et 5 gouttes de toluol, mais on n'ajoute pas

de ferment. On laisse au repos les deux fioles pendant 20 heures à la température ordinaire. Après ce temps écoulé, la transformation quantitative de l'urée en carbonate d'ammonium est complètement effectuée. On ajoute à chacune des deux fioles deux gouttes d'orangé de méthyle, et l'on titre avec HCl N/10.

A. B.

Dosage volumétrique du bichlorure de mercure.

— M. D. W. STUEWE (*Pharmaceutische Zeit.*, 1914, p. 320). — La méthode indiquée par l'auteur pour le dosage volumétrique du bichlorure de mercure repose sur la réduction du sel mercurique à l'état métallique par le sulfate d'hydrazine et sur le titrage de l'excédent du réactif par iodométrie. Dans ce titrage, il se forme de l'acide iodhydrique et de l'azote.

On opère de la façon suivante : dans une fiole de 100 cc., on introduit 10 cc. d'une solution à 2 p. 100 de sublimé et une quantité suffisante (environ 10 à 15 cc.) d'une solution de sulfate d'hydrazine à 1 p. 100 ; on ajoute une pincée de bicarbonate de sodium, et l'on plonge la fiole dans l'eau tiède. La réaction, activée par l'agitation, est terminée au bout d'un quart d'heure ; on refroidit le mélange, et, après avoir rempli le flacon jusqu'au trait, on laisse le métal se déposer et l'on filtre ; on prélève une quantité déterminée de la liqueur, qu'on acidifie avec l'acide acétique ; on ajoute une petite cuillerée d'acétate de sodium et une quantité soigneusement déterminée d'une solution d'iode N/10 ; une demi-heure après, on titre l'excès d'iode.

A. B.

Différenciation des soies artificielles. — M. L. J. MATOS (*Chem. Engineer.*, 1914, p. 209, d'après *The Analyst*, 1915, p. 66). — Pour différencier les différentes soies commerciales artificielles, on peut procéder à quelques essais chimiques très simples.

Un petit écheveau de soie est chauffé dans un tube sec, et les vapeurs sont essayées au papier de tournesol. Des vapeurs alcalines indiquent une soie à la gélatine ; des vapeurs acides, des soies à base de cellulose. Avec l'iodochlorure de zinc et l'acide sulfurique iodé à une concentration convenable, les soies à l'acétate de cellulose deviennent jaunes, tandis que les soies à la cellulose prennent une coloration violet-rougeâtre ou bleue. Dans SO_3H^2 concentré et froid, les soies cellulose, viscose ou collodion se dissolvent rapidement ; les soies cuproammoniacales lentement.

Dans la potasse caustique chaude à 40 p. 100, les soies à la cellulose et à l'acétate de cellulose se gonflent, alors que les soies à la gélatine se dissolvent rapidement et complètement.

L'oxyde de nickel ammoniacal, à froid ou à chaud, gonfle les soies à la cellulose et à l'acétate de cellulose, sans les dissoudre ;

les soies à la gélatine prennent une coloration brune sans se dissoudre.

Avec le réactif cuproammoniacal, les soies à la cellulose se gonflent et se dissolvent ; la soie à l'acétate de cellulose se gonfle sans se dissoudre, et la soie à la gélatine prend une teinte bleu-violet, sans se dissoudre.

La solution glycéro-alkaline de cuivre n'a aucune action sur les soies à la cellulose ou à l'acétate de cellulose à l'ébullition, tandis que la soie à la gélatine se dissout rapidement.

La solution sulfurique de diphenylamine donne une coloration bleue avec les soies au collodion et sert à distinguer celles-ci des autres soies à la cellulose. P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

ERRATUM

Dans le numéro de juin 1915, p. 127, à la 29^e ligne, lire : « *et 20 cc. des dix solutions...* », au lieu de : « *et 20 cc. de dissolutions...* ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER un bon oléoréfractomètre ou un réfractomètre de marque bien connue d'occasion. Adresser les offres au Bureau des *Annales*, 20, boul. Richard-Lenoir, Paris, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et le prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq. polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

Le Gérant : C. CRINON.

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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du sucre réducteur en présence d'une quantité plus ou moins grande de saccharose,

PAR M. H. PELLET.

Dans son ouvrage ayant pour titre : *Betterave et Sucrierie de betterave*, publié en 1913, M. E. Saillard, directeur du laboratoire du Syndicat des fabricants de sucre de France et professeur de l'École de sucrerie et de distillerie de Douai, dit que, dans le cas d'un mélange de sucre inverti et de saccharose, *le saccharose, bien qu'il ne réduise pas la liqueur de Fehling, influe sur les résultats.*

Il y a là une erreur de la part de M. Saillard. Le saccharose pur réduit la liqueur cupro-potassique, et cette réduction est d'autant plus intense que :

1° On fait bouillir plus longtemps le mélange de saccharose et de liqueur cuivrique ;

2° Que la quantité de saccharose est plus forte pour une même quantité de liqueur cuivrique et une même durée d'ébullition ;

3° Que le mélange est plus alcalin, soit parce que la liqueur cuprique est elle-même plus chargée de soude, soit parce que le mélange, tout en contenant la même dose de saccharose, est plus concentré.

Cette réduction de la liqueur cuprique par le saccharose pur sous différentes influences se produit réellement et est bien connue des spécialistes.

C'est pourquoi on a dû établir des tables indiquant la quantité de sucre inverti correspondant à une dose de cuivre réduit, en tenant compte de la présence du saccharose et de la quantité contenue, ainsi que de la relation entre le saccharose et le réducteur.

Mais, lorsqu'on suit le procédé absolument nouveau que nous avons indiqué et qui consiste à chauffer pendant 10 minutes, à une température de 60° à 62° et au bain-marie, le saccharose n'agit pas sur la liqueur cupro-potassique préparée (60 gr. de soude caustique par litre) comme nous l'avons indiqué dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie* d'octobre 1913 (page 196) et employée dans les conditions que nous avons signalées.

Nous avons même constaté qu'on n'observe aucune action du sucre cristallisable (voir page 192 dudit *Bulletin*), si l'on opère avec la liqueur cupro-potassique de Violette, qui est plus chargée

AOÛT 1915.

de soude, surtout si l'on mélange au moment de l'usage la solution de sulfate de cuivre avec la liqueur contenant le sel de Seignette et la soude caustique.

Cela a été nettement démontré, puisque, en chauffant 10 gr. de sucre (exempt de réducteurs) pendant 10 minutes, on n'a eu aucune trace de réduction, ainsi que le prouve le tableau coloré que nous avons publié dans le même numéro dudit *Bulletin*.

Au contraire, si, à cette dose de sucre cristallisable, nous ajoutons 1 milligr. de réducteur (sucre inverti), nous avons déjà une coloration sensible et qui augmente progressivement. En un mot, notre procédé permet d'affirmer qu'un sucre essayé contient ou non des traces de sucre inverti.

Nous disons que notre procédé est absolument nouveau avec les liqueurs actuelles.

M. Possoz a surtout indiqué l'emploi du bain-marie et avec de basses températures (60°-70°), mais il devait chauffer pendant 2 et 3 heures, car il avait abandonné les liqueurs cuivriques alcalines pour se servir uniquement de la liqueur carbonatée qui porte son nom.

Nous avons eu souvent l'occasion de voir L. Possoz soit au laboratoire de M. P. Champion, soit chez lui rue du Dôme. Il avait essayé aussi, croyons-nous, le chauffage au bain-marie, à basse température et avec les liqueurs cupro-alcalines, mais il avait trop prolongé le chauffage.

C'est là le point très important de notre nouvelle méthode, car si, au lieu de chauffer pendant 10 minutes au bain-marie, à 60°-62°, on prolonge le chauffage, on a déjà une action du saccharose, très faible évidemment, sur la liqueur cuprique. Or M. Saillard a adopté une durée de chauffage de 22 minutes; c'est probablement pourquoi il a constaté encore une action sensible du saccharose sur la liqueur cupro-alcaline, même lorsque celle-ci ne contient que 60 gr. d'alcali par litre.

M. Saillard a donc dû établir une table pour tenir compte de l'influence du saccharose, *dans les conditions où il opère, sur le poids du cuivre réduit*.

Mais il y a peut-être d'autres causes à signaler, pouvant expliquer pourquoi M. Saillard a été amené à dresser une table de correction pour tenir compte du saccharose présent.

La première c'est qu'il a peut-être opéré sur un sucre qu'il a admis à tort comme exempt de réducteur.

Il dit qu'il a préparé du sucre pur suivant la méthode de Possoz.

Or nous avons pu nous convaincre que, en général, plus on

cherche à purifier le saccharose dans les laboratoires, en suivant les méthodes ordinairement préconisées, moins le produit obtenu est pur, surtout au point de vue de la présence du sucre inverti.

Nous en avons eu encore une preuve indiscutable il y a quelques années, lors de la réunion de la Commission du raffinose à Berlin en septembre 1910.

Nous avons eu alors l'occasion d'avoir un échantillon du sucre qui avait été préparé au laboratoire de l'Institut de sucrerie de Berlin et qui avait été distribué aux diverses Commissions pour procéder aux essais spéciaux.

Or ce sucre contenait, d'après un essai qualitatif rapide fait au laboratoire de Berlin, une dose sensible de principes réducteurs. Nous avons noté le fait et d'autres détails dans un mémoire particulier que nous publierons peut-être ultérieurement.

C'est parce que nous n'avons pu trouver de sucre absolument exempt de traces de sucre inverti, que, dès 1887, nous avons pris pour principe de ne plus chercher à purifier le sucre par les procédés ordinairement indiqués et de nous contenter de prendre le sucre blanc obtenu dans les sucreries de betteraves par un travail alcalin et turbiné en conséquence.

On arrive ainsi à avoir de beaux grains de sucre, donnant à peine 0.03 p. 100 de cendres, contenant de 0.04 à 0.05 p. 100 de matière organique et de 0.06 à 0.08 p. 100 d'eau, ce qui forme un total de 0.13 à 0.16 p. 100 de matière étrangère contre une proportion de saccharose pur de 99.84 à 99.87 p. 100, et ce sucre *est absolument exempt de sucre inverti*. En effet, si l'on chauffe 10 gr. de ce sucre en solution dans 25 cc. d'eau, si l'on ajoute 20 cc. de liqueur cupro-alcaline Viollette, si l'on chauffe pendant 10 minutes à 60°-63° à partir du moment où l'intérieur du mélange a atteint cette température, le liquide, refroidi à l'aide de 50 cc. d'eau distillée et passé sur notre appareil filtrant spécial, ne donne aucune coloration rosée ; on observe seulement une légère teinte verdâtre, due aux traces de cuivre que le papier a retenues et qu'il est impossible d'enlever malgré les lavages prolongés à l'eau bouillante. Or, la durée du chauffage est suffisante, attendu que, si l'on met 0 gr. 001 ou 0 gr. 002 de sucre inverti avec les 10 gr. de sucre, on obtient immédiatement une coloration rose-rouge très nette.

Il est donc possible que le sucre dit pur, préparé par M. Saillard, contenait de petites quantités de sucre inverti, et il l'aurait reconnu de suite en suivant exactement notre méthode.

M. Saillard doit avoir connaissance de notre nouveau procédé, dont il n'a pourtant pas fait mention dans l'étude qu'il a consa-

crée aux divers procédés de détermination des réducteurs dans les produits de sucrerie et qui a paru dans divers numéros de la circulaire hebdomadaire du Syndicat des fabricants de sucre de France.

M. Saillard a surtout critiqué notre méthode datant d'il y a plus de 25 ans et dans laquelle nous remplaçons le chauffage à l'ébullition du mélange de la liqueur cuivrique et de la liqueur sucrée à examiner, par le chauffage au bain-marie, en indiquant la durée du contact.

Evidemment ce procédé n'était pas exempt de défauts.

C'est pourquoi, lorsque nous devons rechercher et doser de faibles quantités de réducteurs en présence de quantités importantes de saccharose, nous déterminions le coefficient à appliquer dans les conditions où nous nous trouvions, par des essais contenant des quantités de saccharose pur et de réducteur se rapprochant de celles qu'un premier essai nous avait signalées. C'est ainsi que, dans des recherches sur la marche du réducteur dans les appareils à évaporer, nous avons fait d'abord un premier essai donnant, par exemple, en présence d'une quantité déterminée de liqueur cupro-potassique, la valeur de 0 gr. 005 de réducteur pour un volume déterminé de sirop, quantité calculée avec le coefficient 0.453 pour passer de l'oxyde noir de cuivre au sucre réducteur.

Puis nous calculions quelle quantité de réducteur nous devons prendre pour avoir d'abord le même poids d'oxyde noir de cuivre (après calcination de l'oxydure rouge).

Dans un deuxième essai, on ne mettait que 50 ou 60 p. 100 de cette quantité de réducteur, et, dans un troisième essai, on en mettait un peu plus.

On arrivait ainsi à établir, à très peu de chose près, le coefficient par lequel on devait multiplier le poids d'oxyde noir de cuivre pour avoir le réducteur réel. Ce coefficient n'était nullement fixe. M. Saillard a beaucoup insisté sur la question de l'emploi du bain-marie pour obtenir la réaction des sucres réducteurs sur les solutions cupro-potassiques.

Comme il le dit, c'est L. Possoz qui en a parlé dès 1872-1874, mais ce chimiste, n'ayant pas réussi avec les liqueurs cupro-alcalines, avait adopté la liqueur carbonatée beaucoup moins sensible au saccharose. Or, avec cette liqueur, il faut près de 3 heures pour avoir la réduction complète au bain-marie, et ce temps varie avec la température. C'est pour cela qu'on n'a pas adopté l'emploi du bain-marie pour obtenir la réduction des sucres réducteurs sur les liqueurs cupriques, et qu'on a maintenu le chauffage à l'ébullition, qui est exempt d'inconvénients lorsqu'il n'y a pas de

saccharose, mais qui en présente d'autant plus qu'il y a moins de réducteurs et plus de saccharose, et l'on a été ainsi entraîné à dresser des tables spéciales pour tenir compte, dans la mesure du possible, de cette influence du saccharose (Tables de Meissl-Hillel et Herzfeld).

Du reste, jusqu'en 1907, dans aucun ouvrage français ou étranger concernant les procédés de dosage des réducteurs par les liqueurs cupro-alkalines, on n'a fait mention de l'emploi du bain-marie. On n'en trouvera la description que dans les publications périodiques dans lesquelles nous avons fait paraître nos travaux sur cette question.

Même en 1914, M. E. Saillard, dans son ouvrage intitulé : *Betterave et sucrerie de betterave*, ne parle pas non plus de l'emploi du bain-marie pour le même objet (1).

Si M. Saillard a repris la question, c'est très probablement après avoir pris connaissance de notre nouvelle méthode, dans laquelle nous avons régularisé l'emploi du bain-marie en présence des liqueurs cupro-alkalines, en nous arrêtant à un chauffage d'une durée de 10 minutes à une température de 60-62°.

Nous avons recommandé, dans cette même note (page 196 dudit *Bulletin*), d'employer une liqueur cupro-potassique ne contenant que 60 gr. de soude caustique en plaques par litre de liqueur, et, à la page 192, nous avons dit que nous prenions 20 cc. de liqueur cuprique, 20 cc. de la solution sucrée à essayer et 40 cc. d'eau, ce qui forme un volume total de 50 cc. ; on réduit ainsi l'alkalinité du mélange, et l'on évite toute influence du saccharose. Avec cette nouvelle méthode, on n'a pas besoin de construire des tables de corrections, ce qui est beaucoup plus simple.

Enfin, un dernier point : lorsqu'on reçoit l'oxydure de cuivre sur de l'amiant, on doit commencer par laver cette substance avec de la soude à l'ébullition, de façon à la priver de toute trace de matière soluble dans les alcalis. Or l'amiant ordinaire perd un peu de matières solubles sous l'influence de la liqueur cupro-alkaline ; cette perte est très appréciable pour la première opération, et peu à peu l'amiant ne perd plus de poids. Ce sont là des

(1) Dans cet ouvrage M. Saillard ne parle de l'application du bain-marie que pour la liqueur carbonatée de Possoz (p. 58), sans dire qu'il faut des heures pour obtenir la réduction complète (voir page 194 de notre mémoire du *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie*, d'octobre 1913). — L'ouvrage intitulé : *Manipulations chimiques de 2^e année*, paru vers 1906 et destiné aux élèves de l'Ecole des industries agricoles de Douai ne fait aucune allusion à l'emploi du bain-marie pour le dosage des réducteurs. La partie de cet ouvrage correspondant au cours de sucrerie est due à M. E. Saillard, professeur à cette Ecole.

particularités qui ont été signalées par MM. Davis et Daish, chimistes au laboratoire de la station expérimentale de Rothamsted (Angleterre). Evidemment cette cause d'erreur n'a pas d'influence lorsqu'on dose directement l'oxydure de cuivre par le procédé Schwarz. Mais lorsqu'on détermine l'augmentation du poids de l'amiante, il n'en est peut-être pas de même, car une feuille d'excellent papier à filtrer de 9 centimètres de diamètre retient la valeur de 3 à 6 milligr. d'oxyde de cuivre, y compris $1/2$ à 1 milligr. de cendre du filtre. Cette absorption varie avec la qualité du papier, et surtout avec la concentration du liquide, ainsi qu'avec la température au moment de la filtration. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il était préférable de diluer le liquide après réduction et de mouiller le filtre de façon que le papier retienne le minimum de liqueur cuprique.

En opérant avec des papiers de même diamètre, de même qualité et ayant sensiblement le même poids, on a le poids du cuivre à retrancher de celui qu'on trouve dans un essai.

Lorsque la quantité de réducteurs est faible (0,02 à 0,03 p. 100 du sucre), on arrive au dosage exact par notre méthode colorimétrique sur rondelle de papier en utilisant notre appareil spécial de filtration.

Si nous avons abandonné notre ancienne méthode avec chauffage au bain-marie à 85-92, malgré les précautions prises dans les cas de présence du saccharose, c'est qu'elle ne nous a pas donné satisfaction le jour où la question suivante nous a été posée : voici des sucres raffinés, des sucres de fabrique très bien turbinés ; renferment-ils ou ne renferment-ils pas de réducteurs ?

C'est alors que nous avons dû encore abaisser la température de l'action de la liqueur cuprique sur la solution sucrée, en ne chauffant plus qu'à 60°-62°, mais en prolongeant la durée du chauffage pendant 10 minutes. Nous avons pu ainsi certifier que certains sucres ne renfermaient aucune trace de réducteurs, et affirmer que d'autres en renfermaient des quantités très faibles (0,01, 0,015 ou 0,020 p. 100 de saccharose par exemple).

Notre méthode a déjà été étudiée par divers chimistes et reconnue exacte. Elle a permis d'obtenir des résultats tout à fait semblables avec un même produit analysé par divers chimistes, alors qu'en suivant une même méthode ordinaire, ces opérateurs arrivaient à des résultats divergents.

Nous donnerons ultérieurement des tableaux démontrant ce que nous avançons.

Rappelons, d'après des renseignements précis de M. le Dr von Lippmann, reçus en septembre 1913, que la réduction des

sels de cuivre par diverses matières organiques a été d'abord observée en 1815 par Vogel.

Becquerel s'occupa également de cette question en 1831.

En 1841, Trommer a étudié à nouveau l'action de certains produits sur la solution de sulfate de cuivre et de potasse, et notamment du sucre de raisin.

M. le Dr von Lippmann ajoute que c'est Barreswill qui a indiqué l'emploi du tartrate neutre de potasse pour la préparation de la liqueur cuprique (1844) et que c'est Bædeker qui a signalé le premier l'emploi du sel de Seignette.

M. le Dr von Lippmann nous a également indiqué que Trommer avait étudié, dans le laboratoire de Mitscherlich, une méthode de dosage par les liqueurs cupriques, mais sans avoir pu préciser un procédé pratique.

C'est donc Barreswill qui a, le premier, en 1843, donné un procédé pratique pour le dosage du saccharose et du sucre réducteur par l'emploi de la liqueur cupro-tartro-alkaline, et ce, d'après le rapport de Péligot (1844).

Toutes les formules diverses de préparation des liqueurs cupropotassiques qui ont été proposées depuis (il y en a plus de quarante) dérivent complètement de la liqueur de Barreswill. C'est pourquoi nous avons proposé de remplacer le nom : liqueur de Fehling par celui de : liqueur de Barreswill pour désigner les liqueurs cupropotassiques en général. Fehling n'a modifié en rien la liqueur de Barreswill, mais il a étudié surtout le rapport du cuivre précipité au sucre réducteur ou inversé, ce qui évidemment présentait un intérêt incontestable

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Caractérisation et dosage de l'arsenic dans les molécules organiques. — M. L. BARTHE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août-décembre 1914). — Pour caractériser l'arsenic dans les molécules organiques qui en renferment, l'emploi du réactif de Bougault et de celui de Bressanin suffisent, mais il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de différencier ces molécules entre elles.

Le réactif Bougault (solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux) agit comme réducteur ; lorsqu'il est additionné de quelques gouttes d'une solution d'iode, il est encore plus sensible.

La réaction de Bressanin est basée sur l'insolubilité du triiodure d'arsenic jaune en liqueur sulfurique ou chlorhydrique ; on dis-

sout la molécule arsenicale organique dans l'acide, et l'on ajoute une solution d'iode de potassium.

Voici les résultats qu'a obtenus M. Barthe en faisant agir ces deux réactifs sur quelques-unes des différentes molécules arsenicales organiques usitées en thérapeutique :

Molécules organiques arsenicales	Réactif Bougault à froid apr. 20 m.	Réactif Bougault à chaud après 20 min.	Réactif Bougault iodé à froid après 20 min.	Réactif Bougault iodé à chaud après 20 min.	Réactif Bressenin
Cacodylate de sodium.	rien.	rien (odeur de cacodyle).	rien (odeur de cacodyle).	rien (odeur de cacodyle).	précipité rouge vineux (odeur de cacodyle)
Méthylarsinate de sodium . .	rien.	précipité noir.	précipité noir.	précipité noir.	précipité rouge vineux.
Atoxyl . .	rien.	précipité brun-rougeâtre.	louche, jaune citron.	louche, jaune citron.	précipité brun-rougeâtre.
Arsacétine.	rien.	précipité brun-rougeâtre.	louche, jaune citron.	jaune comme sulfure d'arsenic.	précipité brun-rougeâtre.
Hectine . .	rien.	précipité rouge brun.	louche, jaune.	précipité jaune citron.	précipité brun-rougeâtre.
Enésol . .	rien.	précipité jaune, puis noir.	rien.	précipité jaune citron.	précipité jaune-orange, puis brun.
Salvarsan .	rien.	précipité brun-rougeâtre.	trouble.	jaune-rougeâtre.	précipité brun-rougeâtre.
Néosalvarsan. . . .	rien.	précipité rougeâtre.	trouble.	jaune-rougeâtre.	précipité jaunâtre, puis brun-rougeâtre.

Les deux réactifs de Bougault et de Bressenin ne suffisent pas à caractériser l'arsenic; le premier, en particulier, réduit de nombreuses solutions métalliques, les solutions mercurielles, par exemple. Or, en toxicologie, le poison minéral ou organique doit être nettement caractérisé et évalué pondéralement. Pour l'arsenic, il est indispensable de recourir à l'appareil de Marsh, et cette opération ne peut être effectuée que si l'arsenic est dépouillé de sa gangue organique.

La présence de cette gangue organique gêne la caractérisation et *a fortiori* le dosage de l'arsenic auquel elle se trouve combinée ou mélangée. Les observations faites par M. Barthe et d'autres expérimentateurs prouvent qu'il est difficile d'étudier l'élimination de l'arsenic organique, puisqu'il faut arriver à la dégradation complète de la molécule qui le renferme avant de le caractériser et de l'évaluer en poids. D'autre part, on ne connaît pas la fonction chimique sous laquelle le composé arsenical organique ingéré est éliminé. Le cacodylate de sodium, par exemple, semble s'éliminer partie en nature, partie sous une forme dégradée.

La méthode de Denigès pour la destruction de la matière organique permet de disloquer la molécule arsenicale et d'oxyder l'arsenic dans les cacodylates. M. Simonot a montré que l'atoxyl s'oxyde complètement dans la destruction azoto-sulfurique; mais M. Barthe estime que les procédés brutaux d'oxydation consistant à calciner avec la magnésie ou avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate alcalin fait perdre de l'arsenic. Ces pertes ont été maintes fois constatées par M. Barthe et d'autres chimistes, et l'on ne doit pas les attribuer à une oxydation incomplète de la molécule; elles sont la conséquence d'une volatilisation de l'arsenic trop brutalement oxydé. Bressanin a retrouvé la totalité de l'arsenic d'un échantillon de cacodylate de sodium, de méthylarsinate de sodium et d'atoxyl qu'il avait eu soin de chauffer avec l'acide sulfurique sans aller jusqu'à l'ébullition. Ces molécules organiques ne sont d'ailleurs pas aussi difficiles à dégrader qu'on l'a supposé tout d'abord; en effet, l'acide cacodylique, avec le réactif de Bougault, donne presque immédiatement de l'oxyde de cacodyle; l'hydrogène naissant agit de même. Le réactif de Bressanin, qui n'est pas réducteur, donne également de l'oxyde de cacodyle. D'après Bertrand, l'atoxyl est dédoublé, par simple ébullition, en aniline et arséniate de sodium. Ces exemples montrent que ces molécules organiques arsenicales sont fragiles et capables de subir facilement la dégradation et l'oxydation.

Si l'on chauffe ces molécules (0 gr.40 ou 0 gr.50) avec 25 à 30 cc. de SO_4H^2 concentré, pendant 2 heures seulement, dans un ballon dont le col est surmonté d'un entonnoir et à l'aide d'une flamme venant lécher le fond du ballon, on obtient, avec l'acide cacodylique, un liquide noir, sirupeux, avec particules charbonneuses en suspension; avec l'atoxyl, un liquide légèrement teinté, sans charbon; avec l'acide méthylarsinique, une liqueur incolore; avec le salvarsan, une liqueur noirâtre, sans charbon; avec le néo-salvarsan, un liquide moins coloré que le précédent.

Ces diverses liqueurs, résultant d'une destruction incomplète, fournissent des précipités de sulfure d'arsenic qui peuvent parfois avoir besoin d'être purifiés, mais les dosages d'arsenic sont absolument satisfaisants.

Il n'en est pas de même pour le dosage de l'arsenic dans certains composés arsenicaux organiques, tels que le méthylarsinate ou le cacodylate d'antipyrine. Il faut alors se débarrasser de l'antipyrine en l'isolant et en la dissolvant à l'aide du chloroforme: le méthylarsinate et le cacodylate de sodium ainsi obtenus sont ensuite traités par la méthode de Kjeldahl, en prenant les précautions ordinaires. L'arsenic est dosé à l'état de sulfure.

En définitive, lorsque les molécules arsenicales organiques ne sont pas mélangées à des tissus organisés ou à d'autres composés

organiques, l'arsenic peut être précipité totalement à l'état de sulfure, après une oxydation ménagée. Lorsqu'elles sont mélangées à d'autres composés organiques difficilement oxydables, on doit recourir à des opérations particulières conduisant à l'isolement de ces composés. Dans tous les cas, si l'on veut que la totalité de l'arsenic soit précipitée, il faut recourir à une oxydation ménagée.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Modifications allotropiques de l'arsenic. — M. D. KOHLSCHÜTTER (*Liebigs Annalen*, 1914, p. 268). — D'après l'auteur, on considérerait à tort comme des modifications allotropiques de l'arsenic les diverses formes cristallines qu'affecte ce corps. Selon lui, il n'existerait que deux modifications allotropiques réelles : l'arsenic noir ou arsenic métallique et l'arsenic jaune, dont la densité est très différente.

Lorsqu'on distille dans le vide à 450°, dans une chambre éclairée à la lumière rouge, l'arsenic noir, dont la densité est 4.7, et qu'on condense les vapeurs à l'aide de l'air liquide, on obtient la modification allotropique jaune, dont la densité est 4.97.

Si l'on sublime l'arsenic jaune ou si on le fait cristalliser du sulfure de carbone, on obtient un arsenic gris, de densité 4.7 comme l'arsenic noir ou métallique. On doit le considérer simplement comme étant dans un état de division ultramicroscopique différent.

Détermination du point de fusion. — M. R. ROMANELLI. (*Giornale di farmacia e chimica*, 1915, p. 151). — L'appareil à employer consiste en un fil de platine d'un diamètre de 3 à 4 dixièmes de millimètre ; avec un bout de ce fil, on forme une boucle de 8 à 9 millimètres de diamètre ; l'autre extrémité du fil est enroulée en spirale autour du réservoir d'un thermomètre gradué en dixièmes de degrés. Le produit à examiner étant fondu, on y plonge l'anneau de platine, qui retient une lame mince de substance. Après une heure de refroidissement, le système est introduit dans un ballon contenant de l'eau distillée bouillie et refroidie ; on chauffe lentement jusqu'à fusion de la matière, facile à observer par suite de la rupture de la lame même.

A. D.

Dosage de l'argent dans les lingots. — M. F. P. DEWEY (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1914, p. 650, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*, 1914, p. 966). — Récemment une

méthode de dosage direct de l'argent par fusion du lingot avec du cadmium en présence du cyanure de potassium, dissolution du bouton dans AzO^3H et titrage au sulfocyanure d'ammonium, a été essayé de nombreuses fois dans le laboratoire de la monnaie des Etats-Unis. Les résultats obtenus, comparés avec ceux que donne la méthode par coupellation, sont favorables. P. T.

Séparation des métaux du groupe de l'étain d'avec ceux du groupe du cuivre. — MM. CURTMANN et MARCUS (*Journal of the american chemical Society*, 1914, p. 1093).

— Pour séparer les sulfures d'étain, d'arsenic et d'antimoine d'avec les sulfures de cuivre, de plomb, de mercure, de bismuth et de cadmium, on utilise la solubilité des premiers dans le sulfure d'ammonium ; or, ce dernier dissout un peu les sulfures de cuivre et de mercure ; dans certaines conditions, le sulfure d'étain peut ne pas se dissoudre intégralement dans le sulfure d'ammonium, et il peut en rester une petite proportion dans le résidu ; enfin, lorsqu'on ajoute HCl à la solution des sulfures, il se forme un précipité de soufre qui peut masquer la présence des sulfures en solution.

La méthode que les auteurs proposent est basée sur la solubilité des sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic dans les solutions alcalines concentrées. On opère de la manière suivante :

Après séparation des métaux précipitables par HCl , on ajoute SO^4H^2 , et l'on fait bouillir ; après refroidissement, on ajoute un volume égal d'alcool à 95°, et l'on filtre ; on élimine ainsi les métaux alcalino-terreux et la majeure partie du plomb ; on concentre la solution ; on neutralise par l'ammoniaque ; on acidifie de nouveau par HCl , et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré ; on lave le précipité ; on le fait bouillir avec une solution de potasse ou de soude au quart, et l'on filtre. Les sulfures de mercure, de cuivre, de plomb, de bismuth et de cadmium restent sur le filtre ; on ajoute au filtratum de l'eau oxygénée, et l'on fait bouillir ; le sulfure d'arsenic est transformé en acide arsénique ; les sulfures d'étain et d'antimoine sont transformés en oxydes ; on acidifie avec HCl ; on fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfureux, qui réduit l'acide arsénique en acide arsénieux ; on fait bouillir, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui transforme en sulfures l'arsenic, l'antimoine et l'étain.

Ces métaux sont alors séparés par les méthodes connues.

Dosage de l'acétanilide. — M. A. MIRKIN (*American Journal of pharmacy*, 1914, p. 354). — Ce procédé de dosage est une application de la méthode de Bay et Vignon.

On fait bouillir pendant 4 heures 1 gr. d'acétanilide avec un

mélange d'une partie de SO^2H^2 avec 5 parties d'eau ; après refroidissement, la solution obtenue est neutralisée exactement à l'aide du bicarbonate de sodium ; on ajoute HCl (six molécules pour une molécule d'acétanilide), et le récipient est refroidi à -10 degrés. On titre avec une solution d'azotite de sodium versée avec précaution et lentement, pour que la réaction soit complète.

La fin de la réaction est indiquée par le papier ioduré amidonné.

A. D.

Recherche du nickel dans les graisses. — M. R. H. KERR (*Pharmaceutical Journal*, 1914, p. 9). — Depuis qu'on pratique le durcissement des huiles par le procédé qui consiste à les hydrogéner en présence de nickel précipité servant d'agent catalyseur, il devient intéressant de rechercher le nickel dans les graisses obtenues. L'auteur procède à cette recherche de la manière suivante : on chauffe au bain-marie pendant 2 heures 10 gr. de la graisse à essayer avec 10 cc. d' HCl ($D = 1,12$) ; on filtre sur un filtre mouillé, qui retient la graisse ; on évapore le filtrat à siccité ; on ajoute 2 à 3 cc. d' AzO^3H , et l'on évapore afin de détruire la matière organique ; on dissout le résidu dans l'eau, et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime, puis quelques gouttes d'ammoniaque diluée ; la présence du nickel est révélée par la formation d'une coloration rouge plus ou moins accentuée. On peut doser le nickel en comparant la couleur qui se produit avec celle que donne une solution titrée d'un sel de nickel.

Dosage du cinéol dans l'essence d'eucalyptus à l'aide de l'acide arsénique. — MM. JOSEPH L. TURNER et RALPH C. HOLMES (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 60). — Les divers procédés de dosage du cinéol, consistant à employer le permanganate de potasse (Dodge), la résorcine (Schimmel), l'acide bromhydrique ou phosphorique, ne donnent pas de résultats satisfaisants. Les auteurs préfèrent recourir à l'acide arsénique, qui a été utilisé déjà pour la purification du cinéol.

Le mode opératoire qu'ils ont adopté consiste à placer 10 gr. de l'essence à titrer dans un vase à fond arrondi de 50 cc., refroidi dans la glace ; on ajoute 10 cc. de solution d'acide arsénique à 85 p. 100, et l'on agite jusqu'à précipitation complète du cinéol ; si le précipité forme une masse dure, on le délaie avec 5 cc. d'éther de pétrole ; on le renferme entre deux feuilles de papier à filtrer, qu'on soumet à la presse ; on renouvelle cette opération jusqu'à ce que le produit soit suffisamment sec ; on le jette sur un petit entonnoir, et on le dissout à l'aide de l'eau chaude.

Cette méthode convient pour le titrage des essences contenant au moins 50 p. 100 de cinéol ; lorsque l'essence contient une proportion inférieure à 50 p. 100, afin d'avoir un arséniate facile à recueillir, on l'additionne d'une certaine quantité de cinéol, dont on tient compte dans le calcul des résultats.

Les constantes physiques (densité, point de fusion, pouvoir rotatoire) du cinéol extrait de l'arséniate sont les mêmes que celles du cinéol pur ; il n'en est pas de même de celui extrait du phosphate, la combinaison phosphorique contenant toujours des impuretés.

La méthode que préconisent les auteurs est exacte à 2 p. 100 près ; celle qui utilise la résorcine doit être rejetée, car elle est encore inférieure à celle consistant dans l'emploi de l'acide phosphorique.

Ch. P.

Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse. — MM. THLLMANS, SPLITTGERBER et RIFFART (*Apotheker Zeitung*, 1914, p. 674). — Les divers agents conservateurs utilisés, mélangés au lait destiné à l'analyse, présentent des inconvénients. Les auteurs préconisent l'emploi du sublimé corrosif dans la proportion de 30 à 40 centigr. pour 1 litre de lait. Ainsi additionné, le lait peut être conservé pour ainsi dire à l'état frais pendant 5 jours, sans que le degré d'acidité et les diverses constantes du lait soient influencés ; de plus, il est très possible de procéder à la recherche des nitrates.

Le bichlorure de mercure présente, il est vrai, l'inconvénient d'être toxique, mais on peut se mettre à l'abri des accidents possibles en ajoutant au lait une solution aqueuse à 10 p. 100 de rouge Congo, qui n'exerce aucune influence sur l'analyse.

Réaction colorée du naphтол-β. — MM. KATAYAMA et IKEDA. (*Yakugakuzasshi* d'octobre 1914). — Si l'on additionne une solution diluée de β-naphтол de quelques gouttes de SO^4H^2 concentré, puis d'une goutte de solution de nitrite de soude à 0.01 p. 100, il se produit une coloration violette, due vraisemblablement à la formation d'un dérivé quinonique du β-naphтол. Une solution de β-naphтол à 0.0002 p. 100 donne encore une coloration légèrement violette.

Réactions colorées permettant de distinguer l'essence de Wintergreen naturelle d'avec le salicylate de méthyle. — MM. G.-N. WATSON et L.-C. SAYVE (*Pharmaceutical Journal*, 1915, p. 281). — SO^4H^2 colore en noir l'essence de Wintergreen et non le salicylate de méthyle.

Avec SO^4H^2 additionné d'une très faible proportion d'une solution alcoolique d'héliotropine, l'essence naturelle donne une colo-

ration cramoisie, virant au violet foncé si l'on ajoute de l'alcool. Avec le salicylate de méthyle, la coloration jaune vif qu'on observe est due à l'héliotropine, et non à l'essence.

Avec SO^2H^2 additionné de chloral en solution aqueuse, l'essence naturelle donne une coloration verte; le salicylate de méthyle ne produit d'abord aucun changement de couleur, mais, au bout de quelque temps, le mélange prend une couleur violette.

Ch. P.

Dosage de la glycérine dans les préparations pharmaceutiques. — M. C. H. BRIGGS (*Pharmaceutical Journal*, 1913, 1 p. 137). — Le procédé est basé sur ce fait que la glycérine, additionnée de certaines substances non nuisibles, distille à basse température sous dix millimètres de pression.

La prise d'essai doit correspondre à 2 gr. environ de glycérine.

On introduit cette prise d'essai dans un ballon à distillation avec 0 gr. 50 de magnésie calcinée; on chauffe au bain-marie pendant 5 minutes; on ajoute 75 cc. d'essence de santal, et le mélange est distillé dans le vide jusqu'à ce qu'on ait recueilli les deux tiers de l'essence; le condenseur est lavé avec 100 cc. d'éther de pétrole, qui sont ajoutés au produit de la distillation; on lave de nouveau le condenseur avec 5 cc. d'eau, qu'on ajoute au liquide ci-dessus.

Dans une boule à séparation, on agite les liquides, et, après repos, on recueille la couche aqueuse dans une deuxième boule à séparation. Le liquide de la première boule est lavé trois fois avec 5 cc. d'eau, afin de dissoudre toute la glycérine; les solutions aqueuses sont lavées avec 30 cc. d'éther de pétrole, afin d'enlever toute trace d'essence, et recueillies dans une capsule; on évapore la majeure partie de l'eau à une température inférieure à 50°, et la capsule est placée dans le vide sulfurique pendant 24 heures.

La glycérine anhydre est pesée rapidement; son poids, multiplié par 0.97, donne le poids de glycérine commerciale correspondant.

A. D.

Titrage de l'opium. — M. DOHME (*Journal American Pharmaceutical Association*, 1913, p. 85) — 4 gr. de poudre d'opium sont épuisés par l'eau après macération de 12 heures ou agitation pendant 3 heures. Le liquide est ramené par évaporation à 50 cc. environ. Dans une boule à séparation, le liquide est alcalinisé à la soude ou à la potasse, afin de transformer la morphine en morphinate alcalin; on agite la solution à plusieurs reprises avec 20 cc. d'éther, afin de dissoudre les alcaloïdes autres que la morphine; la solution est alors acidifiée par SO^2H^2 , légèrement alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée par un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool isobutylique; les solutions

sont filtrées dans un appareil à distillation ; le filtre est lavé avec le mélange alcool butylique-chloroforme, et le tout est distillé. A la pression ordinaire, le chloroforme passe d'abord ; l'alcool butylique exige une diminution de pression. Le résidu de la distillation est repris par un volume déterminé d'acide titré, et l'excès d'acide est déterminé en présence du méthylorange. A. D.

Substances masquant les réactions colorées de la strychnine. — M. E. MAMELI. (*Bollettino chimico farmaceutico*, mai-septembre 1914). — L'auteur a constaté que la phénacétine, le paraminophénol, la phénocolle, le salacétol, l'acide protocatéchique, l'amylène-chloral, le gaïacol, l'acétylgaïacol, l'héroïne, l'hémitol, le pyramidon, le sulfophénate de zinc, la glycérine, l'acide chlorhydrique sont susceptibles de gêner les réactions colorées que donne la strychnine, dont l'une, celle d'Otto, consiste en une coloration violette que prend la solution sulfurique de strychnine au contact d'un cristal de bichromate de potasse ; l'autre, celle de Mandelin, consiste en une coloration bleu-violet que donne la strychnine au contact d'une solution sulfurique de vanadate d'ammonium, coloration qui passe au rose-violet, puis au rose, avec le temps ou par addition d'eau.

Il y a sans doute beaucoup d'autres substances gênant les deux réactions colorées d'Otto et de Mandelin que donne la strychnine, attendu que certaines d'entr'elles, au contact des mêmes réactifs, donnent elles-mêmes des colorations pouvant être confondues avec celles que donne la strychnine.

Le seul moyen d'éviter, dans les analyses toxicologiques, l'inconvénient résultant d'un mélange du poison recherché avec divers médicaments, consiste à recourir à des dissolvants appropriés, de manière à séparer la strychnine et à l'isoler à l'état de pureté. Pour obtenir ce résultat, on ne peut indiquer de méthode générale.

Nouvelle réaction de l'acide salicylique. — M. A.-W. SELF (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 521). — L'acide salicylique est traité d'abord par un mélange à volumes égaux de formaldéhyde à 40 p. 100 et de SO^4H^2 concentré. Cette solution doit être préparée à l'avance et refroidie ; on ajoute alors du vanadate d'ammonium. Une coloration bleu de Prusse immédiate, passant au bleu-verdâtre, puis au vert, se produit avec l'acide salicylique seulement. Avec deux centièmes de milligramme d'acide salicylique, on obtient une coloration très nette ; avec un milligramme, la coloration est intense. A. D.

Solubilité de l'acide citrique dans l'éther. — M. J. TAITT (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 244). — L'acide

citrique est soluble dans la proportion de 1 p.40 dans l'éther de densité = 0,720. C'est le chiffre qui a déjà été donné par Squire. Le degré de solubilité n'est plus le même avec des éthers qui, contenant une plus ou moins grande quantité d'eau et d'alcool, ont une densité supérieure à 0,720.

L'acide tartrique étant quatre à cinq fois moins soluble que l'acide citrique dans l'éther de densité = 0,720, on peut utiliser cette propriété pour faire une séparation approximative des deux acides.

Ch. P.

Composition du tannin. — M. L. F. HJIN (*Abstracts*, 1914, p. 567). — L'auteur a purifié le tannin commercial en précipitant une solution de ce produit par l'acétate de plomb, en séparant le précipité formé et en épuisant le filtratum par l'éther acétique; M. Hjin répète plusieurs fois cette opération et obtient finalement un produit ayant un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 117^{\circ}4$ et fournissant par hydrolyse de l'acide gallique et du glucose.

Le précipité plombique décomposé a donné, de son côté, un produit ayant un pouvoir rotatoire beaucoup plus faible $\alpha_D = + 28^{\circ}78$, et l'auteur pense que le tannin commercial, dont le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 75^{\circ}$ est un mélange de ces deux produits. Celui de ces deux produits dont le pouvoir rotatoire est le plus élevé serait, selon lui, un penta-digalloylglucose.

Si l'on se sert, pour purifier le tannin du commerce, d'acétate de zinc au lieu d'acétate de plomb, une des fractions a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 5^{\circ}16$ et le pouvoir rotatoire de l'autre est $\alpha_D = + 137^{\circ}85$. Ces deux produits fournissent d'ailleurs, par hydrolyse, de l'acide gallique et du glucose.

BIBLIOGRAPHIE

Aliments sucrés (*sucres, miels, siraps, confitures, sucreries, sucs de réglisse*), par MM. ROUX et MUTTELET. 1 vol. de 474 pages (Béranger, éditeur, 45 rue des Saints-Pères, Paris).

Ce volume fait partie de la collection des manuels pratiques à l'usage des laboratoires officiels et des experts. Il est divisé en deux parties.

Dans la première, les auteurs ont groupé les méthodes générales d'analyse et de recherches. Ils y décrivent les procédés qui sont applicables à tous les aliments sucrés et qui permettent de déceler ou de doser les diverses substances qui peuvent se rencontrer dans ces aliments.

Dans la partie du volume intitulée : méthodes spéciales d'analyse et de recherches, les auteurs examinent successivement les divers aliments sucrés. Ils indiquent, pour chacun d'eux, quel est le mode opé-

ratoire qu'il faut employer pour les mettre dans un état propre à l'application des méthodes générales. Ils décrivent aussi les procédés particuliers qui permettent de déceler certaines fraudes spéciales.

Le classement des matières de ce volume est donc très clair, et le chimiste n'éprouvera aucune perte de temps pour trouver les renseignements dont il aura besoin.

Dans la partie générale, les auteurs traitent successivement le dosage des sucres par la saccharimétrie optique et chimique, la caractérisation des matières colorantes qu'on peut rencontrer dans les aliments sucrés, la caractérisation des antiseptiques et des édulcorants, la caractérisation, la séparation et le dosage des principaux acides végétaux, les caractères des substances odorantes qui servent à aromatiser certains aliments sucrés.

Dans la deuxième partie (méthodes spéciales), les auteurs s'occupent successivement des miels, auxquels ils consacrent un chapitre très documenté, des sucres commerciaux (raffiné, blanc, cristallisé, etc.), des glucoses et du maltose, puis des sirops et limonades, des confitures, des gelées et des marmelades. On trouvera dans ce chapitre la reproduction *in extenso* du travail de M. Collin sur la caractérisation par l'examen microscopique des divers fruits qui ont servi à les préparer. Le chapitre suivant traite des sucreries (bonbons, dragées, etc.). Il faut, pour ces divers produits, des techniques particulières, qui sont minutieusement décrites. Enfin, le dernier chapitre de la seconde partie est relatif aux préparations à la réglisse.

Un appendice qui contient les documents législatifs et administratifs concernant les aliments sucrés termine cet excellent volume.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Les produits pharmaceutiques français et allemands, par M. CRONX (1). — La série des conférences de la *Société d'encouragement pour l'industrie nationale* se continue de semaine en semaine, et les conférenciers ont entrepris la tâche d'étudier les diverses fabrications susceptibles d'être assurées par l'industrie nationale.

Le samedi 17 avril, M. Fourneau, attaché à l'Institut Pasteur, faisait une conférence sur les *Produits pharmaceutiques*, ou plus exactement sur les *Produits chimiques utilisés comme médicaments*.

Après avoir montré que, depuis un certain nombre d'années, l'industrie pharmaceutique s'est considérablement développée, parallèlement aux progrès réalisés dans la fabrication des produits chimiques, M. Fourneau a émis très fermement l'opinion que l'industrie nationale est actuellement capable, pour ces produits, de satisfaire aux besoins de la consommation française.

En ce qui concerne les produits chimiques minéraux, la France a été jusqu'ici, pour certains d'entre eux, tributaire de l'Allemagne; c'est

(1) Cet article est emprunté à l'*Actualité scientifique* du 15 mai 1915.

ce qui avait lieu pour le brome, par exemple, qui venait des mines de Stassfurth et qu'on ne saurait retirer avantageusement des varechs dont on extrait l'iode ; on peut se procurer le brome et les bromures dans les États-Unis du Nord, mais les navires refusent de transporter le brome, qui est un liquide essentiellement dangereux à respirer et qui corrode le bois comme le fer.

En ce qui concerne l'iode, c'est peut-être le seul produit pour lequel l'Allemagne était tributaire de l'étranger. La France se suffit à peu près avec l'iode extrait de certains varechs récoltés sur la côte bretonne. L'iode consommé dans les autres pays d'Europe provient exclusivement des nitrates de soude du Chili.

Quant à la potasse caustique et aux sels de potasse, nous nous les procurions en Allemagne, mais il ne paraît pas impossible d'installer en France, dans des conditions satisfaisantes, la fabrication de ces produits, qui sont actuellement très rares et qui ont atteint des prix exorbitants.

C'est surtout dans la fabrication des produits chimiques organiques que les Allemands avaient acquis une supériorité incontestable ; il suffit de consulter les statistiques des douanes des différentes nations pour voir que l'Allemagne exportait, à elle seule, dans le monde entier, plus de ces produits que tous les autres pays réunis.

Depuis plusieurs mois, les industriels français ont installé des usines pour la fabrication de quelques-uns de ces produits ; c'est ainsi que les usines de produits chimiques du Rhône préparent sur une grande échelle l'antipyrine, le pyramidon, le véronal, l'aspirine, etc.

Néanmoins, les efforts qui seront faits en France ne pourront produire d'effets immédiats, et l'Allemagne conservera vraisemblablement, après la guerre, l'avantage de la situation prépondérante qu'elle a prise, grâce à sa puissante organisation économique et commerciale, qu'elle a créée depuis 1874.

Pour un certain nombre de produits chimiques, ceux provenant de la distillation de la houille, le phénol et ses nombreux dérivés, le toluène, le crésol, la naphthaline, l'Allemagne était le grand fournisseur de la France, et l'on devra s'appliquer à installer dans notre pays la fabrication de ces produits, qui répondent à de nombreux et pressants besoins.

M. Fourneau a, au cours de cette partie de sa conférence, vivement intéressé son auditoire en indiquant les diverses phases de la préparation de la stovaine, qu'il a découverte et qui est un succédané de la cocaïne.

Dans l'industrie chimique, l'acide acétique joue un rôle important ; la France est obligée de le faire venir d'Amérique, d'où il arrive à l'état d'acétate de chaux.

La soude est également une matière première extrêmement utile ; il semble qu'avec les chutes du Dauphiné, il sera facile de fabriquer de la soude électrolytique.

La morphine provenait d'Angleterre et d'Allemagne ; il est peu probable que la fabrication de ce produit puisse être créée en France, attendu que l'Angleterre traite directement en Orient dans d'excellentes conditions pour les achats d'opium ; toutefois, certaines personnes estiment qu'on pourrait faire en France une sérieuse tentative de ce côté.

Il y a chez nous un point qui préoccupe vivement les industriels qui fabriquent certains produits chimiques : c'est la question de l'alcool. En Allemagne, la Régie est, paraît-il, plus tolérante qu'en France au point de vue de la dénaturation. Il ne faudrait pas, d'après M. Fourneau, exagérer les inconvénients résultant du régime auquel est soumis l'alcool employé dans l'industrie chimique, attendu que la Régie, en France, se montre très libérale.

M. Fourneau a très judicieusement insisté sur la nécessité qui s'impose de faire en France plus qu'on n'a fait jusqu'ici, au point de vue de l'enseignement technique de la chimie ; on devra se préoccuper d'instruire des collaborateurs destinés à devenir des contremaîtres, des chefs de fabrication ; on devra donner, dans les Universités, aux études chimiques, une allure plus pratique et accueillir les travailleurs dans tous les laboratoires ; les industriels devront, comme cela se fait en Allemagne, posséder de vastes laboratoires, peuplés de chimistes intéressés à faire des recherches et généreusement payés.

Que trouve-t-on à la Sorbonne et ailleurs, a dit M. Fourneau ? de la poussière de laboratoire. Ce régime doit changer ; il faut créer de nouveaux et riches Instituts, aussi riches, aussi actifs et aussi honorés que ceux existant en Allemagne. Il faut fonder un enseignement spécial pour les grandes questions chimiques, pour la fabrication des matières colorantes, par exemple.

M. Fourneau a fait remarquer avec raison que nous avons, en France, des chimistes aussi instruits que ceux qu'on rencontre en Allemagne ; il suffit que ces chimistes dirigent leurs études du côté des applications pratiques. C'est dans le laboratoire que se trouve le germe des progrès industriels : la science et l'industrie sont sœurs ; elles doivent se prêter un appui réciproque.

L'École de pharmacie de Paris pourrait, avec les nombreux laboratoires qu'elle possède, constituer une excellente organisation avec laquelle on effectuerait des essais thérapeutiques.

Il est difficile de signaler avec beaucoup de détails les divers points traités par M. Fourneau ; il a entretenu son auditoire de la brevetabilité des produits chimiques. En Allemagne, a-t-il dit, on brevète simplement le procédé de fabrication, de telle sorte qu'un autre chercheur peut préparer le même produit par un autre procédé.

En France, si le produit est médicamenteux, il ne peut être breveté ; peut-être, si l'on veut encourager les chimistes à faire des découvertes, sera-t-on obligé d'imiter l'exemple des Allemands. On pourrait, selon M. Fourneau, réserver l'interdiction portée par la loi française aux préparations ou compositions pharmaceutiques et permettre la brevetabilité de tout produit chimique défini.

Certaines personnes demandent que, pour les produits chimiques, on ne puisse pas prendre de marque de fabrique consistant en une dénomination. M. Fourneau considère cette prétention comme excessive ; c'est d'ailleurs là une question fort complexe, qui se lie avec celle des brevets. Il serait peut-être possible de demander au législateur de décider qu'une dénomination donnée à un produit chimique médicamenteux et déposée comme marque de fabrique tombât dans le domaine public au bout de quinze années.

En France, nous aurons à perfectionner notre outillage, mais de ce côté, on ne rencontrera aucune difficulté, attendu que nous avons

d'excellents et de très ingénieux constructeurs. Nous pourrions, d'ailleurs, organiser des visites dans les succursales que plusieurs maisons allemandes avaient créées chez nous : ces visites seraient très instructives.

Il y aura, d'après M. Fourneau, beaucoup à prendre chez nos voisins d'outre-Rhin. Ils s'arrangeaient de manière à limiter le nombre des fabricants préparant un même produit, et ces fabricants formaient entre eux des cartels destinés à éviter la surproduction et à favoriser les intérêts des fabricants par l'établissement de prix de vente obligatoires pour tous. Il est probable qu'après les hostilités, les conventions liant les fabricants allemands avec des fabricants étrangers seront rompus : on pourra alors reconstituer de nouveaux accords, plus en harmonie avec les conditions nouvelles dans lesquelles se trouvera chez nous l'industrie chimique.

Le gouvernement sera certainement appelé à remanier ses tarifs douaniers. En ce qui concerne les produits chimiques, il devra éviter d'accorder aux fabricants une protection excessive qui serait préjudiciable aux intérêts du consommateur, et il devra avant tout laisser entrer en franchise complète toutes les matières premières, quelles qu'elles soient.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 20, Boulevard Richard-Lenoir, Paris, 41.

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER un bon oléoréfractomètre ou un réfractomètre de marque bien connue d'occasion. Adresser les offres au Bureau des *Annales*, 20, boul. Richard-Lenoir, Paris, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et le prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Le manonitromètre pour le titrage des cotons-poudres, acides de nitration, etc.,

Par M. V. PLANCHON.

Le dosage de l'azote des cotons-poudres ou nitro-celluloses est une opération indispensable pour la production régulière de ces substances. Les fabricants d'explosifs, de celluloïd, de pellicules, etc., ont journellement à effectuer des essais de ce genre pour s'assurer de la constance de leurs produits.

Ils ont également à vérifier constamment la richesse en acide azotique des mélanges nitrants qui sont, comme on sait, formés d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau. La proportion des composants de ces mélanges gouverne la nature des produits nitrés obtenus, et il est impossible de fabriquer régulièrement sans un contrôle permanent de la composition de ces acides.

Enfin, spécialement dans les poudreries, les conditions de réception comportent toujours, pour les fournisseurs, l'obligation de livrer des nitro-celluloses dont le titre (1) soit compris entre des limites assez rapprochées.

Pour effectuer ces dosages indispensables, il existe un certain nombre de procédés, dont les plus employés ont été récemment passés en revue et comparés, au point de vue de l'exactitude, par MM. Koehler, Marqueyrol, Lorette, Florentin et Jovinet (2).

Il résulte de ces travaux que « les deux méthodes les plus précises, soit pour l'analyse des nitrates, soit pour celle des nitro-celluloses sont la méthode Devarda modifiée et la méthode nitrométrique (3) ».

La méthode Devarda est d'une exécution longue et compliquée ; elle n'est à la portée que des chimistes exercés. Reste donc la méthode nitrométrique, qui jouit de la faveur générale et est employée presque partout.

Cette méthode donne, en effet, de bons résultats, et sa précision peut être considérée comme suffisante. Néanmoins elle n'est pas exempte de critiques, surtout lorsque le « nitromètre » n'est pas

(1) On appelle *titre* d'un coton-poudre le nombre de cent. cubes de bioxyde d'azote AzO_2 , mesuré à 0° et à la pression 760 mm., qui peut être dégagé par 1 gr. de ce coton-poudre. Ce titre varie, pour les sortes les plus usitées, entre 170 et 220 cc.

(2) *Annales de chimie analytique* 1911, p. 245 ; 1913, p. 45 et 89 ; 1914, p. 429.

(3) *Id.*, 1914, p. 437.

confié à des mains expérimentées et lorsqu'il faut, comme dans l'industrie, aller vite.

On peut reprocher au nitromètre :

1° d'exiger l'emploi de quantités trop faibles de matières premières. On opère, en effet, sur 3 à 4 décigr. au plus d'une substance très hygroscopique, et une erreur de quelques milligr. dans la pesée se traduit par plusieurs cc. de gaz dans le résultat ;

2° d'être extrêmement délicat en ce qui concerne la lecture du volume gazeux, et en particulier lorsqu'il s'agit de ramener préalablement le gaz à la pression atmosphérique ; il faut équilibrer des colonnes de liquides différents en tenant compte de leur densité. Cette source d'erreurs a motivé l'adjonction au nitromètre d'un mesureur spécial, mais celui-ci, que nous avons longuement expérimenté, complique la manœuvre et apporte avec lui d'autres causes d'inexactitude ;

3° de ne permettre qu'approximativement l'évaluation de la température du gaz, qui joue cependant un rôle très important dans la détermination du titre ;

4° de nécessiter une correction arbitraire de 2 cc., considérée comme constante pour tous les résultats, dans le but de compenser la solubilité du bioxyde d'azote dans l'acide sulfurique employé ;

5° de ne pas tenir compte de l'air qui existe en abondance dans la solution sulfurique des cotons-poudres préparée à la pression ordinaire ;

6° d'être très sensible au mode d'agitation : la violence et la durée plus ou moins grande des secousses imprimées à l'appareil pour effectuer la réaction, exercent une influence sur les résultats.

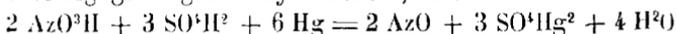
Pour ces diverses raisons, nous estimons qu'on ne peut guère compter, avec le nitromètre bien utilisé, sur une approximation dépassant 1 p. 100 du titre qu'il fournit.

Ce degré de précision, suffisant, il est vrai, dans la pratique, nous a paru pouvoir être dépassé, ou, tout au moins, être rendu plus facile à obtenir par des opérateurs moins habiles.

Nous avons, dans ce but, construit un appareil auquel nous avons donné le nom de *manonitromètre*. Son emploi est plus facile et moins délicat que celui du nitromètre ordinaire ; par la rapidité des opérations, il nous paraît répondre à tous les desiderata de la pratique industrielle.

Description de l'appareil. — Comme dans la méthode nitrométrique, nous faisons réagir, sur un poids connu de substance, du mercure et de l'acide sulfurique.

Il se dégage du gaz bioxyde d'azote, suivant la formule :



Tandis que, dans le nitromètre, on mesure directement le volume du bioxyde d'azote dégagé, nous préférons, suivant un principe antérieurement décrit, opérer dans le vide et mesurer la pression que donne le gaz formé. En rapprochant cette pression, exprimée en millimètres de mercure, de la capacité du vase de réaction, on obtient aisément le volume à 0° et 760 millim. du bioxyde d'azote formé dans l'opération.

L'appareil est disposé de la façon suivante :

Un flacon F, dont le goulot est rodé suivant un plan horizontal, et dont la capacité C est parfaitement connue, reçoit les matières réagissantes : mercure, acide sulfurique et un poids P de la substance à analyser.

Il est fermé par un bouchon métallique B, percé d'un canal en forme de T, dont les extrémités horizontales se prolongent par des tubes à l'extérieur.

Ce bouchon est posé sur l'ouverture du vase F avec interposition d'un joint circulaire en caoutchouc souple, et le tout est placé dans un étrier E, dont la vis V permet de serrer avec force le bouchon sur son siège et d'assurer l'étanchéité complète de la fermeture.

La branche gauche du bouchon communique, par le robinet P, avec une trompe à vide.

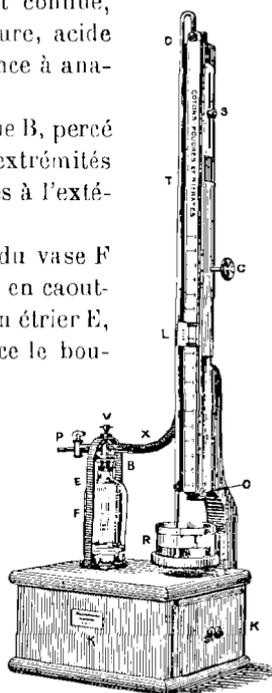
La branche droite du bouchon communique, par le tube de caoutchouc X fortement ligaturé, avec le manomètre proprement dit.

Celui-ci est formé d'un tube barométrique T, dont l'extrémité inférieure plonge dans un récipient aplati R, qui contient du mercure ; l'extrémité supérieure de ce tube barométrique est reliée avec un tube de verre recourbé, en bas duquel se trouve fixé, par une solide ligature, un tuyau de caoutchouc épais X communiquant avec le flacon F.

Un socle K, recevant intérieurement un poids qui assure la stabilité du système, supporte une solide règle verticale maintenant le tube barométrique.

A côté de celui-ci, et coulissant par l'intermédiaire de la crémaillère C, se trouve l'échelle graduée.

Cette échelle est divisée en millimètres ; elle est munie d'un



vernier pouvant coulisser sur toute sa hauteur; un bouton de serrage S, à sa partie supérieure, permet de l'immobiliser dans la position qui lui a été donnée en actionnant la crémaillère C.

Un dispositif très simple permet de substituer à l'échelle millimétrique d'autres règles graduées servant aux titrages spéciaux sans calculs.

L'appareil est complété (outre une bonne trompe à vide avec réservoir évitant les retours d'eau) par un vase de verre ou de métal rempli d'eau froide, dans lequel on peut plonger le flacon F avec son étrier, et par un thermomètre sensible au demi-degré.

Fonctionnement de l'appareil. — Tel qu'il vient d'être décrit, le manomètre est prêt à fonctionner. Il contient, comme il a été dit, les substances réagissantes, et l'étanchéité en est complète.

Si, maintenant, on fait agir la trompe, le robinet P étant ouvert, le vide se fait dans tout le système, et le mercure monte dans le tube du manomètre, jusqu'à une hauteur fixe correspondant à la pression barométrique du lieu au moment de l'expérience, diminuée de la tension de la vapeur d'eau; on ferme alors le robinet, et l'on manœuvre la crémaillère C de façon à amener le zéro de l'échelle en regard du sommet du mercure; on serre le bouton S.

On agite alors énergiquement le flacon F; la réaction commence au bout de quelques instants; le bioxyde d'azote se dégage, et la tension de ce gaz fait baisser le mercure du tube barométrique; on suit la descente du niveau, et, après quelques minutes, on constate que le mercure reste stationnaire et ne varie plus quelle que soit la violence des secousses imprimées au flacon.

On introduit alors celui-ci, avec son armature, dans le récipient d'eau fraîche; le mercure remonte par suite de la contraction due au refroidissement. Lorsqu'il ne bouge plus, on note au vernier la division à laquelle il s'est arrêté, ainsi que la température de l'eau t .

La division de l'échelle millimétrique exprime en millimètres et dixièmes de millimètre la force élastique F du gaz contenu dans l'appareil.

Connaissant F, t , le poids P de substance mise en réaction et la capacité C de l'appareil au moment de la dernière lecture, on peut aisément en déduire le titre de l'échantillon, qui est donné par la formule :

$$\text{Titre} = \frac{C \times F}{P} \times \frac{1}{760 (1 + 0,00366 t)}$$

Détermination de la capacité C. — Il faut connaître exactement le volume occupé par la masse gazeuse, sous la pression F, au moment où l'on effectue la lecture.

Le premier et principal élément de cette valeur est la contenance du flacon F et des tuyaux dont il est muni ; on la détermine aisément une fois pour toutes en pesant ou mesurant aussi exactement que possible la quantité d'eau que contient ce flacon et ses accessoires lorsqu'ils sont complètement remplis.

Pour cela, on pèse ensemble et à vide le flacon F, son bouchon muni des 2 tubes et l'étrier à vis ; on remplit ensuite le flacon d'eau à 15° ; on y adapte doucement le bouchon ; on installe l'étrier et l'on en serre fortement la vis. L'appareil se trouve rempli d'eau. On pèse à nouveau, et la différence de poids indique la capacité de cette partie de l'appareil.

Il faut, en second lieu, diminuer cette capacité du volume des substances réagissantes qui seront introduites lors des dosages. Le volume de ces substances sera rendu constant en employant toujours les mêmes quantités de réactifs et, approximativement, de substances à essayer. Si, par exemple, on opère sur 50 cc. de SO₂H², 15 cc. de mercure (204 gr.) et 2 gr. 5 de coton-poudre (densité 1,5), on prendra 66 cc. 5 comme volume constant de la masse réagissante, et l'on déduira 66,5 de la capacité trouvée en premier lieu.

Pour terminer, la capacité de l'appareil comporte le volume des tubes de verre ; cette capacité change suivant le titre de l'échantillon, et il est impossible de la fixer à l'avance, car elle suit les variations de F.

Mais le volume total du tube peut être facilement déterminé, pour toute sa longueur jusqu'au réservoir barométrique ; en ajoutant ce volume à celui du flacon, on aura un nombre constant, auquel il suffira, pour le rendre approprié exactement à chaque dosage, de retrancher le volume d'une colonne de mercure dépendant de la hauteur observée.

Une courte table, aisée à calculer, peut, d'ailleurs, éviter ce calcul ; elle donnera la capacité de l'appareil en fonction de F.

Exemple :

Vase de réaction + tube + étrier :		
remplis d'eau	996 gr. 5	} 761 cc. 5
vides.	235 0	
1 m. 60 tube à 13 cc. par mètre.		20 cc. 8
Capacité de l'appareil vide		782 cc. 3
Volume des substances réagissantes		66 5
		715 8
Espace de réaction		

Valeur nette de C.
 $715,8 - [(750 - F) \times 0,013]$.

F	C	F	C
750 mm. . . .	715,8	350 mm. . . .	710,6
650.	714,5	250.	709,3
550.	713,2	150.	708,0
450.	711,9	50.	706,7

Il est évident que ces déterminations sont faites une fois pour toutes et ne sont à recommencer que si le flacon à réaction doit être remplacé par suite de rupture ou autrement.

Mode opératoire. — La quantité de matière à employer pour l'essai n'est pas indifférente : on doit s'attacher à obtenir un volume de bioxyde d'azote tel que, pour une capacité C donnée, F soit aussi grand que possible.

La sensibilité de la méthode est d'autant plus grande que F est plus élevé.

En général, pour les cotons-poudres dégageant de 180 à 220 cc. de gaz, il convient d'opérer sur un poids qui soit approximativement égal à 1/300 de la capacité C.

Le coton doit être pesé avec la plus grande précision possible, en tenant compte de l'extrême facilité avec laquelle les composés cellulosiques, très divisés, absorbent et retiennent plusieurs centièmes d'humidité.

La substance doit être prise bien sèche dans l'étuve de dessiccation, introduite immédiatement dans une fiole à tare, puis pesée au milligr.

La possibilité d'opérer, dans notre méthode, sur un poids relativement élevé de coton-poudre réduit dans une forte mesure la cause d'erreur inhérente à l'emploi forcé, dans les autres procédés, de quelques décigr. seulement d'échantillon.

Le vase à réaction doit être parfaitement séché à l'acétone; on y introduit les quantités de mercure et de SO^4H^2 nécessaires, fixées une fois pour toutes, soit, comme dans l'exemple précédent, 15 cc. de mercure et 50 cc. de SO^4H^2 .

Pour le mercure, nous employons une balance Roberval avec tare préparée d'avance, et nous introduisons 204 gr. de mercure à 1 ou 2 gr. près.

Pour SO^4H^2 , on en mesure 50 cc. dans une éprouvette graduée, et on les verse dans le vase à réaction en s'aidant d'un entonnoir.

Conformément aux indications de MM. Kœhler et Marquoyrol,

l'acide sulfurique employé doit être au titre de 95 p. 100 environ, vérifié alcalimétriquement.

Plaçant ensuite sur le flacon un entonnoir à large ouverture, on y fait tomber par fraction l'échantillon pesé, et on le fait passer en s'aidant d'une baguette de verre effilée.

S'il s'agit de coton pulvé, en poussière fine, il est nécessaire de réserver préalablement la moitié de l'acide sulfurique et de s'en servir pour rincer à plusieurs reprises la fiole à tare et l'entonnoir, de façon qu'aucune parcelle ne reste en dehors du vase à réaction.

On adapte alors le bouchon métallique de l'appareil ; on dispose l'étrier ; on serre la vis de compression, et l'on relie la tubulure du bouchon au tube de caoutchouc.

En faisant le vide dans l'appareil, on constate que beaucoup d'air s'échappe du coton (1) faisant bouillonner SO^2H^2 ; le mouillage par l'acide et la dissolution de l'échantillon sont très activés par l'action du vide.

Le zéro de l'échelle est fixé lorsque le vide maximum compatible avec la puissance de la trompe a été fait dans l'appareil, et que le robinet P est fermé. Il faut s'assurer, par un repos de une ou deux minutes, que le niveau du mercure ne baisse pas. Lorsque le vide tient bien, on fixe le zéro en s'aidant du vernier coulisant et, au besoin, d'une loupe.

On procède à la réaction en saisissant avec les mains le vase F et son armature ; on imprime alors un mouvement giratoire, d'abord assez lent, pour activer la dissolution du coton-poudre, puis de plus en plus rapide ; on termine par des secousses assez violentes, tout en fixant des yeux le mercure du manomètre. En quelques minutes, celui-ci arrive à son niveau définitif, qu'une nouvelle agitation ne modifie plus.

On procède alors au refroidissement.

L'influence de la température à laquelle se fait la lecture est considérable. On se rend compte par le calcul qu'un degré de température correspond à plus d'un demi-degré dans le titre. Il est donc nécessaire d'amener correctement le gaz à une température connue. Pour cela, on plonge, comme il a été dit, le vase à réaction et son armature dans le récipient contenant quelques litres d'eau fraîche. Lorsque le mercure du manomètre est devenu stationnaire, on lit F au vernier, puis on lit au thermomètre la température t de l'eau.

(1) Cet air entraîné par le coton, se dissolvant en même temps que lui dans SO^2H^2 , joue certainement un rôle nuisible dans les titrages faits au nitromètre ordinaire.

Cette opération étant terminée, on a en main tous les éléments nécessaires pour calculer le résultat.

Le titre de l'échantillon, c'est-à-dire le volume de bioxyde d'azote (à 0° et 760 mm.) dégagé par 1 gr. du coton-poudre essayé, est donné par la formule :

$$\text{Titre} = \frac{C \times F}{P} \times \frac{1}{760 \times (1 + 0,00366 t)}$$

C, P, F et *t* ont été inscrits pendant l'opération. Quant à l'expression fractionnaire, sa valeur est trouvée en consultant les tables connues.

Exemple :

$$P = 2 \text{ gr. } 195 \quad C = 923 \text{ cc.} \quad F = 361 \quad t = 12^{\circ}$$

$$\text{Titre} = \frac{923 \times 361}{2,195} \times 0,001261 = 191 \text{ cc. } 1 \text{ d'AzO.}$$

La sensibilité de la méthode peut être fixée à 1/2 p. 100 du titre en plus ou en moins sur la moyenne de plusieurs dosages. On peut aller plus loin en opérant avec de très grands soins, mais il n'est pas inutile de faire remarquer que si, au lieu d'exprimer les résultats en volume de gaz dégagé, on les traduisait par le poids d'azote contenu dans 100 gr. de produit, l'approximation ci-dessus n'affecterait que le chiffre des centigrammes.

Titrage des acides de nitration. — On opère comme pour les cotons-poudres, en prenant un poids d'acide à essayer double de celui qui serait employé pour le coton-poudre. La formule permettant de calculer le résultat est la suivante :

$$\text{AzO}^3\text{H } 0/0 = \frac{C \times F}{P \times 3,546} \times \frac{1}{760 (1 + 0,00366 t)}$$

Exemple :

$$P = 4 \text{ gr. } 15 \quad C = 712 \text{ cc. } 5 \quad F = 352 \text{ mm.} \quad t = 12^{\circ}$$

$$\text{AzO}^3\text{H p. } 100 = 28,94 \text{ p. } 100.$$

Influence du titre de l'acide sulfurique et du mode d'agitation.

— On sait que, dans le nitromètre ordinaire, l'emploi d'un acide sulfurique qui ne soit ni trop concentré, ni trop dilué, est indispensable pour obtenir des résultats normaux. Même avec un acide convenable (94 p. 100), il faut tenir compte de la solubilité du bioxyde d'azote dans cet acide et faire subir aux résultats une correction qui est — assez arbitrairement — fixée à 2 cc., lesquels doivent être ajoutés au volume de gaz donné par 1 gr. de coton-poudre.

On sait également que l'agitation exagérée du nitromètre provoque une disparition progressive du gaz et peut fausser complètement les résultats.

Nous avons constaté que ces deux causes d'erreur sont considérablement atténuées dans l'emploi du manonitromètre.

Ainsi, du nitrate de potasse, traité au manonitromètre par de l'acide sulfurique contenant exactement 100 p. 100 de SO^2H^2 , a donné le titre de 220,6, après l'agitation normale d'une durée d'une minute et demie.

En prolongeant l'agitation pendant 15 minutes (400 secousses violentes), le titre lu sur l'échelle n'a baissé, après avoir ramené la température à son point initial, que de $0^{\circ},7$. Il a fallu 30 minutes (1.000 secousses), pour constater une déperdition de $1^{\circ},9$.

Avec de l'acide sulfurique à 97,5 p. 100 de SO^2H^2 , la déperdition a été pratiquement nulle.

Enfin l'acide sulfurique à 90 p. 100 a donné le même titre 220,6 que l'acide à 100 p. 100; toutefois la fin de la réaction a été beaucoup plus laborieuse à obtenir.

(On peut donc recommander, pour le manonitromètre, l'emploi de l'acide sulfurique à 66° du commerce, dont la richesse en SO^2H^2 peut varier de 93 à 97 p. 100).

Voici, d'autre part, ce qu'ont donné les essais d'un même échantillon de coton-poudre au manonitromètre, en se servant d'acide sulfurique à divers degrés de concentration :

Richesse de l'acide en SO^2H^2	Titre lu sur l'échelle
100 p. 100	190 cc. 6
97,5	192, 8
95,0	193, 1
92,5	193, 3
90,0	193, 3

L'emploi de ces divers acides aurait donné au nitromètre ordinaire des écarts pouvant dépasser 7 cc. (1).

Pour expliquer cette différence entre les résultats fournis par les deux appareils, nous croyons qu'elle a pour cause l'action de la pression. Dans le nitromètre ordinaire, le bioxyde d'azote se trouve plus ou moins comprimé au contact de l'acide sulfurique. Cette compression active singulièrement les réactions secondaires entre le gaz bioxyde d'azote et l'acide. Dans le manonitromètre, au contraire, le gaz est toujours raréfié; le vide partiel qui existe dans l'appareil contrarie fortement la dissolution et l'attaque du bioxyde d'azote par SO^2H^2 , même lorsque ce dernier est au maximum de concentration.

(1) Marqueyrol et Florentin, *Annales de chimie analytique* 1911, p. 249.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du cuivre. — MM. DENIGÈS et SIMONOT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août à décembre 1914). — Le procédé de dosage colorimétrique du cuivre que proposent MM. Denigès et Simonot consiste à appliquer la réaction qu'a fait connaître M. Denigès en 1889, réaction qui repose sur la transformation facile des sels de cuivre en bromure cuivrique sous l'influence du bromure de potassium et sur la déshydratation par l'acide sulfurique du sel produit, lequel, en dissolution dans l'excès de bromure de potassium, se manifeste par une coloration rouge-violacé.

Pour préparer le réactif préconisé par M. Denigès, on prend 100 gr. de bromure de potassium exempt de bromates, sur lesquels on verse peu à peu environ 150 cc. d'eau préalablement bouillie; on agite; on remplit jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau chaude, le matras, qui doit avoir une capacité de 200 cc.; on agite; on laisse refroidir; on complète les 200 cc. avec de l'eau froide; on agite, et l'on conserve cette solution pour l'usage.

En réalité, le réactif comporte un mélange de cette solution avec une certaine quantité d'acide sulfurique, mais la sensibilité du réactif diminue lorsque ce mélange est effectué quelque temps d'avance; il est donc préférable de ne le faire qu'au moment de l'emploi et de se borner à préparer d'avance la solution bromurée.

Lorsqu'on veut se servir du réactif, on met, dans un matras entouré d'eau glacée et de fragments de glace, 20 cc. de cette solution; on ajoute goutte à goutte, en agitant, 10 cc. de SO_2H^2 pur et concentré ($D = 1.84$); il faut avoir soin d'éviter un échauffement sensible du mélange et la mise en liberté du brome; après refroidissement, on décante ou l'on filtre sur cotou de verre ou sur amiante, afin de séparer le précipité de sulfate de potassium qui s'est formé; on conserve le liquide limpide dans un flacon bouché à l'émeri, en verre rouge ou brun. Ce réactif ne peut servir que pendant quelques jours.

Pour doser les sels de cuivre, on prend dans un tube à essai 2 cc. de ce réactif, qu'on additionne de 2 cc. de la solution cuivrique à examiner, qui doit être amenée à une teneur en acide sulfurique représentant en volume le cinquième du volume définitif. On compare la coloration ainsi obtenue avec celle qui se produit lorsqu'on mélange 2 cc. de réactif et 2 cc. d'une solution de sulfate de cuivre d'un titre connu, à laquelle on a préalablement ajouté un quart de son volume d'acide sulfurique pur, et l'on déduit, de cette comparaison, la quantité de cuivre existant dans la prise d'essai.

Pour ces dosages, on se sert avec avantage d'une solution de sulfate de cuivre contenant 0 gr. 50 de cuivre métal par litre, dont on prend 80 cc. ; on ajoute à ces 80 cc. de solution 20 cc. de SO^2H^2 pur, et, après refroidissement, on complète avec de l'eau le volume de 100 cc. ; cette solution contient 0 gr. 40 de cuivre par litre, soit 0 milligr. 2 pour 2 cc. Si elle est trop concentrée pour se prêter à une comparaison utile avec le liquide dans lequel on désire doser le cuivre, on la dilue avec SO^2H^2 au cinquième.

Si le cuivre se trouve dans un mélange complexe, on commence par l'électrolyser ; s'il est mélangé de matières organiques ou organisées, l'électrolyse doit être précédée d'une destruction nitro-sulfurique ou magnésienne.

On dissout le métal électrolysé dans l'acide nitrique ; on évapore à peu près à siccité en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique pur ; on reprend le résidu par un volume connu de SO^2H^2 au cinquième, et l'on procède aux comparaisons colorimétriques.

Ce procédé est surtout préconisé pour la détermination de faibles quantités de cuivre : dans ces cas, il l'emporte en sensibilité et en précision sur la méthode colorimétrique à l'ammoniaque.

Dosage des éthers dans les huiles essentielles. —

M. NIVIÈRE (*Bull. Soc. chimique de France*, 1914, p. 677). — On emploie habituellement, pour ce dosage, le mode opératoire suivant : dans un ballon en verre de 100 cc. environ, on pèse de 1 gr. 5 à 2 gr. d'essence ; on ajoute un volume connu de solution alcoolique titrée de potasse ; on munit le ballon d'un réfrigérant ascendant formé par un simple tube de verre, et l'on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure ; après refroidissement, on dilue le contenu du ballon avec 50 cc. d'eau, et l'on titre par SO^2H^2 en présence de la phénolphthaléine.

M. Béhal recommande d'opérer en tube fermé et au bain-marie ; il a observé, dans ces conditions, des écarts atteignant 3 p. 100.

M. Nivière a fait des essais comparatifs par les deux méthodes, et il a constaté qu'avec les essences de lavande et de bergamotte, l'acétate de linalyle et les formiates de benzyle et de terpényle, on obtient les mêmes résultats ; que, lorsqu'il existe des aldéhydes (il a opéré avec un mélange d'acétate de linalyle et d'ananthol), on obtient des résultats plus élevés en tube fermé. Aussi conclut-il que, pour le dosage des éthers dans les essences, il est préférable d'opérer la saponification à l'air libre.

Caractérisation de la morphine et des phénols à l'aide des sels d'uranium. — MM. ALOY et RABAUT (*Bull. Soc. chim. de France*, 1914, p. 680). — Si l'on ajoute un petit

cristal de nitrate d'urane à une solution de morphine dans l'alcool méthylique ou à une solution aqueuse de chlorhydrate de morphine, il se produit une coloration rouge. Cette réaction permet de caractériser 1/10 de milligr. de morphine. Elle est générale pour les corps à fonctions phénoliques : elle se produit avec le gaïacol, le salicylate de soude officinal, la morphine et ses sels, mais non avec l'anisol, le vératrol, le phénétol, le salicylate de soude neutre, l'héroïne. Cette réaction est spécifique de la fonction phénol ; les auteurs n'ont pu l'obtenir en dehors d'elle. Ils pensent qu'elle est due à la formation d'un composé d'urane coloré (phénate d'uranium), mais ils n'ont pu isoler ce composé à un état de pureté suffisant pour en faire l'analyse. En résumé, la réaction qu'ils indiquent permet de mettre en évidence le groupement phénolique et, par suite, de caractériser la morphine en la différenciant des autres alcaloïdes de l'opium et des bases végétales qui ne possèdent pas de fonction phénol.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation électrolytique du zinc, du cuivre et du fer d'avec l'arsenic. — MM. A. K. BALLS et C. C. Mc. DONNELL (*Journ. Ind. Eng. chem.*, 1915, p. 26, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1915, p. 200). — Le zinc, le cuivre, le fer et de petites quantités de plomb peuvent être séparés électrolytiquement d'avec l'arsenic en solution alcaline, pourvu que ce dernier soit à l'état pentavalent et qu'il y ait une quantité suffisante d'alcali (10 à 20 gr. pour 100 cc. d'électrolyte).

La potasse caustique est préférable à la soude caustique, et, dans le cas du cuivre et du fer, on additionne d'acide tartrique, afin d'éviter une précipitation gênante dans la solution alcaline. La qualité du dépôt du zinc est améliorée par addition à l'électrolyte de petites quantités de glycérine ou d'un mélange de glycérine et d'alcool. Dans le cas du fer, le courant doit être maintenu au-dessous de 1 ampère 7 par 100 centimètres carrés de cathode, afin d'empêcher tout dépôt de carbone.

On emploie de préférence un courant inférieur à une intensité de 1 ampère.

Le dépôt d'oxyde de fer peut être empêché par l'addition de quelques cc. d'alcool. P. T.

Réactif sensible de l'ammoniaque. — M. SARA STOWEL GRAVES (*Journal of american chemical Society*, 1915, p. 1171).

— Pour obtenir ce réactif, on mélange 50 cc. d'une solution saturée à froid de chlorure mercurique avec 15 gr. de chlorure de sodium ; on ajoute 35 cc. d'une solution saturée de carbonate de lithium et 65 cc. d'eau.

Ce réactif, plus sensible que celui de Nessler, précipite une solution de sulfate d'ammonium à 1/1000000. A. D.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique dans les sulfates. — M. NORTH (*American Journal of Pharmacy*, 1914, p. 249). — La méthode décrite est applicable en présence de tous les métaux alcalins et alcalino-terreux, de Zn, Cd, Ni, Al, Cu, Hg, et aussi des acides chlorhydrique, phosphorique et borique. La présence du fer est nuisible. C'est une modification de la méthode de Hinmann, qui n'est pas applicable en présence de l'ammoniaque, des phosphates et des borates, et dans laquelle HCl employé est oxydé par un contact prolongé avec le bichromate de potasse, le précipité de sulfate de baryte entraînant toujours du chromate.

North, dans la méthode basée sur la même réaction, emploie les solutions titrées suivantes :

Solution normale de bichromate de potasse (normale relativement à son pouvoir oxydant) ; 49 gr.033 de sel, préalablement pulvérisé et séché à 120°, pour 1000 cc. de solution.

Solution décimale d'hyposulfite de soude. On la met au point en la titrant sur un volume déterminé de solution de bichromate préalablement étendue au cinq millième, additionnée de 1 gr. d'iode de potassium dissous récemment dans 20 cc. de SO^2H^2 au dixième.

Solution de chlorure de baryum N/3 (40 gr.72 de $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$) équivalente à la solution de bichromate. On l'ajuste par une opération semblable à celle qui est décrite pour le dosage.

La prise d'essai de la solution de sulfate à essayer doit contenir environ 0 gr.16 de SO^2H^2 ; si elle est acide, on la neutralise d'abord par l'ammoniaque. On l'introduit dans une fiole graduée et jaugée à 100 cc. et pouvant être bouchée ; on la dilue à 30 cc., et l'on y ajoute HCl ($D=1,12$) en quantité telle que l'acidité de la solution soit de 4 p. 100 ; on chauffe à l'ébullition, et alors on y introduit 20 cc. de solution de $\text{BaCl}^2 \text{ N/3}$; on fait bouillir encore ; on ajoute 10 cc. de solution normale de bichromate, et l'on cesse de chauffer ; on ajoute, goutte par goutte, 15 cc. d'ammoniaque ($D=0,98$) contenant de l'acide acétique dans la proportion de 2 cc.36 p. 100, en agitant constamment le flacon après l'avoir bouché ; on laisse refroidir à la température ambiante ; on complète le volume à 100 cc., et l'on filtre le liquide sur une rondelle d'amianté ; on opère sur 40 cc. de ce liquide, auxquels on ajoute 1 gr. d'iode de potassium, dissous dans 20 cc. de SO^2H^2 au dixième, et on laisse en repos pendant six minutes ; on ajoute 40 cc. d'eau, et l'on titre l'iode libéré avec la solution d'hyposulfite. Pour constater la fin de l'opération, on ajoute de l'empois d'amidon au dernier moment, ou bien on peut s'en tenir à l'apparition dans le liquide d'une légère opalescence permanente. Le nombre de cc.

d'hyposulfite N/10 employés, multiplié par 0,008 = la quantité de SO_4H^2 contenue dans la prise d'essai. La cause d'erreur par entrainement du bichromate dans le précipité barytique est évitée par l'emploi de HCl en suffisante quantité pour retenir le chromate de baryte en solution. L'ammoniaque convenablement diluée est ajoutée goutte à goutte, de manière à ne précipiter le chromate de baryte que progressivement, surtout lorsqu'on approche de la fin de cette addition.

L'acide acétique n'est pas modifié par le bichromate dans les conditions prescrites. Il est important que l'excès de cet acide ne soit pas supérieur à 0 cc. 5, quantité presque équivalente à 10 cc. de solution normale de bichromate. De nombreux chromates sont très facilement solubles dans l'acide acétique dilué, et, d'autre part, un excès inutile de cet acide aurait une influence marquée sur le chromate de baryte en le dissolvant, et le résultat serait trop élevé.

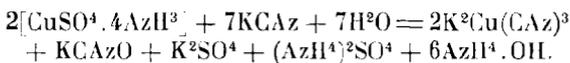
L'emploi de cet acide permet l'application de la méthode en présence des borates, et spécialement des phosphates, mais toutefois dans certaines limites pour ces derniers.

Ordinairement, on opère sur 0 gr. 16 de SO_4H^2 . Si, cependant, la proportion de SO_4H^2 dans l'essai était telle qu'on ne pût en avoir cette quantité qu'en augmentant notablement la quantité des autres sels alcalins ou métalliques, il serait nécessaire de tenir compte de la solubilité du chromate de baryte, qui, dans les conditions données, correspondrait à 0 cc. 3 d'hyposulfite N/10. Cette quantité sera déduite de la quantité totale trouvée.

Ch. P.

Recherche de cyanures en présence de ferrocyanures, de ferriyanures et de sulfocyanures. — M. O. L. BARNEBEY (*Chemical News*, 1914, p. 274). — La réaction sur laquelle est basée cette recherche repose sur la solubilité du sulfure de cuivre dans les cyanures alcalins.

On prépare une solution ammoniacale de cuivre en dissolvant dans l'eau 1 gr. 25 de sulfate de cuivre cristallisé, rendant ammoniacal et complétant le volume à un litre. Chaque centimètre cube de cette solution équivaut à environ 0 gr. 000473 d'acide cyanhydrique, suivant la réaction suivante (laquelle cependant est empirique).



Pour l'essai, on procède de la manière suivante :

On fait passer une bulle ou deux de gaz sulfhydrique ou bien on ajoute quelques gouttes d'eau sulfhydrique à une petite quantité de la solution type de cuivre, la quantité employée de celle-ci dépendant de la sensibilité désirée. Cette solution est alors ajoutée

à la solution ammoniacale inconnue ou *vice versa*, en agitant constamment.

Si la coloration disparaît, cela indique la présence de cyanures. L'addition de solution cupro-ammoniacale se fait jusqu'à légère coloration. Du volume de solution de cuivre employé on peut déduire un dosage approximatif.

En présence de ferrocyanures, le dosage n'est pas quantitatif.

La coloration obtenue par 0 cc. 1 de solution de cuivre dans un volume de 5 cc. est détruite par 0 cc. 2 d'une solution de cyanure de potassium N/100, quand l'essai est pratiqué comme il est indiqué ci-dessus.

En présence de 50 cc. de solution de sulfocyanure de potassium (équivalente à 2 gr.), 0 milligr. 5 d'acide cyanhydrique peut être décelé.

Avec 50 cc. d'une solution à 4 p.100 de ferrocyanure de potassium, 1 milligr. d'acide cyanhydrique est retrouvé. P. T.

La diphenylbenzidine pour la recherche des nitrates et des nitrites. — MM. E. A. LETTS et F. W. REA (*Journal of the American Chemical Society*, 1914, p. 1157).

— On se sert de la diphenylamine en solution sulfurique pour rechercher et doser les nitrates et les nitrites, avec lesquels le réactif donne une coloration bleue.

D'après Kehrman et Micewitz, cette coloration n'est pas due à la diphenylamine elle-même ; en présence des oxydants, celle-ci se trouve déshydrogénée et transformée en tétraphénylhydrazine, et, par isomérisation, cette tétraphénylhydrazine est transformée en diphenylbenzidine, et c'est l'oxydation de cette dernière qui donne la coloration bleue.

Il y a donc intérêt à substituer la diphenylbenzidine à la diphenylamine pour caractériser et doser les nitrates et les nitrites. Les auteurs proposent d'employer une solution de 1 centigr. de diphenylbenzidine dans 50 cc. de SO^4H^2 . Cette solution ne peut se conserver pendant plus de 8 jours, car elle tend à bleuir spontanément.

Les auteurs ont constaté que la coloration est d'autant plus foncée que la prise d'essai contient plus de nitrates ; on peut doser ceux-ci si l'on opère toujours à la même température et si l'on emploie les mêmes proportions de réactif.

La réaction préconisée par MM. Letts et Rea est effectuée de la manière suivante :

Liquide à essayer	0 cc. 5
Solution sulfurique de dyphenylbenzidine	0 — 3
Acide sulfurique pur	1 — 2

Après un contact d'une heure, on compare la coloration avec

celle qu'on obtient en opérant sur une solution contenant une quantité connue de nitrate (1).

Dosage du fer, du mercure et de l'arsenic dans l'acide sulfurique. — M. H. NISJENSON (*Pharm. Journ.*, 1914, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1914, p. 1086). — Dans un vase d'Erlenmeyer, on introduit 60 gr. de zinc pur et 100 cc. de SO_4H^2 exempt d'acide nitreux, qu'on verse à l'aide d'une burette. L'hydrogène qui se dégage passe dans un petit Erlenmeyer contenant 1 cc. de brome, 100 cc. d'eau et quelques gouttes de SO_4H^2 . Au bout d'une heure et demie environ, tout le zinc est dissous; le reste du zinc, qui contient le mercure sous forme d'amalgame, est filtré, lavé et séché; après l'avoir mélangé avec de la chaux fraîchement calcinée, on l'introduit dans un creuset de porcelaine, muni d'un couvercle taré; le couvercle est rempli d'eau, et le creuset est chauffé avec précautions pendant 10 minutes. Le couvercle est ensuite lavé à l'alcool, séché et pesé.

Le fer se trouve dans le filtratum; on le titre avec le permanganate de potassium N/100. L'arsenic est absorbé sous forme d'hydrogène arsénié par la solution de brome. On évapore ce dernier, puis la solution incolore est réduite par ébullition avec du sulfite de sodium, après quoi on acidule par HCl. L'arsenic est titré à l'aide d'une solution de bromate de potassium N/10 en employant l'indigo comme indicateur (1 cc. correspond à 0 gr.00375 d'arsenic).

P. T.

Détermination volumétrique de la phénolphtaléine. — M. MIRKIN (*American Journal of Pharmacy*, 1914, p. 307). — La plupart des méthodes données jusqu'à présent pour cette détermination sont gravimétriques, et, à cause de la nature organique du corps, elles sont délicates et insuffisantes.

L'auteur a étudié une méthode volumétrique reposant sur la formation d'une oxime bien définie.

1 gr. de phénolphtaléine, 0 gr. 8 de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 0 gr. 52 de solution de soude caustique à 90 p. 100 sont triturés ensemble pour faire un mélange homogène, qu'on fait ensuite dissoudre dans 35 à 40 cc. d'alcool absolu; on fait bouillir la solution pendant 2 ou 3 heures dans un appareil à reflux, jusqu'à ce qu'elle ait acquis une couleur jaune; on laisse refroidir; on ajoute de l'eau, et l'on transvase dans une fiole jaugée à 250 cc.; on ajoute 10 cc. de SO_4H^2 à 10 p. 100, et l'on complète le volume de 250 cc. avec de l'eau.

(1) Nous croyons devoir faire remarquer que nous avons publié dans les *Annales de chimie analytique* (1914, p. 174) un article dans lesquels MM. Marquoyrol et Muraur ont proposé de substituer la diphenylbenzidine à la diphenylamine pour la recherche des oxydants, et qu'ils ont indiqué dans cet article le mode de préparation de ce nouveau réactif. (*Rédaction*).

50 cc. de cette solution, prélevés pour le titrage, sont d'abord neutralisés en employant le méthylorange comme indicateur. L'excès d'hydroxylamine est titré avec la solution de soude N/10 en présence de la phtaléine du phénol.

On fait un essai de contrôle à blanc, en employant les mêmes quantités d'hydroxylamine, de soude et d'alcool, qu'on porte à l'ébullition de la même manière et pendant le même temps, et qu'on amène finalement au même volume de liquide. La différence entre les quantités de cc. de liqueur alcaline N/10 employée dans les deux essais, multipliée par 316, donne la quantité de phénol-phtaléine correspondante.

S'il s'agit d'un essai de comprimés, ceux-ci, d'abord pulvérisés, sont traités par l'alcool absolu et par décantations successives, jusqu'à épuisement de tout ce qui est soluble; il est d'ailleurs facile de s'assurer du moment où l'alcool ne dissout plus de phénol-phtaléine; on amène la solution à un volume déterminé, sur lequel on prend une quantité convenable pour le titrage.

Cette méthode, conduite avec soin, donne, d'après l'auteur, des résultats exacts. La couleur jaune que prend, après ébullition, la solution alcoolique ne gêne pas, à cause de l'état de dilution de cette solution.

Les comprimés contiennent fréquemment du sucre de lait ou de canne. Le premier est insoluble dans l'alcool absolu. Si l'on craint une influence du sucre de canne dans les résultats, on peut en ajouter la même quantité dans l'essai de contrôle à blanc.

Ch. P.

Acidité de l'eau oxygénée. — M. J. STANLEY WHITE (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 316). — L'eau oxygénée, en solution alcaline, se décompose rapidement. Lorsqu'elle est neutre, elle emprunte au verre dans lequel elle est renfermée une alcalinité suffisante pour devenir instable. Il faut donc, pour assurer sa conservation, qu'elle possède un certain degré d'acidité. Les Pharmacopées anglaises et des Etats-Unis admettent une proportion d'acide de 0,049 p.100 calculée en SO_4H^2 , mais les méthodes de titrage de cette acidité sont différentes dans les deux Pharmacopées. Malgré la concentration préalable de la prise d'essai jusqu'aux $\frac{2}{5}$ de son volume primitif, l'oxygène n'est pas entièrement chassé de la solution, puisqu'il est possible de concentrer l'eau oxygénée, par évaporation, jusqu'à 40 p.100, et il a été aussi reconnu que la présence de l'oxygène a une influence marquée sur l'exactitude du titrage acidimétrique.

L'auteur propose de doser l'acidité en utilisant le procédé qui a été indiqué par M. Murray (*Journ. amer. pharm. Ass.* 1914), et qu'il a modifié comme il suit : dans un long tube de 30 à 35 centimètres, on introduit 25 cc. d'eau oxygénée, qu'on additionne d'un excès de solution de soude N/10; on ajoute 3 gr. environ de

Pierre ponce platinée, et l'on place le tube au bain-marie pendant environ 15 minutes, ou jusqu'à ce que le peroxyde d'hydrogène soit entièrement décomposé; on titre alors l'excès d'alcalinité, d'où l'on déduit la proportion d'acidité de l'eau. (On platine la pierre-ponce en la mouillant à plusieurs reprises avec une solution de chlorure de platine et en calcinant chaque fois. La même pierre ponce peut servir pour plusieurs essais). Ch. P.

Réaction de la cocaïne. — M. F. PISANI (*Rend. Società chimica italiana*, 1914, p. 132). — Si l'on chauffe la cocaïne ou son chlorhydrate avec quelques gouttes de SO^4H^2 additionné de 2 p. 100 de formol, il se développe une coloration rouge d'autant plus intense que la température est plus élevée. Cette coloration disparaît, et un précipité grisâtre se forme.

Cette réaction ne se produit pas avec l'atropine, la quinine, la cinchonine, la brucine, la morphine, l'apomorphine, la codéine et la narcotine. La papavérine seule donne une coloration rouge comme la cocaïne, mais cette coloration passe au jaune, puis au brun, puis au jaune-orangé.

Réaction de l'huile de sésame. — A. T. BOSCH (*Merck's Report*, 1914, p. 96). — On dissout 1 goutte d'huile dans 1 cc. d'éther de pétrole ou de benzine ou de chloroforme; on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 et 1 cc. d'eau oxygénée; l'huile de sésame prend une coloration violette.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Verrerie pour instruments scientifiques (*Journal suisse de pharmacie* du 20 mai 1913). — On sait que l'Allemagne avait, pour ainsi dire, monopolisé la fabrication de la verrerie destinée à la construction des instruments scientifiques. Les industriels de ce pays ne pouvant plus exporter facilement leurs produits, on s'est préoccupé ailleurs de pourvoir à leur remplacement.

En France, la verrerie Appert frères, de Clichy, fabrique le verre *séraz*, qui est neutre et qui ne colore pas une solution de phénol-phtaléine, même lorsqu'il est soumis à une température de 127° pendant une heure. Ce verre sert pour la fabrication des ampoules destinées à contenir des liquides injectables. La même verrerie fabrique du verre pour les tubes à rayons X et pour la construction d'appareils chimiques.

En Angleterre, une Commission a été chargée d'étudier la question du verre; cette Commission vient de déposer son rapport, duquel sont extraits les renseignements suivants: le verre pour l'optique se trouve en quantité suffisante dans le pays. Il n'en est pas de même pour les verres destinés aux appareils photographiques et aux microscopes. On éprouve, en Angleterre, des difficultés pour se procurer des sels purs

de baryum. Les verres à base de baryte, à haute réfraction et faible dispersion, ne peuvent donc être fabriqués dans ce pays. Les meilleures verreries n'ont qu'un choix de 20 à 30 types de verre, tandis qu'en Allemagne on en trouve 70 espèces.

Le rapport insiste pour qu'on se livre en Angleterre à des recherches de laboratoire dirigées de manière à venir en aide aux fabricants.

La Commission a publié une série de formules résultant de plus de 400 expériences de fusion. Voici quelques-unes de ces formules :

<i>Verre dur pour ampoules.</i>		<i>Verre pour lampes de mineurs.</i>	
Sable	67,0	Sable	65,0
Alumine	10,0	Soude	14,0
Craie	12,5	Borax anhydre	24,0
Magnésie	0,5	Alumine	1,0
Nitrate de potassium	1,0	Oxyde d'antimoine	1,0
Soude	17,0	Acide arsénieux	2,0
Borax anhydre	8,0	Nitrate de potassium	3,0
<i>Verre pour tubes à combustion.</i>		Craie 0,6	
Sable	68,2	<i>Verre tendre pour appareils ordinaires.</i>	
Soude	5,5	I. Sable siliceux	67,0
Alumine	6,2	Soude (carb. desodium).	34,2
Craie	13,0	Craie (carb. de calcium).	11,5
Nitrate de potassium	4,3	Alumine	6,7
Borax anhydre	5,5	II. Sable	67,0
Fluorure de calcium	1,0	Soude	29,0
Carbonate de baryum	8,8	Craie	9,6
<i>Verre résistant, genre Iéna.</i>		Fluorure de calcium	1,6
Sable	65,5	Alumine	8,3
Alumine	2,5	Borax anhydre	2,0
Soude	10,2		
Borax	13,0		
Oxyde de zinc	8,0		
Magnésie	5,0		

BIBLIOGRAPHIE

Le problème juridique du Camembert, par FRANCIS MARRE, chimiste expert près la Cour d'appel de Paris et les Tribunaux de la Seine. (Société d'éditions scientifiques françaises, 25, rue Lauriston, Paris). Prix : 2 francs.

Qu'est exactement le fromage de Camembert ? Quelle est sa définition légale ? Quelle est sa composition normale ? Ces trois questions sont intéressantes, non seulement pour les spécialistes et les négociants, qui ont besoin d'être en règle avec les prescriptions impérieuses de la loi de 1905, mais pour les consommateurs, qui, de plus en plus, tiennent à savoir de façon très nette ce qu'on leur vend, ce qu'ils achètent et ce qu'ils mangent.

M. Francis Marre a étudié le Camembert dans tous les détails de sa fabrication. Il expose dans son livre sur quelles bases rigoureusement

scientifiques se fonde, à l'heure actuelle, sa technique, et il arrive ainsi à préciser les divers caractères auxquels on peut reconnaître un Camembert parfait.

L'ouvrage est écrit dans une langue claire ; il est facile à consulter et trouvera place dans la bibliothèque de tous les commerçants, aussi bien que dans celle des chimistes qui s'adonnent plus spécialement à l'analyse des produits de laiterie.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER un bon oléoréfractomètre ou un réfractomètre de marque bien connue d'occasion. Adresser les offres au Bureau des *Annales*, 20, boul. Richard-Lenoir, Paris, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et le prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche systématique sur l'augmentation de l'extrait sec du lait après écrémage,

Par M. le Dr GIACOMO TELLERA.

A la suite d'une longue série d'expériences précises faites sur des laits écrémés, le docteur Formenti est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Dans la majeure partie des cas, on observe, après écrémage partiel ou complet du lait, une augmentation de l'extrait sec.

2° Il n'est pas possible d'établir une règle ou un rapport fixe déterminé entre le degré de l'écrémage et l'augmentation du résidu sec, parce que la quantité de ce dernier varie d'une manière irrégulière.

3° L'augmentation de l'extrait sec est beaucoup plus constante dans les échantillons purs (échantillons provenant d'étables) que dans ceux du commerce, parce que ceux-ci ont subi une certaine *préparation*.

4° Etant donnée l'augmentation de l'extrait sec dégraissé, les laits peuvent être falsifiés par addition de 5 p. 100 et même de 10 p. 100 d'eau, sans qu'on puisse l'établir au moyen du résidu sec.

Ayant eu l'occasion de consulter les tables annexées à l'intéressant travail du Dr Formenti, je crois opportun de citer quelques-unes de mes observations.

1° L'augmentation de l'extrait sec du lait écrémé est logique et devrait être soumise à une loi générale mathématique. En effet, j'ai trouvé la formule suivante pour la calculer :

$$\frac{r}{100 - g} = \frac{r'}{100}$$

formule dans laquelle r exprime l'extrait sec dégraissé primitif, g les matières grasses enlevées avec la crème, r' l'extrait sec dégraissé du lait écrémé.

2° Tenant compte de la différence entre le résidu trouvé et calculé qui peut provenir de petites erreurs d'observation, de petites pertes ou d'une légère augmentation par oxydation, nous arrivons au chiffre de 0,25.

Sur 206 échantillons étudiés par le Dr Formenti, il ne s'en est trouvé que 22 qui, après écrémage, ont donné un résidu sec anormal, avec une différence entre le chiffre trouvé et le chiffre calculé supérieur à 0,25.

OCTOBRE 1915.

Il est bon de noter, que dans les 22 cas cités, la différence était supérieure, ce qui permet plus facilement de l'attribuer à des erreurs d'analyse indépendantes du savoir-faire de l'opérateur.

3° Sur 55 échantillons provenant d'étables, un seul a montré une différence sensible. C'était un lait de constitution évidemment anormale, car il contenait 8,62 p. 100 d'extrait sec et 3,40 p. 100 de matières grasses. Sur 151 échantillons de laits commerciaux, la différence pour 8 d'entre eux (normaux) variait de 0,27 à 0,42; pour 11 (mouillés), la différence a été de 0,27 à 0,42, et pour 2 (mouillés) de 0,59 à 0,81.

Les différences de 0,59 et 0,81, trouvées pour les n^{os} 23 et 21 du tableau n^o 1, sont des valeurs exceptionnelles, que nous ne pouvons aucunement expliquer, puisque la crème obtenue au n^o 23 aurait dû être constituée par 2/3 d'eau pure et celle du n^o 21 par 3/4.

Conclusions. — En général, le résidu sec d'un lait écrémé correspond à sa valeur théorique calculée, mais, comme cela a été judicieusement remarqué par le D^r Formenti, l'augmentation du résidu sec, dans les échantillons commerciaux, varie d'une manière irrégulière.

Naturellement, l'addition d'un lait écrémé à un lait entier fait augmenter le résidu sec de ce dernier, mais nécessairement un tel résidu doit être inférieur à celui du lait écrémé ajouté, et, par conséquent, si un lait du commerce donne un résidu sec bien supérieur au maximum trouvé par le D^r Formenti (10,17, tableau n^o V), ce lait doit être sans aucun doute de constitution

TABLEAU I.
Laits du commerce écrémés dans des capsules plates.

Qualité du lait	Matières grasses 0,0 du lait			Extrait-sec du lait			
	Originnaire	Ecrémé	Différence après écrémage	Originnaire	Ecrémé		Différence
					Trouvé	Calculé	
A.	3,70	2,95	0,75	8,88	9,10	8,94	- 0,10
N.	3,60	2,75	0,85	8,92	9,04	8,99	- 0,05
N.	3,40	2,60	0,80	8,96	9,12	9,03	- 0,09
A. +	3,90	1,00	2,90	8,03	9,07	8,26	- 0,81
A. +	3,60	1,60	2,60	8,47	9,28	8,69	- 0,59
N.	4,00	1,50	2,50	9,20	9,59	9,43	- 0,16
N.	3,67	1,10	2,57	9,07	9,42	9,30	+ 0,12
S.	2,50	0,40	2,10	9,49	9,69	9,69	0,00
N.	3,20	0,82	2,38	9,19	9,35	9,41	+ 0,06
N.	3,75	0,65	3,10	9,23	9,69	9,52	- 0,17

TABLEAU II.
Laits du commerce écrémés dans des bédiers.

Qualité du lait	Matières grasses 0/0 du lait			Extrait sec du lait			
	Originnaire	Ecrémé	Différence après écrémage	Originnaire	Ecrémé		Différence
					Trouvé	Calculé	
N.	3,70	2,80	0,90	9,20	9,30	9,28	- 0,02
N.	3,70	4,40	1,30	8,91	8,87	9,02	+ 0,15
N.	3,30	2,22	1,08	9,05	9,14	9,14	0,00
A.	2,95	2,40	0,55	8,07	8,14	8,14	- 0,03
S.	2,62	1,20	1,42	8,97	9,09	9,00	- 0,09
N.	3,75	1,85	1,90	9,06	9,11	9,17	+ 0,06
N.	3,80	1,85	1,95	9,32	9,64	9,50	- 0,14

TABLEAU III.
Laits du commerce écrémés dans entonnoirs à séparation.

Qualité du lait	Matières grasses 0/0 du lait			Extrait sec du lait			
	Originnaire	Ecrémé	Différence après écrémage	Originnaire	Ecrémé		Différence
					Trouvé	Calculé	
N.	3,50	2,40	1,40	9,50	9,45	9,65	+ 0,20
N.	3,80	2,25	1,55	9,04	9,28	9,18	- 0,10
A.	3,20	1,50	1,70	7,60	7,85	7,73	- 0,12
A.	3,30	1,60	1,70	8,42	8,61	8,55	- 0,06
N.	3,70	2,20	1,50	9,24	9,43	9,38	- 0,05
N.	3,70	2,00	1,70	8,98	9,11	9,13	- 0,02

TABLEAU IV.
Laits écrémés à la centrifugeuse.

Qualité du lait	Matières grasses 0/0 du lait			Extrait sec du lait			
	Originnaire	Ecrémé	Différence après écrémage	Originnaire	Ecrémé		Différence
					Trouvé	Calculé	
A.	3,52	0,10	3,42	8,84	9,22	9,15	- 0,07
N.	3,47	0,12	3,35	8,94	9,21	9,24	- 0,03
N.	3,60	0,15	3,45	9,10	9,44	9,42	- 0,02
S.	2,90	0,10	2,80	9,21	9,47	9,47	0,00
A.	3,30	0,05	3,25	8,75	9,28	9,04	- 0,24

TABLEAU V.

Laits (échantillons d'étables) écrémés dans béchers.

Qualité du lait	Matières grasses 0/0 du lait			Extrait sec du lait			
	Originnaire	Ecrémé	Différence après écrémage	Originnaire	Ecrémé		Différence
					Trouvé	Calculé	
N.	3,70	4,45	2,55	9,36	9,76	9,60	— 0,16
N.	3,80	2,05	1,75	9,13	9,49	9,29	— 0,20
N.	3,40	1,35	2,05	9,28	9,65	9,47	— 0,18
N.	3,50	1,00	2,50	9,43	9,65	9,57	— 0,08
N.	3,10	1,70	1,40	9,35	9,50	9,48	— 0,02

anormale. Je crois enfin utile, pour mieux préciser mes observations, de reproduire les tableaux annexés au travail du D^r Formenti, me limitant aux renseignements principaux (matières grasses et extrait sec).

La qualité du lait est indiquée par la lettre N, normal; A. mouillé; S. écrémé.

Quelques particularités relatives à l'épuisement acétonique des gommés et des produits du caoutchouc,

Par M. A. HUTIN.

Comme on le sait, l'épuisement par l'acétone des gommés brutes, des régénérés, et de divers mélanges de caoutchouc, enlève à ceux-ci les résines diverses naturelles, les résines ajoutées, les huiles de toute espèce (minérales, végétales, animales), les cires de toute provenance, les paraffines, etc., laissant non touchés certains glycérides et les brais.

Cette détermination est donc très importante. Nous en avons expliqué précédemment la technique.

Nous désirons attirer l'attention sur le point suivant, qui est d'une grande importance, et que nous n'avons encore vu signalé dans aucune publication concernant le caoutchouc. Tous les ouvrages disent de peser le résidu acétonique jusqu'à poids constant. Beaucoup décrivent des étuves à acide carbonique, qui, à notre avis, n'atteignent pas parfaitement le but cherché.

En effet, au lieu d'avoir un poids constant, on observe une augmentation très sensible du poids, quelques précautions qu'on prenne pour la pesée.

Y a-t-il là une oxydation des résines? Nous l'ignorons. Tout ce

qu'on peut constater, c'est le peu de sûreté des chiffres obtenus, à moins de concentrer les extraits acétoniques dans le vide. On peut obtenir alors un poids constant. Sinon, on peut être exposé à trouver jusqu'à 20 p. 100, et même davantage, en plus du poids réel.

Appareil à séparations.

Par M. L. BERTIAUX.

Cet appareil, très robuste, diffère complètement de celui de Rothe; il permet la séparation du fer d'avec les autres métaux, au moyen de l'éther (méthode de Rothe) (1). Le double réfrigérant dont il est muni permet d'effectuer cette séparation à froid.

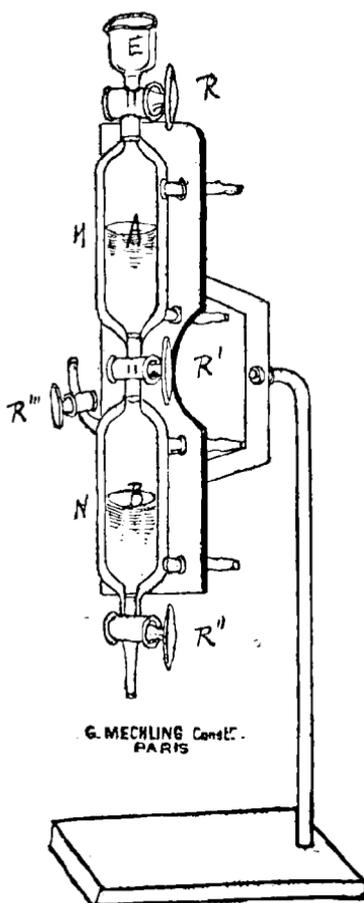
L'appareil est constitué par deux récipients en verre A et B, de 200 cc. environ de capacité chacun, reliés entre eux par le robinet R' et possédant chacun, à son extrémité, un autre robinet R et R". Ces robinets sont assez forts et très bien rodés pour retenir l'éther et sa vapeur.

Un robinet latéral R''' permet à l'air d'évacuer l'ampoule B lorsqu'on fait passer le liquide de A dans B.

Les deux récipients A et B sont refroidis par un courant d'eau qui circule continuellement entre les parois extérieures de ces récipients et les parois internes des enveloppes M et N.

Cette réfrigération a pour but :

(1) Voir la méthode de Rothe, telle qu'elle est appliquée, avec cet appareil, dans *Analyse des métaux* (2^e édition), par MM. A. Hollard et L. Bertiaux, p. 82 et suivantes.



- 1° d'obtenir un liquide à traiter complètement froid ;
- 2° d'éviter tout échauffement de l'éther pendant les manipulations.

Pour l'usage, l'appareil est fixé sur un support spécial, indiqué dans la figure ci-contre, qui permet l'agitation, ainsi que le renversement complet de l'appareil.

Dosage du soufre total dans les produits de l'industrie du caoutchouc,

Par M. A. HUTIN.

Le procédé que nous allons décrire s'applique aux mélanges, vulcanisés ou non, de caoutchouc, aux régénérés, aux factices et aux mélanges de brais, quelle que soit leur classe (bien qu'avec certaines précautions pour ces deux derniers).

On désigne sous le nom de *soufre total* la somme des soufres (a) de vulcanisation, (b) libre, (c) uni aux factices et aux brais, abstraction faite du soufre des charges telles que le sulfate de baryum, qui est absolument insoluble dans AzO^3H fumant ; il y a néanmoins lieu de tenir compte que, si l'on employait comme charge le sulfate de calcium, le soufre de ce dernier entrerait en solution (1).

L'expression *soufre total* ne nous semble pas exacte, puisqu'on en excepte le soufre du sulfate de baryum, mais tel est l'usage, et nous attirons l'attention du lecteur sur la nécessité qu'il y a, dans les cahiers des charges, à bien spécifier ce point, car nous avons vu des différences d'interprétation, évitables en tout cas, qui donnaient lieu à des litiges. Ce préambule étant terminé, nous allons entrer dans les détails du dosage, qui présente quelques difficultés.

Tout d'abord, l'échantillon (1 à 2 gr.) n'a nullement besoin d'être réduit en petits fragments. Bien au contraire, une trop grande division, augmentant les surfaces, rendrait dangereuse l'action de l'acide nitrique fumant, et fausserait les résultats.

Nous nous contentons de passer notre échantillon *au fin*, au malaxeur de laboratoire, de manière à lui donner un millimètre environ d'épaisseur ; nous le mettons dans une capsule à bec de 80 millim. ; nous recouvrons d'un entonnoir, et nous ajou-

(1) Il est vrai que, actuellement, on emploie de moins en moins le sulfate de calcium comme charge dans l'industrie du caoutchouc, à cause de sa réduction, à la vulcanisation, par les matières organiques en sulfite de calcium ; de plus, le sulfate de calcium anhydre a des tendances à s'hydrater, de telle sorte que le volume du mélange augmente, ce qui est à redouter. C'est, d'ailleurs, une erreur de prétendre qu'il facilite la vulcanisation.

tons à froid, par portions de 2 à 3 cc., 30 cc. d'AzO³H fumant pur et exempt de soufre.

L'effervescence nitrique est parfois très violente ; il peut même arriver que le caoutchouc s'allume, ce qui oblige à recommencer l'opération (1) ; on porte au bain-marie ; on évapore à consistance sirupeuse, ce qui est long ; on ajoute de 2 à 4 cc. de lessive de soude pure exempte de sulfate. *Cette addition doit se faire goutte à goutte*, et elle est terminée lorsqu'une nouvelle goutte ne produit plus aucun effet.

On ajoute alors au liquide visqueux une quantité de magnésie calcinée pure (2) suffisante pour former une pâte très épaisse. Cette addition de magnésie ne doit être effectuée qu'après alcalinisation et ne joue qu'un rôle purement mécanique, qui consiste à diviser la masse lors de la carbonisation que nous allons décrire plus loin. Si l'on ajoutait la magnésie avant l'alcalinisation, on formerait du nitrate de magnésium, qui, étant relativement décomposable, gênerait par la suite et qui, en fondant, provoquerait la formation de masses frittées qu'il serait difficile d'épuiser par l'eau.

La pâte très épaisse obtenue est évaporée à siccité, d'abord au bain-marie, puis à l'étuve, ou mieux au bain d'air à 140° ; lorsqu'elle est bien sèche, on la calcine sur un Bunsen, à petite flamme d'abord. C'est ici qu'il importe d'ouvrir une parenthèse qui a une grande importance.

Nous sommes en présence d'un mélange assez explosif. En effet, nous avons, en présence des nitrates alcalins, du charbon et des matières organiques abondantes ; il importe donc d'agir avec de grandes précautions, sinon, il pourrait arriver que toute la capsule soit portée d'un coup à l'ignition, ce qui serait dangereux pour l'opérateur. Si, au contraire, on opère lentement, et si, d'autre part, on a ajouté une quantité suffisante de magnésie, on voit l'ignition se produire lentement. La masse poreuse et friable est alors imbibée d'eau, portée au bain-marie, filtrée, épuisée, en ayant soin d'écraser les agglomérats avec un agitateur aplati for-

(1) Pour ne pas avoir à rincer à l'eau l'intérieur de l'entonnoir, ce qui diluerait l'acide et allongerait encore l'évaporation au bain-marie, qui est déjà longue, nous recommandons d'essuyer l'intérieur de l'entonnoir à deux ou trois reprises avec un fragment de papier et d'ajouter ces fragments au liquide acide. En opérant bien, on enlève ainsi tout ce qui a pu être projeté sur les parois de l'entonnoir.

(2) Dans ces derniers temps, nous avons remplacé la magnésie pure par du sable siliceux de Fontainebleau exempt de soufre ; on peut alors reprendre par HCl, au lieu d'eau, d'où épuisement prompt, filtration abrégée, diminution de la quantité de liquide ; en un mot, rapidité beaucoup plus grande, sans préjudice concernant l'exactitude des résultats obtenus.

mant masse; ce traitement est assez long; on arrive, par exemple, pour 1 gr. de prise d'essai, à 300 cc. de liquide (eaux de lavages comprises). On concentre à 100 cc.; on acidule par HCl, ajouté par petites portions et avec précaution, car, la soude étant toujours carbonatée, l'effervescence pourrait être dangereuse. Lorsque le mélange est nettement acide, on chasse l'acide carbonique par ébullition. Le liquide est alors prêt pour la précipitation par le chlorure de baryum; ce liquide doit être incolore; s'il était coloré, cela prouverait que la calcination a été incomplète, ce qui serait susceptible de causer des erreurs.

Les composés de l'étain rencontrés à dose pondérable dans les matières alimentaires doivent-ils être réputés toxiques ?

Par M. le D^r P. GARLES.

Nous avons de sérieuses raisons de penser que les composés de l'étain sont beaucoup plus communs qu'on ne le suppose dans quelques aliments courants. Ils ont deux origines principales : 1^o l'emploi du protochlorure d'étain dans les industries de l'alimentation; 2^o celui des boîtes de fer blanc destinées à loger les conserves alimentaires.

Il y a près de trente ans, nous avons eu en main des cerises, dites bigarreaux, blanchies au sel d'étain. Cet agent chimique était préféré pour cela à l'acide sulfureux, parce que son emploi était plus commode, d'action plus rapide, plus efficace et, somme toute, meilleur marché. Ce blanchissage préalable a pour but de favoriser l'uniformité de la teinture en rouge du fruit, qu'on met ensuite au jus dit de marasquin. Le Sud-Ouest exporte aujourd'hui des masses considérables de ces fruits.

M. Barthe a encore rencontré de l'étain provenant du chlorure d'étain dans des asperges blanchies pour conserves gardées dans le verre.

M. Blarez en a trouvé dans du pain d'épices, comme cela est arrivé à M. le D^r Pouchet (1).

Le champignon de couche est l'aliment pour lequel on emploie le plus le sel d'étain, parce qu'il lui communique une blancheur de lys remarquable par sa solidité.

Le fer blanc fournit aussi de l'étain à la généralité des conserves renfermant plus ou moins du sel de cuisine. On en est avisé immédiatement, à l'ouverture des boîtes, par l'exagération du

(1) *Recueil des travaux du Comité consultatif d'hygiène*, 1892, p. 46.

moiré particulier de la surface interne de celles-ci. Ce moiré va rarement jusqu'à la vraie corrosion.

La quantité de métal dissous nous a semblé proportionnelle à l'influence des quatre facteurs suivants : 1° la dose de chlorure de sodium en présence ; 2° le degré d'acidité du milieu (1) ; 3° l'étendue de la surface du métal mouillé (2) ; 4° la durée du contact. Peut-être faudrait-il y ajouter le point de température de l'autoclave atteint durant la stérilisation. Dans tous les cas, nous avons pu retirer, d'un lot de purée de tomates concentrées venant de l'étranger, un poids d'étain oscillant entre 0,016 et 0,088 p. 100, calculé en acide stannique.

Ce résultat nous paraît d'autant plus digne d'être pris en considération que la consommation mondiale de la purée de tomates devient chaque année plus considérable. Or, il est bon de noter que le commerce d'exportation réclame à l'industrie productrice de loger cette purée dans le fer blanc, et non dans le verre, le métal présentant l'avantage de diminuer les poids morts du logement et de l'emballage, de simplifier le travail divisionnaire, de supprimer la casse, l'action décolorante de la lumière et le reste.

Dans le même ordre d'idées, les exportateurs favorisent encore la préparation et la vente de la tomate dite concentrée et réduite. Ces qualificatifs s'appliquent à une purée qu'on a partiellement desséchée à feu nu ou dans le vide, au point d'en faire une pâte qui adhère à la boîte lorsqu'on la renverse. A cause de cette consistance, le logement en boîtes larges de fer blanc s'impose. Du reste, la loi veut que cette espèce renferme un minimum de 15 p. 100 de matière sèche ou extrait sec, c'est-à-dire juste le double de ce que fournit la purée naturelle.

Comme conséquence fatale de cette concentration, le degré d'acidité est double (3), ainsi que la dose de chlorures naturels (4). Dans ces conditions, l'attaque du métal est d'autant plus énergique, ce qui explique les doses d'étain mentionnées plus haut.

Enfin, n'oublions pas que certains fabricants sont partisans du

(1) L'acidité totale des tomates concentrées va de 0,31 à 0,81, soit, en moyenne, un peu plus de 0,50 p. 100 (exprimés en acide sulfurique). Cela laisse pressentir l'attaque de l'étain lorsque la purée est plus ou moins salée.

(2) C'est pourquoi, toutes choses d'ailleurs égales, il y a plus d'étain dissous au pourcentage dans les petites boîtes que dans les moyennes et plus dans celles-ci que dans les grandes.

(3) Dans le monde des fabricants, on croit, au contraire, que la concentration de la tomate diminue son acidité.

(4) Dans 100 gr. d'extrait sec de tomates girondines, il y a 4 gr. 20 de NaCl naturel. Dans 7 gr. 50 d'extrait sec, représentant 100 gr. de purée simple, il y a donc 0 gr. 09 de NaCl et, dans 15 gr. d'extrait sec, représentant 100 gr. de purée concentrée, il y a 0 gr. 18 de NaCl.

salage de la tomate en purée simple et même concentrée. Ils prétendent qu'elle est ainsi de meilleure conservation, lorsqu'on laisse les bouteilles ou les boîtes ouvertes. Ce qui est certain, c'est que les purées, surtout celles qui sont concentrées, y gagnent un peu de consistance et, en plus, une surélévation du minimum légal d'extrait sec.

Dans le même ordre de préoccupations hygiéniques, rappelons qu'il y a quatre ans, Barillé a démontré que, au contact de l'eau de Seltz, l'étain des têtes de siphon se dissout, au bout de 6 mois, à la dose de plusieurs centigr. par litre et dans des proportions d'autant plus élevées qu'il est allié à d'autres métaux (1).

Voilà donc une série de faits qui démontrent la présence sournoise de l'étain dans nos aliments. Elle justifie la perplexité des chimistes-experts à ce sujet. Elle les autorise à demander aux corps savants et compétents ce qu'ils pensent à propos de l'introduction fréquente des composés d'étain dans l'alimentation publique (2).

En résumé, dans les divers exemples qui précèdent, nous voyons l'étain sous deux formes : 1° le pain d'épice, dans lequel on ajoute le chlorure d'étain en nature et où il garde probablement en partie sa forme minérale; 2° la purée de tomates plus ou moins salée, dans laquelle ce chlorure d'étain se forme spontanément au contact du fer blanc et s'y trouve partiellement sous la forme minérale; 3° les cerises, les asperges, les champignons, dans lesquels le chlorure n'est plus libre, l'oxyde d'étain étant, en majeure partie, si ce n'est en totalité, combiné à la matière organique.

Or, les toxicologistes qui se sont prononcés au sujet de l'étain voient, dans sa forme minérale soluble, un élément toxique; mais nul, à notre connaissance au moins, ne s'est prononcé au sujet de l'autre forme. Le point délicat est donc là.

Un nouvel exemple le mettra en relief : si l'on donne du protochlorure d'étain en solution dans l'eau, le vin, le café et peut-être même dans le bouillon maigre ou gras, il entraînera des accidents toxiques. Si on le fait dissoudre à égale dose dans le lait, les effets seront d'une innocuité relative. (V. Toxicologie de Rabuteau, 1873, p. 609.)

(1) C'est aussi ce que nous avons prouvé à propos du passage de l'eau des landes de Gascogne peu minéralisée à travers les tuyaux de plomb. Ceux-ci sont attaqués avec d'autant plus d'intensité que le plomb est allié à un plus grand nombre de métaux ou qu'il est simplement en contact avec des métaux hétérogènes (*Annales de chimie analytique*, 1901, p. 56).

(2) La récolte de la tomate commence en août; les commandes de boîtes et de bouteilles ont lieu plusieurs mois à l'avance; aussi serait-il bon d'étudier la question sans trop de retard, pour que, le cas échéant, l'industrie et le commerce d'exportation n'aient pas trop de déboires.

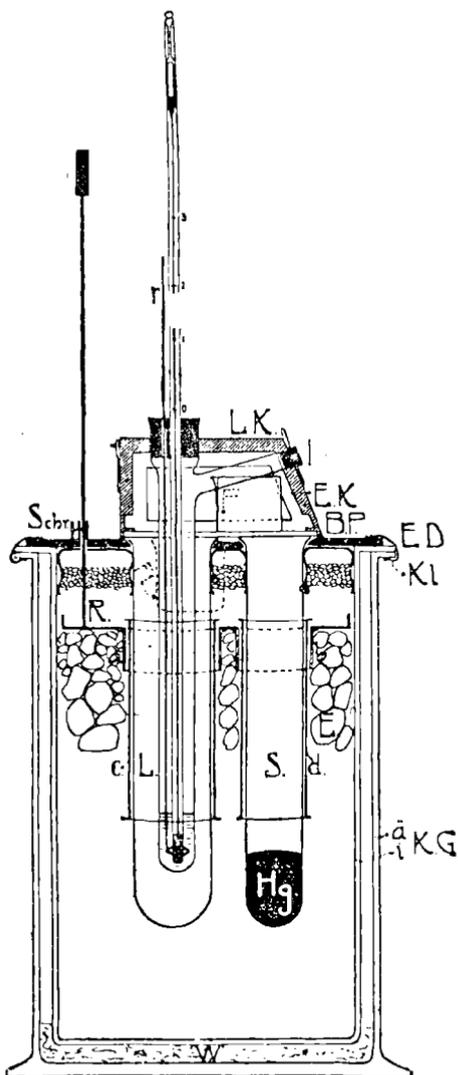
Voilà qui paraît assez net pour les intoxications aiguës ; mais que penser de la présence de l'étain dans les aliments qu'on consomme, sinon tous les jours, du moins assez fréquemment ?

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour déterminer les points de congélation. — M. C. DEKHNISEN (*Chem. Week*, 1914, p. 126, d'après *The Analyst*, 1915, p. 73). — L'appareil est une modification de celui de Beckmann et permet d'obtenir des déterminations cryoscopiques très exactes.

Le cylindre contenant le mélange réfrigérant est couvert par un plateau en ébonite, à travers lequel passent deux tubes S et L. Le premier, contenant un peu de mercure, a pour but de refroidir rapidement le tube d'essai ; le dernier est un tube à vide de Dewar. Pour empêcher l'accès de l'air extérieur, plus chaud, le sommet du tube de Beckmann est entouré par une chambre LK, dans laquelle se trouve un vase EK renfermant de la glace.

Cette chambre est construite en deux parties, lesquelles sont emboîtées ensemble et forment une poignée permettant de passer le tube de Beckmann de S en L.



Pour déterminer le point de congélation du lait, un mélange réfrigérant convenable ($-2^{\circ}5$) est obtenu par addition de 1 kg.8 de glace en gros morceaux et de 0 kg.5 de glace finement écrasée à 3 litres d'une solution de sel marin à 8p.100.

P. T.

Détermination du carbone et du phosphore dans les alliages de cérium. — M. H. ARNOLD (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1915, p. 180). — Le carbone total est déterminé par l'acide chromique et SO^2H^2 , la réaction étant modérée par un traitement préliminaire du métal à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre.

Le carbone libre est déterminé en traitant le métal par une solution de chlorure cuivrique, puis on additionne de chlorure ferrique et d' HCl , et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le carbone soit complètement décomposé. Le résidu est recueilli sur un filtre d'amiante, et le carbone est déterminé par SO^2H^2 et l'acide chromique.

Pour doser le phosphore, on prend une solution nitrique neutralisée du métal, de laquelle on précipite les oxalates des métaux des terres rares; on évapore le filtratum; on décompose l'acide oxalique par AzO^3H concentré, et l'on applique la méthode au molybdate.

P. T.

Dosage de l'acide cyanhydrique. — MM. A. VIEHOE-VER et C. O. JOHNS (*American Journal of pharmacy*, 1915, p. 261). — Pour doser de faibles quantités d'acide cyanhydrique, le meilleur procédé est la formation du bleu de Prusse. Pour que la réaction présente toute sa sensibilité, on doit ramener la solution cyanhydrique à un très petit volume.

La solution, neutralisée par la soude, est évaporée sous pression réduite, en chauffant au bain-marie à 70° , et concentrée à 1 cc. environ; on ajoute de 0 cc. 2 à 0 cc. 5 de solution récente de sulfate ferreux et 5 centigr. de fluorure de potassium; on dessèche dans le vide. Le résidu est acidifié avec AzO^3H à 30 p. 100. La coloration bleue paraît à ce moment. Si la quantité d'acide cyanhydrique est très faible, il est bon de chauffer à 50° environ. On dilue alors la suspension à un volume suffisant pour la comparer au colorimètre de Dubosq avec un témoin obtenu à l'aide d'une solution titrée de cyanure de potassium.

Cette méthode permet de déceler un centième de milligr. d'acide cyanhydrique.

A. D.

Silicates de soude cristallisés. — M. ED. JORDES (*Pharmaceutical Journal*, 1915, p. 625). — Des déterminations physicochimiques ont montré l'existence d'hydrates de silicate de soude avec 6, 9 et 10 équivalents d'eau, ayant respectivement,

comme points de fusion, 62°3, 47°2 et 37°2. Le dernier de ces hydrates n'a pas encore été isolé à l'état de pureté. Des hydrates à plus de 9H²O existent certainement, mais ils perdent facilement de l'eau et reviennent à l'état d'hydrate à 9H²O ; leur point de fusion descendrait vers 15° ou 20°, et, à ces températures, ils seraient sirupeux. Les hydrates à 4 et 5 molécules d'eau sont probables. Par l'action prolongée de la chaleur à 100°, on a un produit qui contient encore 1.5H²O.

Les diverses formes cristallines observées paraissent dépendre de l'alcalinité des solutions qui les ont fournies. Le nonahydrate en rhombes est le plus facile à obtenir. L'hexahydrate est en cristaux monocliniques dans une solution fortement alcaline, et son eau-mère donne ensuite des rhombes de nonahydrate. Ces derniers, même après lavage à l'alcool et à l'éther, se transforment, partie en liquide sirupeux, partie en une poudre blanche qui contient environ 4H²O, lorsqu'on la fait séjourner sur SO⁴H² dans un exsiccateur. La poudre à 4H²O est probablement un mélange.

Une semblable décomposition, en deux ou plusieurs produits d'hydratation différente s'observe avec les divers hydrates, et les mélanges qui en résultent ont été jusqu'à présent considérés comme des composés définis. La conclusion est que la détermination de l'eau n'est pas suffisante pour leur identification.

Ch. P.

Analyse du tungstène commercial (1). — M. H. ARNOLD (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1915, p. 179).

Silicium. — On détermine le silicium en convertissant le tungstène en acide tungstique et évaporant avec de l'acide fluorhydrique; on emploie à cet effet un creuset profond, qu'on couvre pour expulser les dernières traces d'acide.

L'acide tungstique peut aussi être fondu avec 6 à 8 fois son poids de bisulfate de potassium. La masse refroidie est traitée par l'eau; l'acide tungstique est dissous dans le carbonate d'ammonium, et la silice résiduelle est calcinée et reprise par l'acide fluorhydrique.

Cette détermination peut encore être effectuée de la manière suivante : la solution alcaline de 5 gr. d'acide tungstique est mélangée avec 7 gr. d'acide tartrique dissous dans l'eau; le mélange est acidifié par l'acide formique ou l'acide oxalique; on évapore à siccité dans une capsule de platine, et le résidu est calciné à 120° pendant quelques heures, puis traité par l'eau chaude au bain-marie; la silice est filtrée, calcinée, pesée et reprise par l'acide fluorhydrique.

Phosphore et arsenic. — L'acide phosphorique est précipité de la solution d'acide tungstique par la méthode de Finkener à l'acide molybdique en présence de l'acide tartrique. Le pré-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 113.

cipité est dissous dans AzH^3 à 2,5 p.100, et la solution bouillante est précipitée par le mélange magnésien contenant 5 p.100 de $MgCl^2$ et 15 p.100 d' AzH^3Cl .

La solution peut aussi être précipitée d'abord par le mélange magnésien ; le précipité est dissous dans AzO^3H , et, après addition d'acide tartrique, précipité finalement par la méthode de Finkener. Pour la détermination de l'arsenic en présence du phosphore, on dissout environ 10 gr. d'acide tungstique dans la soude caustique à 20 p.100 ; on fait bouillir pendant une demi-heure, et l'on précipite à l'ébullition par le mélange magnésien ; on laisse reposer pendant 12 heures ; l'arsenic est séparé sous forme de trichlorure par distillation avec HCl et du chlorure cuivreux. La distillation étant répétée après traitement par un alcali, l'arsenic peut être pesé sous forme d'arséniate d'argent, précipité en solution acétique.

Le phosphore, en présence de l'arsenic, est déterminé en chauffant au bain-marie le précipité magnésien (lequel peut être filtré aussitôt après dépôt) avec HCl bromé pour volatiliser l'arsenic, puis réprecipitant de la solution nitrique par la méthode de Finkener.

Soufre. — Il est dosé en précipitant par le chlorure de baryum la solution concentrée du tungstate en présence de l'acide tartrique, ajoutant quelques gouttes de solution d'acide oxalique ou d'ammoniaque, si la proportion de soufre est faible, de manière à entraîner le sulfate avec l'oxalate ou le tungstate de baryum précipité.

Après calcination, le précipité est traité par HCl dilué, puis par la soude caustique ou AzH^3 , afin de dissoudre le tungstate entraîné. Le tungstène finement divisé est plutôt traité par la méthode de Müller et Diethelm, les oxydes du soufre étant absorbés dans la soude caustique bromée.

Carbone. — Avec le métal finement divisé, on emploie la méthode Müller et Diethelm, mais, pour des morceaux compacts, on les dissout électrolytiquement dans AzH^3 , sans agent oxydant, le courant étant réglé de manière qu'aucun gaz ne se dégage à l'anode ; après filtration sur l'amianté, le carbone est déterminé par voie humide en présence de l'acide chromique. P. T.

Pouvoirs dessiccateurs comparés de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et de l'oxyde d'aluminium anhydre. — L'acide sulfurique et le chlorure de calcium sont généralement employés dans les dessiccateurs, et cependant leur action peut s'exercer en sens contraire au bout d'un certain temps d'utilisation. Lorsqu'il s'agit de matières organiques qui ne peuvent pas être chauffées, on a essayé de se servir aussi de sodium, de soude caustique fondue, d'anhy-

dride phosphorique, de bromure de calcium ou de zinc, de chlorure de zinc; mais Baxter et Warren (*Journal of the American Chemical Society*, 1911, p. 340) leur préfèrent SO^4H^2 , comme étant plus efficace; Johnson (*ibidem*, 1912, p. 912) préfère à celui-ci l'alumine anhydre, qui forme une substance très hygroskopique, si on l'a préparée par faible calcination.

MM. J. W. Marden et V. Elliott (*Journal of Industrial Chemistry*, 1915, p. 320) ont étudié l'efficacité de ces agents.

Avec SO^4H^2 ordinaire à 25°, on n'arrive pas à enlever toute l'humidité. Par exemple, du sirop de sucre renfermant 49,89 p.100 d'humidité en a cédé 48,17. On enlève davantage d'humidité en chauffant à 100°.

D'après Thorpe (*Dictionary of Applied Chemistry*, 1912, vol. 2, p. 210), l'emploi du vide hâte la vitesse de dessiccation, mais ne recule pas la limite.

La concentration de SO^4H^2 exerce une action très variable sur la limite de dessiccation, puisque le sirop de sucre de canne sèche aussi vite sur un acide à 75 p 100 de SO^4H^2 que sur l'acide à 100 p.100.

Le tableau suivant donne des résultats intéressants, obtenus avec un dessiccateur différent pour chaque essai, à la température du laboratoire et à la pression atmosphérique, avec durée de l'essai de trois semaines.

P. 100 de SO^4H^2	Tension de vapeur en millim. de mercure	P. 100 d'eau		
		Farine blanche	Sirop de sucre	Fromage
95,0	0,63	12,48	48,28	26,51
84,8	0,48	12,28	48,25	26,10
78,3	0,8	10,64	48,27	25,58
65,6	2,7	7,22	48,10	24,88
62,6	3,5	2,89	47,97	23,47
37,0	15,0	0,10	47,30	21,18
29,6	17,5		34,70	
21,9	20,0		22,01	
15,2	21,0		0,29	
7,0	22,5		49,4 (augmentation!)	
100 (calculés)		12,55	48,28	26,65
Par séchage à 100°		11,85	49,78	26,65

La concentration pour laquelle il n'y a plus ni gain ni perte donne le point où la tension de vapeur de l'acide sulfurique égale celle de la substance. Pour la farine, on trouve 15 millim. et pour le sirop de sucre de canne 21 millim.

L'alumine anhydre semble supérieure pour sécher les substances ayant une faible proportion d'humidité; pour les autres, elle égale l'acide sulfurique à 95 p.100 de SO^4H^2 .

Le tableau suivant donne les pourcentages d'humidité obtenus à 25°.

Temps en jours	Farine			Sulfate de cuivre à 5Aq			Café	
	Al ² O ³	SO ⁴ H ² à 93	CaCl ²	Al ² O ³	SO ⁴ H ²	CaCl ²	Al ² O ³	CaCl ²
1	8,42	8,42	8,47	14,42	15,08	15,22	1,31	1,17
2	9,51	9,56	9,21	18,76	19,47	16,84	1,98	1,82
3	10,30	10,33	10,06	23,73	25,51	21,31	2,66	2,38
4	10,67	10,61	10,35	28,11	28,74	25,40	3,11	2,92
5	11,08	10,96	10,62	29,36	29,46	28,77	3,30	3,11
6	11,21	11,13	10,75	29,43	29,45	29,32	3,44	3,22
7	11,46	11,33	10,96	29,53	29,54	29,42	3,54	3,32
8							3,66	3,46
10				29,53	29,54	29,42		
11	11,75	11,64	11,15					3,46
13	11,75	11,64	11,15	29,53	29,54	29,42		

Action des acides étendus et des solutions salines sur les métaux. — MM. A. J. HALE et H. S. FOSTER (*J. of Soc. of chemical Industry*, mai 1915, p. 464). — Les recherches des auteurs ont porté sur des métaux du commerce. Les solutions de réactifs étaient renouvelées chaque jour; elles agissaient à 17°—20°, et elles avaient un volume de 0,5 l. par décimètre carré de métal; celui-ci était frotté au liège après chaque action journalière.

Impuretés des échantillons.

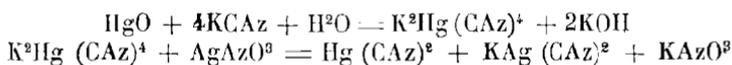
Zinc	Fe 0,055; Pb 1,10; As traces.
Fonte	Si 2,85; S 0,07; P 1,19; C 3,38.
Fer forgé	Si —; S 0,07; P —; C 0,095.
Aluminium	Si 0,23; Fe 0,28; Na 0,05; Cu traces.
Plomb	Ag traces; Zn 0.
Cuivre.	Pb 0,15; Bi 0,03; Fe traces.
Étain	Pb 0,6; Fe 0 014; Zn 0,15; As traces; Cu traces.
Nickel	Si 0,20; Fe 0,46; Cu 0,16.

Perte en grammes pour 7 jours.

	AzO ³ H	HCl	SO ⁴ H ²			
Zinc	17,0	21,5	22,0			
Fonte	15,4	18,2	16,0			
Fer forgé.	14,5	19,0	17,0			
Aluminium	0,10	0,35	0,09			
Plomb.	9,8	1,20	0,01			
Cuivre.	0,25	3,0	0,25			
Étain	4,0	0,42	0,22			
Nickel.	4,2	0,25	0,25			
	MgCl ²	NaOH	CaCl ²	NaCl	AmOH	CO ² Na ²
Zinc	0,95	0,30	0,35	0,10	0,35	0,02
Fonte	0,85	0,00	0,20	0,10	0,00	0,00
Fer forgé.	0,85	0,00	0,30	0,25	0,00	0,00
Aluminium	0,16	20,0	0,05	0,00	0,35	0,80
Plomb.	0,55	1,0	0,40	0,02	0,02	0,00
Cuivre.	0,25	0,00	0,20	0,02	0,50	0,01
Étain	0,16	0,30	0,13	0,00	0,00	0,01
Nickel.	0,05	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00

Détermination volumétrique du mercure. — M. J. E. GLENNELL (*Eng. and mining Journal*, 1914, p. 787). — Cette méthode, exacte et rapide, comprend les opérations suivantes : précipitation de l'oxyde mercurique par un excès de soude caustique, redissolution du précipité dans un excès mesuré de solution titrée de cyanure de potassium et titrage de cet excès par une solution titrée de nitrate d'argent. On ajoute à la solution de l'iodure de potassium, qui sert d'indicateur, et le point final est marqué par l'apparition d'un trouble jaunâtre, dû à la formation d'iodure d'argent.

Les réactions suivantes ont lieu :



Dans le cas d'échantillons contenant de l'oxyde mercurieux, le mercure peut ordinairement être complètement dissous par un traitement à l'eau bromée saturée. L'excès de brome doit être complètement enlevé par ébullition avant l'addition de soude caustique.

Les autres métaux qui réagissent avec le cyanure, tels que le cuivre, le nickel, le zinc, peuvent être rapidement éliminés en utilisant l'insolubilité du sulfure de mercure dans AzO^3H modérément concentré.

La présence du fer gêne le point final dans le titrage avec le nitrate d'argent ; on l'enlève en le transformant à l'état ferrique par addition d' AzO^3H à la solution et ébullition avant neutralisation par la soude caustique. En ajoutant le cyanure, l'hydrate ferrique est précipité, puis éliminé par filtration.

Pour obtenir des résultats exacts, il faut éviter un grand excès de cyanure ; un excès d'alcali n'est pas nuisible. P. T.

Recherche de l'alcool méthylique. — M. CHR. D. MANZOFF (*Pharmaceutische Zeit.*, 1914, p. 320). — Pour rechercher l'alcool méthylique dans les alcools dénaturés, l'auteur transforme cet alcool en nitrométhane, qu'il fait réagir ensuite sur la vanilline pour obtenir une réaction colorée.

On distille un mélange de 200 cc. de l'alcool à essayer avec 5 cc. d'acide phosphorique. Les premiers 10 cc. qui passent sont reçus dans une fiole de 60 cc. ; on ajoute 5 gr. de phosphore rouge et par petites quantités 20 gr. d'iode pulvérisé. Le mélange est chauffé pendant 20 minutes dans un bain-marie à ébullition modérée, la fiole étant pourvue d'un réfrigérant ascendant ; on transvase le mélange dans un matras à distillation fractionnée ; on ajoute 3 gr. de nitrate d'argent finement pulvérisé, et l'on distille très lentement. On recueille les premières 5 gouttes dans un verre à réactif contenant autant de gouttes d'ammoniaque et environ 0 gr. 01 de vanilline. Le mélange reste inco-

lore, en présence de l'alcool méthylique, à la température ordinaire, mais il se colore en rouge dès qu'il est chauffé et se décolore par refroidissement. A. B.

Réaction spécifique des huiles de poisson. — MM. TORTELLI et JAFFA (*L'Industria saponiera*). — On mélange, dans une éprouvette graduée de 15 millim. de diamètre et de 15 cc. de capacité, 1 cc. de l'huile à examiner, 6 cc. de chloroforme et 1 cc. d'acide acétique cristallisable; après agitation, on ajoute 40 gouttes de solution chloroformique de brome au dixième; on agite de nouveau, et l'on place l'éprouvette sur une feuille de papier blanc; si l'huile est une huile d'animaux marins, elle prend une teinte rouge, qui passe rapidement au vert; cette dernière coloration persiste pendant plus d'une heure.

S'il s'agit de rechercher l'huile de poisson dans une huile végétale, on peut suivre le procédé suivant, qui est assez compliqué: on transforme l'huile en savon de plomb; on traite par l'éther; on évapore; on traite le résidu par un acide minéral; on prend 0 gr.30 des acides gras formés, qu'on dissout dans l'acide acétique cristallisable; on refroidit à 50°, et l'on ajoute goutte à goutte de l'eau de brome jusqu'à persistance de la coloration brune; après un repos de 3 heures, on filtre, et l'on précipite par un mélange d'acide acétique, d'alcool et d'éther; on obtient ainsi un bromure qu'on porte à l'ébullition avec de l'eau bromée; s'il reste une partie non dissoute, c'est que l'huile essayée contenait de l'huile de poisson.

Il est plus simple d'opérer de la manière suivante: on prend 10 cc. des acides gras de l'huile à essayer, qu'on agite, dans un entonnoir à robinet, avec un mélange composé de :

Brome	1 volume
Acide acétique cristallisable.	28 —
Nitrobenzine	4 —
Eau	167 —

Si, après un repos d'une heure, il n'y a pas de dépôt, c'est que l'huile essayée ne contient pas d'huile de poisson ou de glycérides de l'acide linoléique. S'il y a un précipité, on le sépare par filtration; on le place dans un matras relié à un réfrigérant; on le traite par la benzine; on porte à l'ébullition pendant une demi-heure au bain-marie; si le précipité se dissout incomplètement, on dessèche une partie de l'insoluble, et l'on en détermine le point de fusion. Si ce point est supérieur à 200°, on traite de nouveau le produit par la benzine; si l'insoluble obtenu ne fond pas à 200°, on est autorisé à conclure à la présence de l'huile de poisson, attendu que les bromures d'huiles végétales fondent entre 175° et 180°.

Dosage de l'héroïne. — M. R. MILLER (*American Journal of pharmacy*, 1915, p. 248). — Le réactif employé est un mélange composé de 600 cc. de SO^2H^2 , 300 cc. d'eau et 25 à 40 cc. de formaldéhyde. Ce réactif donne, avec l'héroïne, des colorations variant du rouge-cerise foncé au rouge-jaunâtre, suivant les quantités. On fait le dosage colorimétrique par comparaison avec des solutions types.

Dans un tube de Nessler, on introduit une quantité d'héroïne correspondant à 1 ou 3 milligr. environ; on ajoute 4 cc. de SO^2H^2 à 1 p. 100 et 3 cc. du réactif; on compare la coloration obtenue avec celle des tubes préparés avec des quantités d'héroïne variant de 0 milligr. 4 à 4 milligr.

Avec 12 milligr., la coloration est rouge-cerise foncée; une coloration jaune-rougeâtre est encore appréciable avec 0 milligr. 4.

Il faut s'assurer au préalable de l'absence de morphine ou d'autres corps pouvant gêner la réaction. A. D.

Dosage du phénol. — M. WERSFELD (*The Analyst.*, 1915, p. 281). — La prise d'essai doit correspondre à environ 5 centigr. de phénol; on l'introduit dans un flacon à l'émeri de 500 à 1.000 cc.; on ajoute environ 50 cc. d'eau, 5 cc. d'HCl et 100 cc. d'hypobromite de sodium; après agitation, on laisse en contact pendant 15 minutes; on verse dans le flacon 20 cc. d'une solution au dixième d'iodure de potassium, et, après 5 minutes, on dilue avec 300 à 400 cc. d'eau. Le mélange est alors titré à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium N/10, en employant comme indicateur l'empois d'amidon.

Une expérience de contrôle étant faite dans les mêmes conditions, la différence en cc. employés, multipliée par 0,156746, donne le pourcentage en phénol si l'on est parti de 1 cc.

On titre l'hyposulfite de sodium en ajoutant, à 20 cc. de solution de bichromate de potassium N/10, un mélange de 10 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième avec 5 cc. d'HCl.

La solution d'hypobromite de sodium est obtenue en saturant 100 cc. de soude N/10 avec de l'eau bromée, chauffant à décoloration et diluant à 1.000 cc. A. D.

Essai de l'acide citrique. — M. J. RUTHERFORD HILL (*Pharmaceutical Journal*, 1915, p. 245). — L'absence absolue du fer dans l'acide citrique, exigée par la Pharmacopée Britannique de 1914, est impossible à obtenir dans la pratique.

L'acide en poudre du commerce en renferme sensiblement plus que l'acide en cristaux.

Pour la recherche de l'acide tartrique, on prend dans un tube 0 gr. 50 de l'acide pulvérisé à essayer; on ajoute SO^2H^2 concentré, et l'on chauffe sur un brûleur à gaz; si l'acide est pur, il se pro-

duit une coloration simplement jaune-citron, tandis que, en présence de l'acide tartrique, même dans la proportion de 0 gr. 10 p. 100, la couleur est nettement rouge-brun ; la couleur est noirâtre si l'acide tartrique se trouve dans la proportion de 1 p. 100, et, en même temps, il y a dégagement d'acide sulfureux. Il faut éviter de chauffer l'essai pendant trop longtemps, car, dans ce cas, l'acide citrique pur donnerait la coloration brune. Ch. P.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butyromètres et mue de préférence à l'électricité, avec les acid-butyromètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfices. Ecrire : Dupas, 146, rue de la Tombe-Issoire, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Action du magnésium métallique sur les sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic,

Par M. G. PERTESI, (1).

Dans une note précédente, j'ai signalé l'emploi du magnésium métallique pour la recherche de l'étain. Je m'étais réservé d'étudier ultérieurement le mécanisme de cette intéressante réaction, et c'est le principal but de la note actuelle.

Etant donné que, dans l'analyse courante, la recherche de l'étain se fait en présence des sulfures d'arsenic et d'antimoine, j'ai étudié la manière dont se comporterait le magnésium en poudre sur les trois sulfures, espérant retirer d'un tel travail une modification rationnelle de la recherche de l'étain, ainsi que de l'arsenic et de l'antimoine.

J'ai examiné, d'abord, l'action du magnésium sur les sulfures pris séparément, puis sur le mélange de deux de ces sulfures ou des trois sulfures réunis.

Sulfure d'étain. — Le sulfure d'étain que j'ai étudié, obtenu par précipitation à l'aide du sulfure d'ammonium jaune, recueilli sur filtre, bien lavé, et mis en suspension dans une petite quantité d'eau avec un peu de magnésium en poudre, ainsi que je l'ai indiqué dans une précédente note (2), donne lieu à une réaction plus ou moins vive. On obtient un liquide nettement alcalin, qui ne contient pas d'étain, mais qui renferme une assez notable quantité de magnésium; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se produit un résidu insoluble, qui, avec HCl, fournit une solution limpide, capable de donner facilement la réaction de l'ion-étain.

Quelques déterminations, opérées sur des quantités notables de sulfure d'étain, mises en solution chlorhydrique, avant traitement par le magnésium et élimination de l'hydrogène sulfuré, me démontrèrent que, si le magnésium est en quantité suffisante (4 à 5 fois celle du sulfure d'étain), et si son action est suffisamment prolongée, la réaction est pratiquement quantitative; déjà à froid tout l'étain du sulfure d'étain employé est mis en solution chlorhydrique sous forme d'ion-étain.

Une seconde question se posait. Le sulfure stannique est-il

(1) Travail exécuté au Laboratoire chimique des douanes de Turin.

(2) PERTESI et GASTALDI. Recherche de l'étain en analyse qualitative (*Ann. du Laboratoire des Douanes*, t. VII).

transformé par le magnésium en sulfure stanneux ou en étain métallique ?

En opérant sur du sulfure stannique mélangé de 4 à 5 fois son poids de magnésium en poudre en suspension dans l'eau, on a obtenu un résidu brun insoluble, contenant beaucoup de magnésium en partie soluble dans une solution au dixième d'acide tartrique et dans lequel on a constaté la présence de l'étain et du magnésium.

Puisque, de mes expériences précédentes, il résulte que le sulfure stannique est insoluble dans une solution au dixième d'acide tartrique, tandis que l'étain métallique s'y dissout, il est manifeste qu'une partie au moins du sulfure stannique est réduit à l'état métallique.

Si le produit de la réaction est alors traité à diverses reprises successives par la solution d'acide tartrique, il finit par ne plus contenir d'ion « Sn », mais presque toujours il reste à l'état insoluble une poudre brune, qui, traitée par HCl, dégage de l'hydrogène sulfuré, pendant que se dissout le sel stanneux.

Il est donc démontré que le sulfure stannique, par l'action du magnésium en poudre, se transforme, partie en sulfure stanneux, partie en étain métallique.

La quantité relative des deux produits varie selon la proportion du magnésium, de sa finesse et des conditions dans lesquels il agit. Comme conclusion, la réaction étudiée peut se résumer ainsi. Le magnésium, qui a une grande tendance à maintenir les ions en solution, décompose l'eau, met en liberté de l'hydrogène, lequel agit à l'état naissant sur le sulfure stannique, le réduisant à l'état stanneux ou à l'état métallique et formant de l'hydrogène sulfuré, dont une partie se dégage, tandis que l'autre réagit sur l'hydrate de magnésium pour donner lieu à des polysulfures de magnésium.

Sulfure d'arsenic. — J'ai étudié ensuite la réaction sur le sulfure d'arsenic.

Ce produit pur, en suspension dans un peu d'eau, réagit déjà rapidement à froid avec le magnésium, soit à l'état de trisulfure, soit à l'état de pentasulfure. La température s'élève ; il se produit un fort dégagement d'hydrogène sulfuré, et la couleur jaune du précipité vire au brun.

En quelques minutes, à la température ordinaire, le liquide devient jaune. Si l'on filtre et si l'on additionne d'HCl, il se reforme un précipité abondant de sulfure d'arsenic, mélangé de soufre. Si on laisse progresser la réaction pendant quelque temps,

puis si l'on filtre, le filtratum paraît privé d'arsenic, surtout si, durant la réaction, la température s'est notablement élevée.

Si l'on traite par HCl le produit de la réaction, mélangé à l'excès de magnésium, celui-ci se dissocie, et il reste un résidu brun à reflets métalliques, soluble dans son volume d'AzO³II. Dans cette solution nitrique, on décèle facilement la présence de l'acide arsénique.

Quelques expériences me démontrèrent que la réaction ne peut pas être quantitative, car une partie de l'arsenic se dégage sous forme d'hydrogène arsénié.

Dans le but de le démontrer, j'ai mis, dans un ballon fermé, du pentasulfure d'arsenic en suspension dans l'eau avec du magnésium en poudre, et, après quelques minutes, j'ai fait barboter dans le liquide de l'hydrogène pur ; j'ai pu facilement constater que l'hydrogène, après son passage, contenait déjà à froid de petites quantités d'hydrogène arsénié.

Faisant arriver dans le liquide HCl concentré, une grande quantité d'hydrogène arsénié se dégage. Le chauffage facilite la formation de ce gaz. Le magnésium métallique, dans ces conditions, décompose donc énergiquement le sulfure d'arsenic. L'hydrogène à l'état naissant réduit une bonne partie du sulfure en arsenic métalloïdique ; par des réactions secondaires, il se forme aussi un peu d'hydrogène arsénié, peut-être de l'arséniure de magnésium, ainsi que le prouve le dégagement de notables quantités d'hydrogène arsénié qui se produit lorsqu'on traite par un acide le produit de la réaction.

En même temps il se forme des polysulfures de magnésium, capables de se combiner, sous forme de sulfosels, au sulfure d'arsenic non encore décomposé.

Si le liquide jaune qui s'est formé au commencement de la réaction et qui, par un acide, laisse déposer du sulfure d'arsenic, est traité par une solution d'un sel alcalino-terreux, du nitrate de baryum, par exemple, particulièrement en présence de l'alcool, il laisse précipiter une poudre blanche, que l'analyse démontre être un sulfosel.

De toute manière, l'arsenic ne se maintient pas longtemps en solution ; en chauffant, ou même à froid, au bout d'un certain temps, le sulfure d'arsenic se précipite en réagissant sur le magnésium en excès. J'ai expérimenté aussi en présence de liquides divers, spécialement des alcools méthylique et éthylique. Dans ce cas, la réaction a également lieu, mais plus lentement, surtout à froid, et il y a de même formation d'un liquide jaune,

qui, par addition d'acide, donne un abondant précipité de sulfure d'arsenic.

Sulfure d'antimoine. — Le sulfure d'antimoine se comporte avec le magnésium comme le sulfure d'arsenic et libère une petite quantité d'hydrogène antimonié. On remarque aussi que la solubilité du sulfure d'antimoine, dans les polysulfures de magnésium qui se forment au commencement de la réaction, est moins prompte et moins prononcée que pour le sulfure d'arsenic; en présence de l'alcool méthylique, elle est quelquefois nulle.

De l'étude de l'action du magnésium sur le mélange des deux ou trois sulfures, j'ai constaté que l'étain facilite la réduction du sulfure d'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié.

Si l'étain est en quantité notable par rapport à l'arsenic, après le traitement du produit de la réaction par HCl, on ne trouve plus d'arsenic dans le liquide acide, ni dans le résidu insoluble éventuel.

Vraisemblablement, il s'est formé un arséniure d'étain, lequel, comme je l'ai constaté, se décompose complètement avec formation d'hydrogène arsénié.

L'étain détermine, avec le sulfure d'antimoine, un phénomène analogue, mais moins prononcé.

Toutes les réactions dont nous venons de parler varient notablement par leur intensité et leur rapidité suivant les proportions des sulfures et du magnésium, de la finesse de ce dernier, de la température, etc. Pour rechercher, dans le cours de l'analyse systématique, ces trois éléments, on opère pratiquement de la manière suivante : le précipité obtenu à l'aide du sulfhydrate d'ammonium dans l'analyse du second groupe est divisé en trois portions :

1° Dans la première, on recherche l'étain en le traitant par du magnésium en poudre, agitant ou chauffant, jusqu'à ce que la coloration jaune ait passé au brun, puis filtrant; le résidu restant sur le filtre est traité par HCl, et le filtratum, s'il est nécessaire, est chauffé jusqu'à l'ébullition et additionné de chlorure mercureux.

Le précipité gris ou bleu obtenu décèlera la présence de l'étain.

2° Dans la seconde portion, on recherche l'arsenic en le traitant par le magnésium en poudre et 4 ou 5 cc. d'alcool méthylique; on agite pendant quelques minutes; on chauffe doucement, et l'on filtre sur un filtre sec. Le filtratum est reçu dans

quelques cc. d'HCl concentré; l'antimoine reste dissous, mais non le sulfure d'arsenic.

En l'absence de ce dernier, l'acide reste opalescent par suite de la séparation d'un peu de soufre.

En présence de l'arsenic, on obtient un précipité jaune-citrou, facile à identifier.

Par cette réaction, on peut déceler rapidement de très petites quantités (jusqu'à 1 milligr.) d'arsenic, mélangé à des quantités notables d'étain ou d'antimoine.

Avec de petites quantités, il n'y a plus de précipité, mais seulement jaunissement du liquide opalescent. Après un repos de quelques heures, le sulfure d'arsenic se sépare du soufre.

3° Dans la troisième portion, on recherche l'*antimoine* par la réaction de Gastaldi et Pertusi; on dissout le précipité dans HCl concentré, à l'état de trichlorure; la solution est filtrée s'il est nécessaire; on ajoute une goutte de chlorure mercurique à 1 p. 100, puis un excès d'hydrate de potassium.

En présence de petites quantités d'antimoine, on obtient un trouble noir plus ou moins accentué.

Nouveau procédé de dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans les kirschs,

Par M. J. GOLSE, professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie de Limoges (1).

IMPERFECTION DE LA MÉTHODE OFFICIELLE.

Le dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans les kirschs constitue une base d'appréciation fort importante que seule peut fournir actuellement la méthode rendue officielle par l'arrêté du 18 janvier 1907. Les ouvrages spéciaux et les travaux originaux traitant de l'analyse de ces spiritueux ne proposent pas, en effet, d'autre procédé analytique permettant d'y évaluer ces deux substances.

Or, cette méthode officielle, tant en ce qui concerne le dosage de l'acide cyanhydrique que celui de l'aldéhyde benzoïque, comporte de graves imprécisions, desquelles résultent des erreurs parfois assez grandes pour laisser indosée la totalité de ces éléments.

Elle indique, en effet, pour effectuer simultanément les deux titrages, d'alcaliniser avec une solution de soude 200 cc. de kirsch et de distiller ce liquide en vue d'isoler : 1° dans le résidu, tout

(1) Travail publié dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juillet 1915.

l'acide cyanhydrique, 2° dans le distillat, la totalité de l'aldéhyde benzoïque.

I. *Acide cyanhydrique*. — La première caractéristique de cette méthode est de prescrire, comme mode de fixation de l'acide cyanhydrique, la formation d'une combinaison essentiellement dissociable, le cyanure de sodium. Bien peu, en effet, parmi les sels dont l'un des deux éléments, base ou acide, est faible par rapport à l'autre, subissent à un degré aussi élevé que les cyanures alcalins les lois de la dissociation hydrolytique. C'est pourquoi des solutions aqueuses de ces cyanures, même si elles renferment à un titre élevé de l'alcool, comme les kirschs, laissent spontanément se dégager, quand on les chauffe, l'acide cyanhydrique, qu'une distillation doit forcément entraîner. Cette dissociation ne peut être empêchée, ou tout au moins rendue négligeable, que si l'on a eu le soin de rendre pratiquement infinie la valeur du rapport entre la quantité d'alcali et celle d'acide cyanhydrique en présence, c'est-à-dire si l'on a ajouté au liquide un très grand excès d'alcali.

Dans une note précédente, où j'ai développé la critique de cette méthode de dosage (1), j'ai montré que, pour un volume de kirsch de 200 cc., la quantité de soude caustique qu'il convient d'ajouter pour que la dose d'acide cyanhydrique entraîné soit pratiquement nulle, correspond au moins à 10 cc. de lessive de soude de densité 1,32 à 1,36.

La méthode officielle se contente d'un excès d'alcali capable de colorer la phénolphthaléine, ce qui ne nécessite généralement pas plus de I ou II gouttes lorsqu'on utilise de la lessive de soude.

De cette différence entre la quantité d'alcali employée et celle qu'exigerait une analyse exacte, résulte nécessairement une erreur souvent assez grossière pour que la plus grande partie de l'acide cyanhydrique soit entraînée; d'où ce fait, certainement inattendu dans l'esprit de la méthode, qu'on se rapprocherait davantage du chiffre réel en évaluant l'erreur commise, c'est-à-dire en pratiquant le titrage de l'acide cyanhydrique dans le distillat plutôt qu'en pratiquant ce dosage dans le résidu.

II. *Aldéhyde benzoïque*. — Comme l'aldéhyde benzoïque et l'acide cyanhydrique résultent d'une même réaction génératrice, par laquelle ils se développent simultanément au cours de la fermentation des cerises, il paraît invraisemblable que le premier de ces éléments fasse défaut dans les kirschs authentiques, ou n'y soit contenu qu'à l'état de traces, ainsi qu'il résulte de

(1) *Bull. des travaux de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1914, p. 294.

déterminations qu'on trouve relatées dans les traités (1) et aussi d'analyses que j'ai moi-même effectuées au moyen de la méthode officielle.

On ne pourrait expliquer cette absence qu'en admettant, au cours de la fermentation du suc de cerises, la production d'une réaction secondaire atteignant cette aldéhyde, en particulier une réaction d'oxydation par laquelle elle serait transformée en acide benzoïque.

La vérité est que la méthode officielle est d'une technique très défectueuse, ne permettant d'obtenir, par la phénylhydrazine, des quantités pondérables d'hydrazone qu'avec des doses d'aldéhyde benzoïque généralement supérieures à celles que renferment les kirschs naturels. A ces dernières doses, la méthode considérée doit donc la laisser systématiquement échapper au titrage.

Le mode opératoire qu'elle prescrit consiste à effectuer, à l'aide du réactif suivant :

Chlorhydrate de phénylhydrazine	2 gr.
Acétate de soude cristallisé	3 gr.
Eau	20 cc.

la précipitation de l'aldéhyde benzoïque contenue dans 125 cc. de distillat provenant de l'opération destinée à fixer l'acide cyanhydrique. Ces 125 cc. sont additionnés de 3 à 4 cc. de réactif, puis de 250 cc. d'eau. Aucune condition de température ou de temps n'est fixée pour la précipitation complète de l'hydrazone, qu'il est seulement indiqué de recueillir sur un filtre, de laver à l'eau faiblement alcoolisée, puis de dissoudre avec un peu d'alcool absolu dans une petite capsule tarée. L'évaporation dans le vide de la solution obtenue laisse, comme résidu, des cristaux d'hydrazone, dont le poids, multiplié par 2,7, donne celui de l'aldéhyde benzoïque contenue dans un litre de kirsch.

L'imperfection dont est frappée cette méthode tient :

1^o A ce que les conditions qu'elle prescrit ne permettent pas d'effectuer le dosage sur la quantité totale d'aldéhyde contenue dans le volume de liquide essayé ;

2^o A ce que ces mêmes conditions sont incompatibles avec la précipitation, par la phénylhydrazine, de l'aldéhyde en contact avec ce réactif. Dans les cas extrêmes, et c'est ce qui a lieu pour les kirschs naturels, la formation du précipité d'hydrazone est

(1) X. ROCQUES, *Eaux-de-vie* — VILLIERS, COLLIN ET FAYOLLE, *Traité des falsifications et altérations des denrées alimentaires (Eaux, boissons et alcools)*.

complètement entravée ou ne se traduit que par l'apparition d'un trouble dans le liquide expérimenté, de sorte que le filtre ne retient que des traces insignifiantes de cette hydrazone.

Cela résulte essentiellement de ce que les principes sur lesquels porte l'analyse se trouvent dissous dans un liquide dont la forte teneur en alcool exerce sur la distillation du produit, puis sur la précipitation d'hydrazone dans le distillat, une influence qui ne paraît avoir été envisagée que d'une façon très incomplète.

En effet, lorsqu'on distille des solutions d'aldéhyde benzoïque dans des liquides renfermant des proportions d'alcool voisines de celles qui se rencontrent dans les kirschs, par exemple des dilutions d'eau de laurier-cerise amenées, par addition d'eau et d'alcool, à des titres de 45°, 50°, 60°, etc., on constate qu'il ne suffit généralement pas de recueillir 125 cc. de distillat pour entraîner la totalité de l'aldéhyde. Pour qu'il n'en reste plus dans le résidu, il est nécessaire de pousser l'opération en vue de recueillir 150 et même 175 cc. de distillat. L'action de la phénylhydrazine, dans ces conditions, ainsi qu'on le verra plus loin, ne donne plus lieu à l'apparition d'aucun trouble dans ce résidu.

De plus, la précipitation, par la phénylhydrazine, de faibles quantités d'aldéhyde benzoïque est limitée et même entravée par la solubilité de l'hydrazone dans l'alcool. Considérons un kirsch ayant un titre alcoolique de 50°; lorsqu'on ajoute 250 cc. d'eau aux 125 cc. provenant de la distillation de ce kirsch, on obtient une dilution dont le titre alcoolique est très voisin de 20°. Or, la solubilité de l'hydrazone dans l'alcool à 20° ne peut être négligée.

3° Enfin, la méthode de dosage qui fait l'objet de cette critique ne tient pas compte d'une condition indispensable à la précipitation intégrale de l'hydrazone, et qui a été exactement déterminée par M. Hérissey (1), en vue du dosage de faibles quantités d'aldéhyde benzoïque. Il a montré, en effet, que la précipitation n'est jamais complète à froid, même après 48 heures; elle est totale au bout d'un temps n'excédant pas une demi-heure si l'action du réactif est exercée au bain-marie.

C'est en négligeant ces différents facteurs que la méthode officielle, laissant indosable l'aldéhyde benzoïque des kirschs naturels, a pu permettre de conclure à son absence.

PROCÉDÉ DE DOSAGE DE FAIBLES QUANTITÉS D'ALDÉHYDE BENZOÏQUE EN SOLUTION ALCOOLIQUE.

Pour précipiter et doser exactement, dans des liquides alcooliques, des quantités d'aldéhyde benzoïque pouvant être assez

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, 6^e Série, XXIII, 1906, p. 60.

faibles pour échapper à la méthode précédente, on voit qu'il est nécessaire d'opérer en milieux aqueux.

On peut y parvenir en soumettant le liquide à une évaporation suffisamment prolongée pour éliminer tout l'alcool, après avoir fixé cette aldéhyde sous une forme stable, en la combinant à un réactif approprié.

Or, la phénylhydrazine fournit toutes les garanties désirables. Ajoutée en léger excès à la solution initiale, l'hydrazone qu'elle forme avec l'aldéhyde benzoïque est inaltérable par la chaleur. Elle s'insolubilise à mesure que l'alcool disparaît du mélange, de sorte qu'il suffit de recueillir le précipité formé et d'en déduire le poids d'aldéhyde correspondant.

Pour vérifier l'exactitude d'une telle méthode, je l'ai appliquée à des dilutions hydro-alcooliques d'eau de laurier-cerise, en utilisant, comme réactif, celui dont la formule a été donnée par M. Denigès pour la formation des osazones, additionné d'une légère quantité de bisulfite de soude en vue d'assurer son inaltérabilité, ainsi que celle des précipités d'hydrazone contenus (1).

Ce réactif se prépare en mélangeant 3 cc. d'acide acétique cristallisable avec 20 cc. de la solution acéto-acétique suivante, qui sert au dosage des phosphates :

Acétate de sodium	40 gr.
Acide acétique cristallisable	5 cc.
Eau distillée	100 cc.

On ajoute 1 cc. de phénylhydrazine liquide ou liquéfiée par la chaleur, et l'on agite vivement ; on additionne alors ce mélange de 1 cc. de bisulfite de soude, on agite à nouveau, et l'on filtre.

La présence de cette petite quantité de bisulfite de soude dans le réactif hydrazinique offre le même avantage, qu'on emploie ce réactif à la précipitation de l'aldéhyde benzoïque ou à celle des matières sucrées ; il garantit l'inoxidabilité de l'hydrazone de manière très efficace et permet de l'isoler à l'état de précipité incolore ou seulement à peine coloré. MM. Astruc et Juillet ont d'ailleurs déjà tiré parti de cet avantage (2).

J'ai tenu à vérifier que la combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec la phénylhydrazine n'est nullement troublée par le bisulfite : des dosages effectués parallèlement sur de l'eau de laurier-cerise avec le réactif ci-dessus non additionné de ce sel, et avec le même réactif bisulfité, ont donné des résultats concordants.

Voici les résultats d'expériences destinées à vérifier cette

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 198.

(2) *Bull. de pharm. du Sud-Est*, novembre 1913.

méthode ; elles portent sur 20 cc. d'une même eau de laurier-cerise.

(a) Le dosage de l'aldéhyde benzoïque a d'abord été effectué directement d'après la technique indiquée par M Hérissey, c'est-à-dire en laissant au bain-marie pendant 20 minutes le mélange de 20 cc. d'eau de laurier-cerise, préalablement étendus de 50 cc. d'eau, avec 5 cc. de réactif hydrazinique, additionné ou non de bisulfite de soude.

Le précipité étant recueilli sur un filtre, après refroidissement, puis lavé à l'eau distillée, on le dissout en versant sur le filtre 10 cc. d'alcool absolu, puis, en deux fois, 20 cc. d'éther. La solution filtrée est recueillie dans un cristallisoir en verre préalablement taré, puis on l'évapore dans le vide jusqu'à siccité, et l'on pèse.

Le dosage, effectué avec un réactif non additionné de bisulfite de soude, a donné, pour 20 cc. de l'eau de laurier-cerise employée, 0 gr. 0823 d'hydrazone, ce qui correspond à 0 gr. 0445 d'aldéhyde benzoïque, soit à 2 gr. 23 de cette aldéhyde par litre.

Le même dosage, en présence du bisulfite, a donné 0 gr. 0820 d'hydrazone, ce qui correspond à 0 gr. 0443 d'aldéhyde benzoïque, soit à 2 gr. 21 par litre.

(b) En présence d'alcool, le dosage a été effectué en maintenant au bain-marie, jusqu'à évaporation de tout l'alcool, le liquide additionné de réactif. Le précipité recueilli après refroidissement est traité comme dans le cas précédent.

Un mélange de 20 cc. d'eau de laurier-cerise avec 100 cc. d'alcool à 60° a donné, dans ces conditions, 0 gr. 0796 d'hydrazone, ce qui correspond à 0 gr. 0430 d'aldéhyde benzoïque.

A ces vérifications, il est facile d'ajouter celle-ci, qui résulte d'expériences faites sur de l'alcool de vin, ou même sur de l'eau-de-vie de marc, particulièrement riche en produits aldéhydiques ; l'évaporation qu'on fait subir au liquide alcoolique n'amène pas les aldéhydes qui existent dans le non-alcool à une concentration suffisante pour qu'elles forment, avec la phénylhydrazine, de précipité d'hydrazone, pouvant s'ajouter à celui de l'aldéhyde benzoïque. La méthode ne s'applique donc pas seulement à des mélanges faits avec de l'alcool rectifié, mais aussi en présence d'aldéhydes.

(A suivre).

Appareils à production de gaz.

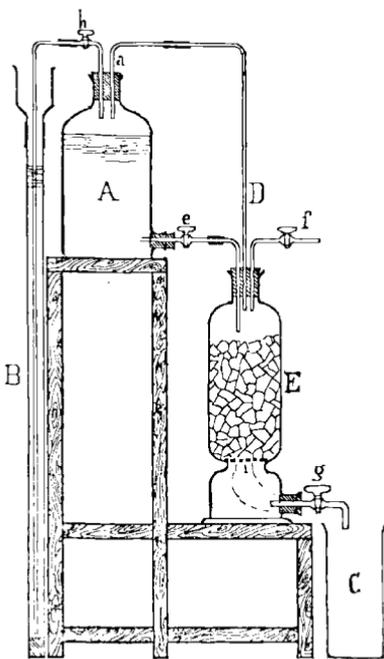
Par M. L. BERTIAUX.

La partie originale de ces appareils consiste en un tube équilibreur de pression ; ces appareils sont munis d'un manomètre.

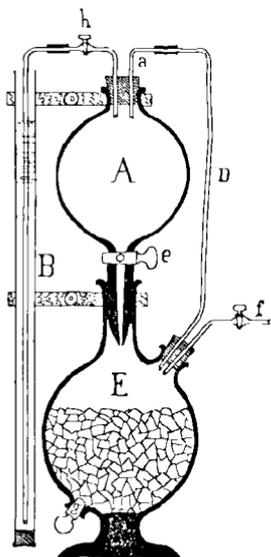
Avantages. — L'équilibreur de pression empêche le gaz de refouler le réactif de A à travers le robinet *e*, ce qui permet l'écoulement régulier du réactif de A dans E.

Le manomètre permet de suivre la pression du gaz dans l'appareil ; il sert aussi de soupape d'échappement dans le cas d'une trop forte pression — accidentelle — dans l'appareil.

Le réactif qui s'écoule dans E est entièrement en



Appareil 1.

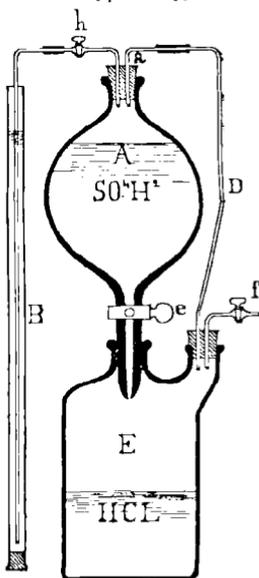


Appareil 2.

contact avec la matière qu'il s'agit de décomposer pour produire le dégagement gazeux, ce qui permet l'utilisation maxima du réactif.

Le réactif neuf n'est pas mélangé avec le réactif usagé.

L'appareil est toujours prêt à fonctionner ; il suffit, pour



Appareil 3.

cela, de vider le réactif usagé par le robinet *g*, après chaque arrêt.

Emplois. — Appareils figures 1 et 2 : Production d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène, d'acide carbonique, d'oxygène.

Appareil figure 3 : Production d'acide chlorhydrique gazeux(1).

Description

Appareil fixe n° 1

- A. flacon réservoir d'acide.
- E. éprouvette contenant la matière à décomposer.
- D. *d.* tube constituant ce que nous appelons l'équilibreur.
- e. robinets permettant le réglage de l'écoulement du réactif de A dans E.
- f. robinet permettant le réglage du gaz.
- g. robinet permettant la vidange du réactif usagé de E ; ce robinet peut être remplacé par un bouchon.
- h. robinet permettant d'éviter le retour du liquide du manomètre dans A lorsque l'appareil est en repos, tous les autres robinets étant fermés (n'est pas indispensable).
- i. lame de plomb, de 3 millim. d'épaisseur, perforée d'un nombre de trous le plus grand possible.
- B. manomètre à eau, constitué par un tube de verre de gros diamètre, fermé à sa partie inférieure et par un tube de verre de petit diamètre entrant jusqu'au fond dans le premier.

Les dimensions de cet appareil peuvent être augmentées ou réduites suivant le débit et la pression dont on veut disposer ; la pression peut encore être augmentée en remplaçant l'eau du manomètre par du chlorure de zinc en solution ($D = 2$), légèrement acidifié.

Appareil n° 2 portatif. — Cet appareil, qui emprunte la forme d'appareils connus, est, comme son nom l'indique, destiné à être déplacé ; il est consacré au même usage que l'appareil fixe n° 1.

Appareil n° 3. — Cet appareil est destiné à la production de HCl gazeux ; il peut également servir pour tout autre usage, à condition d'adapter une tubulure, pour la vidange, vers le fond du flacon E.

Irrégularités dans le dosage de l'acide tartrique dans les lies et tartres de vins,

Par M. le D^r P. CARLES.

Un Espagnol de la province de Barcelone nous écrivait naguère : « Le courrier vous apporte un échantillon de matière « tartreuse, que je vous prie d'analyser comme arbitre. Je me « permets d'attirer sur lui toute votre attention pour le motif « suivant, en vous demandant, si vous n'y voyez aucune indis- « crétion, de m'indiquer les côtés difficiles spéciaux de « son analyse. Ce tartre, en effet, n'est pas une matière naturel-

(1) Décomposition de l'acide chlorhydrique à 22° B par l'acide sulfurique à 66° B.

« lement venue dans le traitement des vins. Elle est constituée
« par un mélange de déchets tartriques divers au nombre des-
« quels se trouvent, non seulement des sablons, mais aussi du
« tartrate de chaux d'usine fortement mélangé de craie.

« Cette matière a été déjà analysée par plusieurs chimistes,
« selon la méthode Goldenberg, mais leur désaccord est grand,
« puisque le titre tartrique qu'ils annoncent varie du simple au
« double ou, pour être plus précis, comme 20 et 40 p. 100 envi-
« ron. »

Voici la réponse que nous avons faite à cette question :

La cause du désaccord entre les chimistes précédents ne paraît guère tenir qu'à la craie qui existe, en effet, en notable quantité dans le mélange. Voici pourquoi : la méthode Goldenberg prescrit de dissoudre la prise d'essai dans 18 cc. d'HCl à litre spécial, mais il est entendu que cette prise d'essai ne doit être formée que de matières acides elles-mêmes. Il est chimiquement évident que, si l'on met cet acide dans un milieu contenant des carbonates jouant le rôle d'alcalins, ces carbonates satureront d'abord une partie des 18 cc. et qu'alors il n'en restera plus assez pour dissoudre les tartrates. Le déficit lui-même sera plus grand encore si, au lieu d'opérer sur 6 gr. de prise d'essai, on opère sur 12 gr., comme pour les lies faibles.

Par conséquent, le remède à la situation est celui-ci : quel que soit le poids de la prise d'essai (et, si le tartre est riche, il vaut mieux choisir la plus petite), il faut la délayer dans le double environ de son poids d'eau et ajouter dans cette bouillie de l'acide chlorhydrique centim. cube par centim. cube jusqu'à ce que, à son contact, il ne se produise plus ni mousse, ni effervescence. Ce n'est qu'à partir de ce moment qu'on versera les 18 cc. réglementaires de la formule et qu'on continuera selon ses recommandations.

Il est bien entendu que la liqueur potassique devra rester finalement alcaline et de façon très nette.

En observant cette particularité, qui n'est, il est vrai, mentionnée nulle part, les chimistes tartriers devront être d'accord.

Observations au sujet du dosage du chlore total dans les factées,

Par M. A. HUTIN.

Les méthodes indiquées (Pontio, Carl Wéber, etc.) sont longues ; elles exigent l'attaque et la fusion, des prises de parties

aliquotes pour le dosage du soufre et pour le dosage subséquent du chlore.

Nous opérons de la manière suivante : un faible poids de factice (de 0 gr. 2 à 0 gr. 5, et davantage s'il y a lieu, suivant la nature des factices : huiles soufflées, substitués au soufre ou substitués au SCl) est recouvert, dans un petit creuset de Saxe, du mélange habituel de carbonate de soude et de nitrate de potasse, de façon à remplir à moitié le creuset ; on fond lentement jusqu'à cessation de flamme carbonée ; on donne un léger coup de feu jusqu'à fusion tranquille ; ce résultat est atteint en une ou 2 minutes à peine.

Dans ces conditions, NaCl n'a pas le temps, croyons-nous, d'être volatilisé, même en de très faibles proportions.

On reprend à froid dans un bécher avec de l'eau additionnée d'AzO³H pur, et l'on titre le chlore volumétriquement par la méthode au chromate de potassium ou par celle au sulfocyanure de potassium.

Nous opérons aussi, pour le dosage du chlore dans les factices, sur le liquide de la saponification (après séparation des acides gras) ; naturellement, nous employons de l'acide nitrique *absolument* exempt de chlore, et nous titrons le chlore par la méthode Charpentier-Volhardt.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction spécifique de l'acide picrique. — M. RODILLON (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 septembre 1915). — L'acide picrique, ingéré par l'estomac, a la propriété de donner aux tissus une teinte jaunâtre analogue à celle que détermine l'ictère catarrhal ; cette propriété est mise à profit par les soldats désireux de se soustraire à une corvée quelconque. Pour dépister cette fraude, il est donc indispensable de rechercher l'acide picrique dans l'urine, mais cette recherche n'est pas facile, attendu que les pigments biliaires donnent des réactions colorées analogues à celles de l'acide picrique, d'où il résulte que, si le simulateur n'a absorbé qu'une faible dose de cet acide, la majeure partie s'étant transformée dans l'organisme en acide picramique ou en dérivés voisins, l'urine n'en renferme plus qu'une quantité infime, que l'analyse est impuissante à déceler.

M. Rodillon a eu l'idée de rechercher un procédé net, sensible et surtout spécifique, permettant de caractériser l'acide picrique. A cet effet, il a utilisé les colorations produites par les dérivés d'oxydation des amido-phénols provenant de la réduction de l'acide picrique.

Voici comment il propose d'opérer : on prend 250 cc. d'urine, qu'on acidule fortement par HCl ; on ajoute 50 cc. de benzine ou d'éther ; on agite ; on décante le liquide volatil ; on répète trois fois cet épuisement ; on réunit les liquides benziniques ou ébérés, et on les évapore à siccité ; on reprend le résidu par quelques cc. d'eau, auxquels on ajoute un quart d'HCl pur officinal et quelques fragments de zinc ou de la poudre de zinc ; l'hydrogène formé agit comme un réducteur énergique, et cette réduction se manifeste par la disparition de la coloration jaune du liquide ; au bout de quelques instants, on décante le liquide dans un tube ; on ajoute de l'eau oxygénée officinale ; on agite, et l'on verse à la surface du liquide, sans mélanger, une couche d'ammoniaque pure d'environ 2 centimètres de hauteur. Si l'urine contient de l'acide picrique, on observe, à la zone de contact des deux couches de liquide, la formation de deux anneaux adjacents colorés ; l'un *bleu-violacé* dans la couche alcaline supérieure ; l'autre *rose-violacé* dans la couche sous-jacente. Si l'on agite, le liquide reste acide et prend une coloration bleu-violet rappelant celle que donne le bleu de méthylène. *L'anneau bleu-violacé de la couche ammoniacale est spécifique de la présence de l'acide picrique.*

On opère de la même façon pour la recherche de l'acide picrique dans la bière ou les divers liquides suspects ; s'il y a lieu d'effectuer la recherche dans les aliments, on réduit ceux-ci en menus fragments, qu'on traite par l'eau tiède, de manière à obtenir 250 cc. de liquide ; on opère alors comme pour l'urine.

Ce procédé permet de caractériser avec certitude des quantités infimes d'acide picrique, et la réaction obtenue est spécifique.

Recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux. — M. VIVARIO (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 août 1914). — Le procédé que propose M. Vivario, pour la recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux, est basé sur une réaction qui a été décrite par MM. Brochet et Cambier et qui consiste dans le dédoublement de la formaldoxime en acide cyanhydrique et en eau. En présence du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la potasse, l'alcool méthylique et ses éthers (chlorure, iodure, phosphate, borate, acétate et sulfate de méthyle) fournissent du cyanure potassique, tandis que l'alcool éthylique, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acétal, l'alcool amylique n'en donnent pas.

En raison de la sensibilité des réactions que présente l'acide cyanhydrique, on peut déceler la présence de l'alcool méthylique dans les spiritueux n'en contenant pas plus de 5 à 10 p. 100.

Si l'on a à faire la recherche dans un spiritueux aqueux, on amène le liquide à un titre tel qu'il contienne environ 80 p. 100 d'alcool. Au besoin, on déshydrate le liquide par le carbonate de sodium anhydre, et l'on distille le mélange. On introduit dans un

ballon 30 gr. environ du liquide alcoolique obtenu par l'un ou l'autre de ces deux procédés ; on ajoute 15 gr. environ de potasse hydratée et 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis quelques fragments de pipe en terre. On dispose sur le ballon un réfrigérant à reflux, et l'on porte à l'ébullition sur une petite flamme pendant sept heures ; après refroidissement, on transvase dans un ballon plus grand ; on rince le premier ballon au moyen de petites quantités d'eau, qu'on ajoute au liquide transvasé ; on ajoute au mélange quelques gouttes de teinture de tournesol, puis une quantité de $\text{SO}^2 \text{H}^2$ dilué suffisante pour déterminer une acidité très nette, et l'on distille dans un courant de vapeur d'eau ; on recueille ainsi l'acide cyanhydrique, qu'on caractérise facilement par la réaction du bleu de Prusse.

En soumettant à un pareil essai des mélanges formés de 2 gr. d'alcool méthylique, 18 gr. d'alcool éthylique et 5 gr. d'eau, M. Vivario a toujours recueilli une quantité d'acide cyanhydrique fournissant un volumineux précipité de bleu de Prusse.

Le résultat est encore concluant lorsque le mélange renferme 1 gr. d'alcool méthylique, 19 gr. d'alcool éthylique et 5 gr. d'eau.

L'alcool éthylique ne donne pas d'acide cyanhydrique s'il ne contient pas d'alcool méthylique.

Si l'on a à essayer des spiritueux constitués par des mélanges plus complexes, on les distille, de manière à séparer les matières non volatiles et à obtenir un distillatum contenant environ 80 p. 100 d'alcool. Si cet alcool était très riche en furfurol, il conviendrait d'éliminer cette aldéhyde en recourant au traitement par le chlorhydrate de métaphénylène-diamine ou par le phosphate d'aniline.

Quant aux boissons spiritueuses telles que le genièvre, le rhum, l'arrac, le cognac, l'eau-de-vie de marc, on en distille 100 gr. ; on recueille les premiers 30 cc., qu'on traite comme il a été dit ci-dessus.

De nombreux échantillons de boissons spiritueuses exemptes d'alcool méthylique n'ont pas fourni la moindre quantité de bleu de Prusse, tandis que, si l'on ajoute à ces liqueurs 10 p. 100 d'alcool méthylique, on constate la formation d'un abondant précipité de bleu de Prusse.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse électrolytique d'alliages riches en plomb. (métal blanc, soudures, etc.). — M. J. COMPAGNO (*Annal. Chim. Appli.*, 1915, p. 164, d'après *Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 496). — 1 gr. de l'alliage est traité par 4 cc. d' HCl et 4 cc. d' AzO^3H ($D=1,2$) et, après quelques heures

de contact, chauffé pour chasser les vapeurs nitreuses ; le liquide est décanté, et le chlorure de plomb résiduel est lavé par décantation 2 ou 3 fois avec de l'eau acidulée à l'aide de quelques gouttes d'HCl ; la solution et les eaux de lavage sont rendues alcalines par la soude caustique, puis traitées par 30 cc. de solution de sulfure de sodium ($D = 1.225$) et 0 gr. 4 de cyanure de potassium, pour maintenir le cuivre en solution ; on fait bouillir ; après repos, la solution est décantée, et les sulfures précipités sont lavés deux ou trois fois avec de l'eau chaude additionnée de quelques gouttes de sulfure de sodium.

Le chlorure de plomb est dissous dans la plus petite quantité possible de solution de soude caustique chaude ; la solution est diluée à l'aide de 15 à 20 cc. d'eau chaude, puis traitée par 20 cc. de solution de sulfure de sodium et 0 gr. 4 de cyanure de potassium ; le précipité est lavé par décantation comme ci-dessus. Les deux précipités de sulfure sont recueillis sur le même filtre et lavés à l'eau chaude contenant du sulfure de sodium. La quantité totale de sulfure de sodium employée pour la précipitation et le lavage est de 80 cc. La solution et les eaux de lavage sont concentrées à 130 cc. et l'antimoine, le cuivre et l'étain sont dosés par les méthodes ordinaires.

Le précipité avec le papier à filtrer est porté à l'ébullition avec 25 cc. d' AzO^3H dilué ($D = 1,2$), puis additionné d'eau, et la solution est décantée ; le résidu est porté à l'ébullition successivement avec 25 cc. d' AzO^3H dilué, puis avec 20 cc. d' AzO^3H concentré, recueilli sur un filtre et lavé à l'eau froide ; on détermine électrolytiquement le plomb dans la solution, sous forme de bioxyde, puis on y dose le fer, le zinc, etc. par les méthodes connues.

P. T.

Réaction colorée des nitrates. — M. TINGLE (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 741). — Dans 30 cc. de SO^4H^2 concentré, on dissout 2 gr. d'acide salicylique.

La substance solide dans laquelle on veut rechercher les nitrates est chauffée avec un excès de réactif ; une goutte du liquide obtenu est mise en contact, sur une plaque de porcelaine, avec une quantité de solution concentrée de potasse suffisante pour que le mélange soit alcalin. Une coloration jaune ou orangé indique la présence d'un nitrate.

Pour faire la réaction avec une solution de nitrate, on en chauffe quelques gouttes avec une quantité égale de réactif jusqu'à dégagement de fumées acides ; on laisse refroidir, et l'on ajoute la solution alcaline. Une goutte de solution au millième d'un nitrate donne une coloration jaune très nette. A. D.

Titrage de l'argent dans l'argent colloïdal et dans le protéinate d'argent. — M. A. KÖRNDORFER. (*Pharma-*

ceutical Journal, 1914, II, p. 909). — *Argent colloïdal*. — 0 gr. 20 d'argent colloïdal sont dissous dans 5 cc. d'eau, et l'on y ajoute 5 cc. de SO_4H^2 dilué. Le mélange est chauffé, légèrement d'abord, puis porté à l'ébullition, après addition de 10 cc. d'eau oxygénée à 3 p. 100. jusqu'à décoloration; après refroidissement, on étend de 50 cc. d'eau, et l'on titre à l'aide du sulfocyanate d'ammonium N/10, en présence de l'alun de fer ammoniacal comme indicateur.

Protéinate d'argent. — On en prend 0 gr. 50, et l'on opère comme pour l'argent colloïdal, mais en employant 15 cc. d'eau oxygénée à 3 p. 100 et en entretenant l'ébullition jusqu'à obtention d'une solution de couleur jaune.

Acide pyroligneux. — M. J.-M. JOHLLIN (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 107). — On sait, d'une part, que l'acide pyroligneux contient son propre indicateur se colorant en rouge-vineux lorsqu'on le sature avec l'eau de chaux. Avec la chaux chimiquement pure, la coloration ne se produit pas. D'autre part, les impuretés de l'acide pyroligneux ne peuvent être que des produits volatils, ce qui exclut le tannin et les acides gallique et pyrogallique.

L'éther diméthylpyrogallique étant volatil et donnant, avec des traces de fer, la coloration rouge-vineux, c'est à cette impureté qu'il faut attribuer l'action de la chaux impure sur l'acide pyroligneux.

A. D.

Acide acétylsalicylique. — M. H. L. SMITH (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 200). L'acide acétylsalicylique (aspirine) se prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide salicylique. L'eau le décompose en acide salicylique et en acide acétique; les acides et les alcalis favorisent ce dédoublement.

Les impuretés que peut contenir ce produit sont l'acide salicylique (orthoxybenzoïque) libre et l'acide paraoxybenzoïque. L'acide salicylique est facilement décelé à l'aide du perchlorure de fer, qui donne au produit une coloration violette; il est plus difficile de reconnaître l'acide paraoxybenzoïque. Ceux qui mettent en vente des produits impurs ne sont pas excusables, car la purification de l'acide acétylsalicylique ne présente aucune difficulté.

L'auteur a comparé avec l'aspirine Bayer plusieurs produits du commerce, signalés par les médecins comme ayant occasionné quelques irritations sur la muqueuse stomacale. Il a pris le point de fusion, l'indice de saponification et la vitesse de décomposition en présence de l'eau pure ou acidifiée ou alcalinisée. Il a alors constaté que les produits convenablement purifiés ne différaient nullement de l'aspirine Bayer; on peut observer des différences

dans l'aspect cristallisé des produits, mais cela tient à la nature des dissolvants employés pour la purification.

L'auteur a rencontré un acide acétylsalicylique contenant de l'acide salicylique libre; un autre, qui en renfermait également, contenait, en plus, des impuretés dont la nature n'a pas été déterminée.

Réaction de l'acide camphorique. — M. KUNZ KRAUSE (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 699). — Un fragment d'oxyde de cuivre donne, au contact de l'acide camphorique, une coloration verte intense de camphorate de cuivre. On obtient la même réaction en traitant une solution aqueuse chaude d'acide camphorique par un excès de sulfate de cuivre. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Organisation et fonctionnement du service pharmaceutique de l'armée, par L. VARENNE, docteur en pharmacie, pharmacien-major de l'armée. Préface de M. le professeur P. CAZENEUVE, sénateur du Rhône. Un volume de 331 pages. (Berger-Levrault, éditeurs, 5-7, rue des Beaux-Arts, Paris). Prix : 7 fr. 50.

Cet ouvrage sera des plus utiles aux pharmaciens de réserve et de l'armée territoriale actuellement mobilisés, qui y trouveront condensée toute la documentation militaire qu'ils ont besoin de connaître dans les différents postes où ils peuvent se trouver placés.

Il se divise en trois parties :

La première partie est un exposé sommaire des principes fondamentaux sur lesquels repose l'organisation actuelle du service de santé, et une énumération détaillée des règles fixant le mode de recrutement et d'avancement des pharmaciens militaires.

La deuxième partie est consacrée au service pharmaceutique de l'armée en temps de paix. Toutes les règles auxquelles doit se conformer le pharmacien d'hôpital pour assurer la direction de son service y sont minutieusement exposées. La partie administrative du service a été traitée avec un soin tout particulier.

Le pharmacien militaire étant, en outre, le chimiste de l'armée, son rôle comme chimiste est indiqué dans un chapitre spécial, réservé aux laboratoires de chimie fonctionnant sous la direction des pharmaciens militaires.

Enfin, un dernier chapitre réunit tous les documents intéressant le service pharmaceutique dans les pharmacies d'approvisionnement de l'armée, l'enseignement pharmaceutique dans les Ecoles du service de santé, la direction et l'inspection pharmaceutiques.

La troisième partie traite du service de santé en campagne. Après un exposé très précis de l'organisation générale du service de santé en campagne, rappelant les différentes formations sanitaires appartenant aux services de l'avant et de l'arrière, la façon dont ces formations doivent fonctionner et se réapprovisionner, les autorités dont elles relèvent, l'auteur s'est attaché à préciser le rôle du pharmacien

militaire en campagne et à montrer non seulement ce qu'il doit faire avec les moyens mis à sa disposition, mais aussi ce qu'il pourrait faire si ses aptitudes étaient mieux utilisées.

Ce livre est spécialement écrit pour les pharmaciens de réserve et de l'armée territoriale ; mais tous les pharmaciens, mobilisés ou non, le liront avec intérêt.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butyromètres et mue de préférence à l'électricité, avec les acid-butyromètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfiques. Ecrire : Dupas, 146, rue de la Tombe-Issoire, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Emploi de la frigorification en analyse toxicologique,

Par M. GEORGES-A. LE ROY.

On sait que, dans les opérations de l'analyse toxicologique, il faut mettre en état d'extrême division les matières (organes, viscères, etc.) à traiter par les réactifs, que ceux-ci soient ou bien des acides destinés à fluidifier ou détruire la matière organique, ou encore des dissolvants neutres (alcool, éther, etc.) utilisés pour isoler les produits alcaloïdiques.

Pour réaliser cette division des matières, on se sert de hachoirs, ou, de préférence, d'appareils spéciaux destinés à réduire la viande en pulpe.

Pendant certains viscères ou organes, surtout s'ils ont subi une décomposition avancée, se hachent avec difficulté, étant donné leur état pâteux et élastique.

Ayant rencontré ces difficultés à l'occasion d'analyses toxicologiques, j'ai cherché le moyen de les pallier. A cet effet, j'ai imaginé de soumettre les matières à une frigorification suffisante pour réaliser leur complète congélation et de leur donner ainsi une consistance telle que l'action des lames du hachoir devienne facile et efficace. Par ce moyen, j'ai obtenu, sans difficulté, la mise en pulpe neigeuse, à l'orifice d'éjection du hachoir, des matières ainsi amenées à un état de complète homogénéité et d'extrême division, et, par conséquent, aptes à être fluidifiées par l'acide ou lessivées par le dissolvant neutre.

Pour réaliser la congélation, je place pendant quelques heures (de 10 à 24 heures) les matières à traiter dans l'un des compartiments d'une armoire frigorifique de laboratoire, amenée à la température de -6° à -10° . La masse ainsi congelée « à cœur » est rapidement passée au hachoir. Au besoin, on congèle à nouveau pour passer une deuxième fois au hachoir. Ce dernier appareil peut être assujéti dans le compartiment frigorifique, de façon à effectuer l'opération dans une ambiance refroidie et éviter une décongélation prématurée.

A défaut d'armoire frigorifique, l'analyste peut faire appel au concours soit d'une usine frigorifique travaillant par congélation des denrées périssables, de façon à pouvoir utiliser une chambre froide, soit d'une fabrique de glace artificielle (comme

DÉCEMBRE 1915.

il en existe maintenant dans nombre de villes), de manière à pouvoir placer la caisse étanche renfermant les matières dans le bain de saumure des mouleaux, qui travaille habituellement à une température de -6° à -10° . Enfin, l'analyste peut réaliser la congélation au moyen d'un des mélanges réfrigérants classiques.

Ce procédé a, par ailleurs, l'avantage appréciable d'atténuer, dans une large mesure, les côtés nauséabonds du hachage de viscères et analogues, opération très désagréable pour l'expert toxicologue, lorsque le devoir professionnel l'astreint à travailler sur des matières putréfiées.

Nouveau procédé de dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans les kirschs,

Par M. J. GOLSE, professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie de Limoges.

(Suite et fin) (1).

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES EN VUE DU DOSAGE SIMULTANÉ DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE DANS DES LIQUEURS ALCOOLIQUES.

I. En tenant compte des diverses conditions de la non-observation desquelles résultent les imperfections de la méthode officielle, il paraît aisé de modifier cette méthode en précisant les points suivants :

1° Distiller le liquide à analyser en présence d'une alcalinité suffisamment élevée pour rendre négligeable la quantité d'acide cyanhydrique entraînée. En opérant sur 200 cc. de produit, cette fixation de l'acide cyanhydrique ne peut être efficace qu'en présence d'au moins 10 cc. de lessive de soude de densité 1,32 à 1,36. La mise en liberté de l'acide cyanhydrique retenu dans le résidu nécessitera, bien entendu, une quantité d'acide phosphorique ou de tout autre acide fixe suffisante pour neutraliser la dose de soude employée et rendre le liquide fortement acide.

2° Recueillir, dans la première opération, un volume de distillat supérieur à 125 cc. et pouvant être fixé à 175 cc. ; dans ce cas, la totalité de l'aldéhyde benzoïque y est contenue.

3° Effectuer la précipitation de cette aldéhyde par un excès de réactif hydrazinique-bisulfite, en opérant au bain-marie jusqu'à évaporation complète de l'alcool.

Il est évident que l'emploi de 10 cc. de lessive de soude pour

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1915, p. 233.

retenir l'acide cyanhydrique n'est admissible que si cet alcali ne modifie nullement l'aldéhyde benzoïque, qu'on doit retrouver intégralement dans le distillat.

Or, il résulte de plusieurs expériences, portant sur des mélanges hydroalcooliques confectionnés avec de l'eau de laurier-cerise, que l'aldéhyde benzoïque ne subit aucune altération.

Malgré cela, cette technique, qui s'applique d'une façon satisfaisante à des solutions hydroalcooliques contenant de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque, présente, lorsqu'on veut l'appliquer aux kirschs, de sérieuses difficultés, qui obligent à chercher une autre méthode.

En effet, la présence d'une aussi forte proportion de soude rend l'opération très difficilement praticable. Le liquide acquiert, dès le début de l'ébullition, une coloration allant du jaune d'or au brun foncé, due à l'aldolisation des aldéhydes du non-alcool; en même temps, il y a formation d'une mousse qui devient fort abondante lorsque la plus grande partie de l'alcool a été distillée, à tel point qu'on ne parvient qu'à grand-peine à empêcher l'entraînement du liquide.

De plus, lorsqu'on évapore au bain-marie le distillat additionné de réactif hydrazinique, l'oxydation de la phénylhydrazine et de l'hydrazone se produit avec une extrême intensité, malgré la présence du bisulfite de soude. Il paraît évident que cette altération, qui n'a pas lieu lorsqu'on opère sur des solutions alcoolisées au moyen d'alcool rectifié, est favorisée par les impuretés de l'alcool.

II. — En vue d'éviter ces inconvénients, j'ai essayé la méthode suivante :

Au lieu de réaliser la fixation à *peu près complète* de l'acide cyanhydrique dans le produit à analyser en le distillant en présence d'un grand excès de soude, on sépare au contraire la *totalité* de cet acide cyanhydrique en le distillant en présence de la phénylhydrazine, qui retient dans le résidu l'aldéhyde benzoïque à l'état d'hydrazone.

Lorsque cette opération a été menée assez loin pour ne plus laisser d'alcool dans le résidu ou pour en laisser seulement une quantité négligeable, l'hydrazone est complètement insolubilisée.

Toutefois, elle affecte la forme d'un précipité très divisé, ne se prêtant qu'imparfaitement à une séparation rigoureuse par filtration. Il suffit de laisser reposer le liquide pendant quelque temps, à chaud, par exemple au bain-marie, pour que le précipité se rassemble et se sépare nettement du liquide spontanément clari-

fié ; il est alors facile de le recueillir sur un filtre. Ce mode opératoire permet de soustraire au contact de l'air les produits hydraziniques, et par suite de prévenir leur oxydation.

Avec des dilutions hydroalcooliques d'eau de laurier-cerise, les dosages effectués sur le distillat pour l'acide cyanhydrique, sur le précipité formé au sein du résidu pour l'aldéhyde benzoïque, donnent des résultats absolument concordants avec les titrages effectués sur l'eau de laurier-cerise employée.

Par contre, appliquée à certains kirschs, elle peut donner, pour l'acide cyanhydrique, des résultats très inférieurs à ceux qui sont fournis par un titrage direct. Cependant, on constate, dans ce cas, que la distillation, même poussée plus loin, n'est plus susceptible d'entraîner de l'acide cyanhydrique, ce qui conduit à admettre que, dans ces kirschs, une partie de cet acide, celle qui échappe au titrage, n'est pas libre, mais combinée.

Il est pourtant possible de rendre la méthode précédente applicable, en effectuant une opération préliminaire destinée à disloquer ces combinaisons et à en libérer l'acide cyanhydrique. Cette opération consiste à distiller en présence d'un excès de soude ; on obtient alors un liquide renfermant les deux éléments à doser sous la même forme que dans les solutions synthétiques faites à partir de l'eau de laurier-cerise. Il est inutile d'employer ici l'excès gênant d'alcali que nécessiterait la fixation à peu près complète de l'acide cyanhydrique ; on peut se contenter d'une quantité beaucoup moindre, capable de retenir seulement une partie de l'acide cyanhydrique qu'il est possible de titrer dans le résidu. Quant à la portion qui passe à la distillation avec l'aldéhyde, la méthode précédente permet de la séparer de cette substance, de sorte que la technique du dosage peut être définitivement fixée comme il suit :

DOSAGE SIMULTANÉ DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE DANS LES KIRSCHS.

(A) 200 cc. de kirsch sont introduits, avec 1 cc. de lessive de soude, dans un ballon en verre dur de 500 cc. ; on bouche ce dernier au moyen d'un bouchon à deux trous portant un entonnoir à robinet disposé de manière à plonger au fond du liquide et un tube abducteur mis en relation avec un réfrigérant mesurant au moins 1 mètre de longueur et refroidi par un courant d'eau suffisamment rapide. La distillation doit être conduite *très lentement*, car l'ébullition du liquide, fortement coloré par suite de l'aldolisation des aldéhydes, est marquée par la production d'une mousse qui est surtout abondante lorsqu'on a distillé 100 cc. environ. On

doit recueillir 175 cc. de distillat, qui sont mis à part en vue d'une deuxième opération.

(B) On laisse refroidir le ballon, puis on fait plonger l'extrémité du tube du réfrigérant dans un petit ballon jaugé de 55 cc., renfermant 5 cc. d'ammoniaque. Le réfrigérant étant toujours traversé par un courant d'eau assez rapide, on verse peu à peu dans le ballon distillatoire, par l'entonnoir à robinet, 50 cc. d'acide sulfurique dilué au dixième. On distille à nouveau et *très lentement*, jusqu'à obtention de 50 cc. de liquide. Le distillat ainsi recueilli renferme la plus grande partie de l'acide cyanhydrique contenu dans le liquide initial.

(C) Les 175 cc. de distillat recueilli en A sont additionnés de 5 cc. de réactif phénylhydrazinique bisulfité, puis d'une quantité d'eau distillée suffisante pour amener le volume à 200 cc.; on introduit le liquide dans un ballon de 500 cc., et l'on distille doucement; on recueille d'abord 75 cc. de liquide, qu'on joint à celui qui a été distillé en B, car ces 75 cc. renferment l'acide cyanhydrique ayant échappé à la fixation par la soude; on recueille encore un volume de distillat qu'on peut limiter à 50 cc. pour des kirschs dont le titre alcoolique est voisin de 50°, mais qu'on devra porter jusqu'à 60, 70 et même 75 cc. pour ceux de titre plus élevé.

Sans séparer le réfrigérant, on remplace le bec de Bunsen qui servait à chauffer le ballon par un bain-marie sur lequel on place ce dernier, puis, afin d'empêcher l'entrée de l'air dans l'appareil, dont l'atmosphère n'est remplie que de vapeur, on obture l'extrémité du tube distillatoire en y adaptant un tube en caoutchouc fermé par une pince ou bien muni d'un agitateur.

On laisse le ballon sur le bain-marie jusqu'à ce que le précipité d'hydrazone se soit rassemblé, ce qui peut demander 1 ou 2 heures, suivant la proportion de cette hydrazone, puis on le laisse refroidir. Le précipité est alors séparé par filtration. Après lavages suffisants à l'eau distillée, et lorsque le filtre est convenablement égoutté, on dissout le précipité dans un cristalliseur en verre préalablement taré, en versant sur le filtre 10 cc. d'alcool absolu; après filtration de ce dissolvant, on verse encore deux fois 10 cc. d'éther; on fait évaporer, et l'on dessèche dans le vide, puis on pèse. La différence de poids, multipliée par 2,7, donne le poids d'aldéhyde benzoïque par litre de kirsch.

Le liquide réservé pour le titrage de l'acide cyanhydrique étant additionné de 1 cc. d'une solution d'iodure de potassium au dixième, on verse goutte à goutte une solution d'azotate d'argent N/20 jusqu'à opalescence persistante. Le nombre de cc. employés, multiplié par 13,5, donne, en milligrammes, le poids d'acide cyanhydrique contenu dans un litre de kirsch.

L'application de cette méthode à quelques échantillons de kirschs de différentes origines m'a fourni les résultats suivants, qui montrent, en ce qui concerne l'aldéhyde benzoïque, que cet élément peut y être aisément dosé, en particulier dans les kirschs naturels. Pour trois des échantillons analysés ci-dessous, l'authenticité peut être, en effet, assurée; l'un, originaire de Haguenau (Bas-Rhin), est un kirsch dont l'ancienneté remonte au moins à vingt ans; le deuxième, âgé de quatre ans, est originaire de la Haute-Vienne; enfin, le troisième a été préparé par moi-même au laboratoire l'année dernière. Les trois suivants sont des échantillons commerciaux, pour lesquels n'était fournie aucune garantie.

	Titre alcoolique	Acide cyanhydrique	Aldéhyde benzoïque
<i>Authentiques.</i>			
I. — Haguenau	48°8	23 mgr, 6 par litre	30 mgr, 2 par litre
II. — Haute-Vienne.	50°	35,8 —	37,3 —
III. — Laboratoire...	50°	17,6 —	29,7 —
?			
IV. — Année 1882 ...	48°	24 mgr, 3 par litre	408 mgr par litre
V. — Année 1884 ...	48°5	8,1 —	73,4 —
VI. — Non indiqué ..	48°7	18,9 —	52,9 —

Il est intéressant de signaler que la méthode officielle n'avait indiqué que 10 milligr. 1 d'acide cyanhydrique par litre pour l'échantillon II, et que 5 milligr. 4 pour l'échantillon VI.

D'après les travaux effectués jusqu'à ce jour, si la dose d'acide cyanhydrique des kirschs authentiques est considérée comme assez variable, on s'accorde à regarder la présence ou l'absence d'aldéhyde benzoïque comme un caractère distinctif des kirschs de fantaisie, des kirschs artificiels et des kirschs naturels, ces derniers n'en devant contenir que des traces ou même pas du tout. Ce n'est que dans le cas de kirschs artificiels ou de fantaisie obtenus par l'addition d'aldéhyde benzoïque ou d'essence de noyau à de l'alcool, que cette aldéhyde, s'y trouvant à des doses plus élevées que dans les kirschs naturels, peut être précipitée partiellement à l'état d'hydrazone.

On voit qu'une méthode dans laquelle sont éliminées les causes d'insuccès de la méthode officielle détruit entièrement ce mode d'interprétation, de sorte qu'il n'y a plus lieu de juger un échantillon en se basant sur la présence ou l'absence d'aldéhyde ben-

zoïque, mais sur la proportion de cet élément. Ainsi, on peut remarquer que les échantillons IV, V et VI renferment des doses d'aldéhyde benzoïque beaucoup plus élevées que celles des échantillons I, II et III, tous les trois authentiques ; ils correspondent vraisemblablement à des kirschs dont l'aldéhyde a été, au moins en partie, introduite artificiellement et semblent devoir répondre à la dénomination de kirschs de fantaisie.

Des données nouvelles, basées sur l'examen de nombreux échantillons de kirschs naturels, sont indispensables pour qu'il soit permis d'interpréter les résultats fournis par l'analyse. Quant à celles qui résultent des documents analytiques publiés dans les différents ouvrages et qui ne sont compatibles qu'avec les imperfections de la méthode officielle, il importe essentiellement de n'en tenir aucun compte, car elles ne peuvent qu'entraîner de graves confusions entre les différentes qualités de kirschs.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Présence de l'acide salicylique dans le salicylate de soude. — M. R. LECOQ (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mars-avril 1915) — D'après le Codex, le salicylate de soude doit être neutre au tournesol. M. le professeur Hutinel ayant constaté, dans son service hospitalier, des phénomènes d'intolérance chez des malades prenant du salicylate de soude, M. Lecoq fut chargé d'examiner un échantillon de ce sel. Il constata qu'il était légèrement acide.

Il y avait alors lieu de rechercher, dans le salicylate de soude essayé, la présence de l'acide salicylique ; à cet effet, M. Lecoq a traité une solution de ce sel par l'éther, qui a dissous l'acide salicylique ; il a décanté la solution étherée, qu'il a ensuite lavée à l'eau distillée, dans le but d'enlever toute trace de salicylate de soude qui avait pu être entraînée ; il a décanté de nouveau, passé la solution étherée sur un peu de coton hydrophile, pour enlever les gouttes d'eau entraînées, puis il a agité avec une solution aqueuse très diluée de perchlorure de fer ; il a obtenu la coloration violette caractéristique de la présence de l'acide salicylique.

Il a fait une contre-épreuve en soumettant aux mêmes traitements une solution de salicylate de soude neutralisé, et il n'a obtenu aucune coloration.

M. Lecoq a dosé l'acidité en opérant sur 10 gr. de salicylate de soude dissous dans 50 cc. d'eau distillée, et il a neutralisé l'acidité de la solution à l'aide d'une solution de soude décimormale,

en présence de la phénolphtaléine. Ce dosage a été effectué sur un certain nombre d'échantillons de salicylate de soude, et M. Lecoq a constaté que presque tous les échantillons analysés par lui contenaient environ 0 gr. 69 d'acide salicylique par kilogr. de salicylate de soude.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique.

— M. E. RIEGLER (*Bull. Acad. Sc. Roumanie*, 1914, p. 272; d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 798). — Ce dosage est basé sur la coloration bleue que prend le phosphomolybdate d'ammonium lorsqu'il est réduit à chaud par une solution de sulfate d'hydrazine. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité d'acide phosphorique présente.

Une solution type est préparée en dissolvant 0 gr. 505 de phosphate disodique cristallisé dans 100 cc. d'eau.

On introduit 1 cc. de cette solution dans un tube de centrifugeuse graduée; on ajoute 1 cc. d' AzO^3H ($D = 1,125$) et une solution de nitrate d'ammoniaque à 30 p. 100, jusqu'à la marque n° 10 du tube; on chauffe; on ajoute 2 cc. d'une solution de molybdate d'ammonium à 3 p. 100; on mélange; on centrifuge durant deux minutes; la solution limpide est décantée, et le précipité est agité avec la solution de nitrate d'ammonium; on centrifuge de nouveau pendant deux minutes et l'on décante; le précipité est passé dans un flacon de 100 cc. au moyen de 20 cc. d'une solution de sulfate d'hydrazine à 2 p. 100; on chauffe; on refroidit ensuite, et l'on complète 100 cc. avec de l'eau distillée. 1 cc. de cette solution équivaut à 0 gr. 00001 de P^2O^5 . La solution à analyser est traitée de la même manière, et l'on titre par comparaison.

P. T.

Détermination du bore dans le fer. — M. J. M. LINDGREEN (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1915, p. 1137). — 2 à 3 gr. de fer sont dissous, dans un ballon en verre d'éna de 800 cc. de capacité, à l'aide de 10 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) 10 cc. d' HCl ($D = 1,2$) et 10 cc. d'eau; on ajoute en une seule fois le double de la quantité de carbonate de chaux pur nécessaire pour la neutralisation, et le mélange est vigoureusement agité; on ajoute 250 à 300 cc. d'eau privée d'acide carbonique, et l'on fait bouillir le mélange au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure; on ajoute environ 50 cc. de fibre d'amianté à l'état

de pâte humide, préalablement traitée par l'acide et bien lavée ; on fait alors bouillir ; on filtre, et le précipité est lavé huit ou dix fois à l'eau chaude ; la solution refroidie est titrée avec une solution alcaline N/10, en employant la phénolphthaléine comme indicateur.

P. T.

Dosage de l'arsenic dans le plomb. — L. BRANDT (*Zeit. öffentl. Chem.* 1915, d'après *Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 666). — Le métal est dissous dans HCl bromé ; on chasse l'excès de ce dernier par chauffage, et, après refroidissement, on ajoute 20 cc. d'acide hypophosphoreux ($D = 1,15$) et 50 cc. d'HCl. Le mélange est chauffé presque à l'ébullition pendant 10 minutes ; le précipité d'arsenic est recueilli sur un filtre, lavé avec HCl dilué chaud, puis à l'eau ; il est titré avec une solution d'iode.

Dans les échantillons contenant de petites quantités d'arsenic, une quantité relativement importante de plomb peut être prise pour le dosage, la plus grande partie du plomb étant séparée à l'état de sulfate avant l'addition d'acide hypophosphoreux.

P. T.

Analyse industrielle des ferro-vanadium. — M. A. HEINZELMANN (*Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 618). — 0 gr. 5 de l'échantillon finement divisé est traité par 40 cc. d'acide fluorhydrique concentré. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on ajoute AzO^3H , et le mélange est évaporé à siccité au bain-marie ; le résidu est chauffé avec SO^4H^2 pour chasser tout AzO^3H ; la solution sulfurique est diluée, portée à l'ébullition, puis complétée à 200 cc.

50 cc. de cette solution sont traités par l'eau oxygénée, dilués à 250 cc., neutralisés et portés à l'ébullition après addition de 50 cc. d'acide sulfureux-concentré ; à la solution bouillante, on ajoute 20 cc. de SO^4H^2 à 30 p. 100, et l'on continue l'ébullition pendant 20 minutes, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution ; le fer et le vanadium sont titrés ensemble avec une solution de permanganate de potassium N/10. Un léger excès de solution de sulfate de fer ammoniacal N/10 est alors versé dans la solution titrée (en employant le ferricyanure de potassium comme indicateur), puis l'excès est titré avec la solution de permanganate N/10, qu'on ajoute jusqu'à obtention d'une faible coloration brun-rougeâtre.

Le nombre de cc. obtenus dans ce dernier titrage, multiplié par 0.00512, donne la quantité de vanadium présente. Le fer est calculé par différence.

P. T.

Nouvelle réaction colorée de l'acide citrique. — M. HAUSSLER (*Chemist and Druggist*, 1915, p. 46). — On ajoute à la solution qu'on suppose contenir de l'acide citrique une petite quantité de solution alcoolique de vanilline, et l'on évapore à siccité ; on verse sur le résidu 3 ou 4 gouttes de SO^4H^2 au quart, et l'on chauffe au bain-marie pendant 10 à 15 minutes ; si la solution contenait de l'acide citrique, on observe un résidu pourpre, donnant, au contact de l'eau, une solution verte que l'ammoniaque fait virer au rouge foncé. En ajoutant à cette solution rouge un acide quelconque en quantité suffisante pour l'acidifier, le mélange redevient vert, mais une nouvelle addition d'ammoniaque fait reparaitre la couleur rouge.

On peut ainsi déceler 1 à 2 milligr. d'acide citrique.

Si la matière à analyser contient de la saccharine ou une substance albumineuse, il faut les éliminer avant de procéder à l'essai ci-dessus décrit, attendu que la réaction ne se produirait pas.

Analyse de l'acide lactique. — M. L. BALDERSTON (*Journ. Amer. Leather. chem. Ass.* 1915, p. 242, d'après *Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 657). — L'Association américaine des chimistes des industries du cuir recommande les méthodes suivantes :

Dosage de l'acide volatil. — On distille une solution contenant approximativement 15 gr. d'acide lactique par litre ; à cet effet, on emploie un ballon à long col de 300 cc. muni d'un réfrigérant ascendant. La hauteur totale du haut du réfrigérant au fond du ballon est de 50 à 60 centimètres ; on introduit 150 cc. d'acide dilué, et l'on distille de manière que 125 cc. du distillatum passent en 47 à 53 minutes ; le résidu est dilué avec 125 cc. d'eau, et l'on recommence la distillation.

Les 2 distillatum sont réunis, puis titrés avec une solution de soude caustique N/2, et le résultat est calculé en acide acétique.

Dosage de SO^4H^2 libre. — 50 gr. de l'échantillon sont dissous dans l'alcool à 95° neutre ; la solution est chauffée à 60°, puis laissée en repos durant une nuit dans un endroit chaud ; on filtre, et le résidu est lavé à l'alcool ; après évaporation de ce dernier, le filtratum est dilué, puis acidifié par HCl ; on dose SO^4H^2 à la manière ordinaire.

Dosage de l'anhydride. — On le détermine par la méthode Besson ; après titrage de l'acide libre total, un excès de soude caustique N/2 est ajouté, puis la solution est laissée au repos pendant 15 minutes ; un excès connu de SO^4H^2 . N/2 est ajouté, et

la solution, chauffée à l'ébullition, est titrée en retour par l'alcali.

L'alcali correspondant à l'anhydride est déterminé par différence, puis calculé en acide lactique. Les méthodes dans lesquelles la solution est chauffée avec un excès de soude caustique donnent des résultats trop élevés pour l'anhydride.

P. T.

Titrage du nitrite de sodium. — M. A. W. SELF (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 419). — Verser la solution de nitrite à 0,5 p. 100 environ dans un volume connu de permanganate de potassium N/10 préalablement étendu de sept fois son volume d'eau et additionné de 1 cc. de SO^2H^2 à 20 p. 100 ; agiter constamment pendant l'addition, en maintenant une température un peu supérieure à 40° ; la solution de nitrite doit être ajoutée lentement lorsqu'on approche de la fin de la décoloration.

Ch. P.

Dosage du cuivre. — M. FRASER (*Journ. of Society of Chemical Industry*, 1915, p. 462). — Le procédé décrit ci-dessous est une modification de la méthode classique à l'iode.

On emploie les réactifs suivants :

1° Une solution titrée d'hyposulfite de sodium dont 1 cc. = 10 milligr. de cuivre.

2° Une solution d'iode dans l'iodure de potassium, dont 10 cc. = 1 cc. d'hyposulfite.

3° Une solution d'amidon.

4° Une solution d'acétate de sodium au cinquième acidulée par l'acide acétique.

5° Une solution de fluorure de sodium (45 gr. environ du sel commercial dissous dans un litre d'eau).

Méthode de dosage. — 1 gr. de l'échantillon, ou 0 gr. 5 s'il est très riche en cuivre, est traité dans une capsule de porcelaine (diamètre = 14 centim.) par 5 cc. d'HCl et 15 à 20 cc. d'un mélange de 1 p. de SO^2H^2 et 12 p. d' AzO^3H . A moins que les résultats ne soient exigés promptement, on laisse en contact pendant une nuit ; on évapore doucement à siccité ; on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs d'anhydride sulfurique ; on laisse refroidir ; on ajoute 5 à 6 gouttes de SO^2H^2 dilué (1 : 1), puis 20 à 30 cc. d'eau ; on chauffe jusqu'à dissolution ; on ajoute 10 à 20 cc. de solution d'acétate de sodium, puis 20 à 50 cc. de solution de fluorure de sodium.

Pratiquement le fluorure est versé jusqu'à ce que la coloration rouge de l'acétate ferrique ait disparu ; on en ajoute un excès de 10 à 15 cc. ; on ajoute ensuite de 3 à 5 gr. de cristaux d'iodure de potassium, et l'iode libéré est titré à la manière ordinaire, par l'hyposulfite de sodium et l'empois d'amidon.

Lorsque le minerai contient du plomb ou du bismuth, il est préférable d'ajouter l'empois d'amidon assez tôt pour éviter l'influence de la coloration due à ces corps.

Pour éviter la perte possible d'iode par volatilisation, il est bon de commencer à verser l'hyposulfite en agitant doucement le contenu de la capsule ; la solution d'iode est alors ajoutée jusqu'à ce que la coloration bleue réapparaisse, et le chiffre obtenu (moins 2 à 4 gouttes quantité nécessaire au virage) est déduit de la quantité d'hyposulfite constatée. Avec les minerais bas titre (1 à 2 p. 100 de cuivre), la réaction avec l'iodure de potassium est souvent très lente, spécialement en présence de grandes quantités de fer, qui exigent un excès d'acétate de sodium, et la coloration bleue de l'iodure d'amidon reparait d'une manière gênante. Il faut ajouter de l'hyposulfite jusqu'à décoloration permanente. La réaction peut cependant être accélérée en ajoutant une proportion d'acétate supérieure à celle qui est nécessaire pour neutraliser SO_3H^2 libre. On doit alors prendre soin d'ajouter du fluorure en excès ; 50 cc. de cette solution sont suffisants pour 0 gr. 5.

Avec des minerais sulfurés, contenant beaucoup d'antimoine ou d'arsenic, on emploie une légère variante du procédé, car l'acide antimonique et l'acide arsénique pourraient être partiellement réduits pendant la dessiccation. Après cette opération, il est nécessaire de reprendre une seconde fois par les trois acides et de dessécher de nouveau ; puis, après dissolution dans l'eau, et avant addition de l'acétate, une solution de permanganate de potassium (1 cc. = 0 cc. 5 d'hyposulfite) est ajoutée goutte à goutte, doucement, jusqu'à ce que la coloration verte soit devenue gris-violet. Si l'oxydation par AzO^3H a été complète, 1 goutte de permanganate est suffisante. L'opérateur procède alors comme ci-dessus, en déduisant 0 cc. 02 (= 0,02 p. 100 Cu) de la lecture de la burette à hyposulfite de sodium. Cette méthode peut servir à déterminer facilement le fer et le cuivre dans deux prises d'échantillon, l'une traitée par le fluorure, l'autre étendue de son volume d'eau, toutes deux titrées par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium.

Le premier dosage donne le cuivre ; le deuxième le cuivre et le fer ; la différence en cc. d'hyposulfite, multipliée par 0,8786 donne le fer. L'auteur estime cette méthode aussi exacte que la méthode électrolytique. Elle peut s'appliquer aux minerais pauvres (0,5 p. 100) comme aux minerais riches (70 p. 100) ; elle est exacte et rapide.

P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Gaz asphyxiants et lacrymogènes employés pendant la guerre (Résumé d'une conférence faite par M. GUARESCHI à l'Association chimique industrielle de Turin). — En dehors des gaz fluorés et de quelques autres gaz qu'on ne peut employer à cause des difficultés que présente leur préparation, on peut faire usage des gaz suivants comme gaz asphyxiants : chlore, acide chlorhydrique, bioxyde de chlore, brome, acide bromhydrique, bioxyde d'azote, chlorure de nitrosile, oxyde de carbone, oxychlorure de carbone (phosgène), anhydride carbonique, acide cyanhydrique, cyanogène, chlorure de cyanogène, bromure de cyanogène, ammoniacque, acide sulfhydrique, anhydride sulfureux, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, anhydrique sulfurique. Quelques-uns de ces gaz sont toxiques, même s'ils sont mélangés à de grandes proportions d'air (chlore, brome, acide cyanhydrique, etc.).

Certains de ces produits sont préparés depuis longtemps sur une grande échelle par les Allemands, ce qui explique qu'ils aient songé à les employer comme armes de guerre. C'est le cas du chlore, qu'on fabrique pour servir à la préparation de l'acide monochloracétique utilisé dans l'industrie de l'indigo artificiel. On l'expédie à l'état liquide dans des récipients en acier.

On prépare aussi en Allemagne de l'acide chlorhydrique liquéfié, qui émet à l'air des fumées irritantes et corrosives. On peut l'employer mélangé au chlore et au brome.

Le brome est un poison corrosif, répandant à la température ordinaire des vapeurs dangereuses ; il est produit en grande quantité en Allemagne ; on l'extrait des gisements salins de Stassfurt.

L'oxychlorure de carbone (phosgène, chlorure de carbonyle), découvert par Davy, est préparé en grand à l'état liquide ; c'est un gaz incolore, à odeur suffocante, provoquant les larmes et très dangereux à respirer : il est décomposé par les alcalis caustiques et absorbé rapidement par la chaux sodée.

Le chlorure de nitrosile, fabriqué aussi en Allemagne, est expédié à l'état comprimé ou liquide dans des tubes de verre.

L'Allemagne prépare aussi de l'oxyde de carbone comprimé, qu'on renferme dans des bombes à 125 atmosphères. Ce gaz est trop léger pour être employé durant la guerre.

Les Allemands fabriquent encore d'autres gaz toxiques à l'état liquide, tels que le protoxyde d'azote, le cyanogène et l'acide sulfhydrique.

Produits lacrymogènes. — Parmi les gaz toxiques, l'oxychlorure de carbone est celui qui irrite le plus les yeux ; le bromure de cyanogène, qui est solide, émet des vapeurs lacrymogènes et toxiques.

Les éthers chlorocarboniques, notamment l'éther éthylochlorocarbonique, qui est doué d'une odeur suffocante, le nitrochloroforme (CCl_2AzO_2) provoquent le larmolement. On peut encore citer, comme lacrymogènes, les chlorures et bromures d'acides, ainsi que la bromacétophénone, le chlorure et surtout le bromure de benzyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$).

Il faut, dans le même ordre d'idées, mentionner le fluorure de thionile, dont l'odeur est analogue à celle du phosgène, le chlorure

de thionile, dont l'odeur rappelle celle de l'acide sulfureux, le chlorure et le bromure de phosphore, le chlorure d'arsenic, les acétones mono et bichlorées ou bromées, le sulfate neutre de méthyle, qui émet des vapeurs très toxiques. attaquant énergiquement les muqueuses, l'acide azothydrique (Az^2H), le dibromonitrométhane; il existe aussi, parmi les composés organométalliques, certains liquides qui, comme le zinc diméthyle et le zinc diéthyle, sont spontanément inflammables à l'air et produisent des brûlures très douloureuses.

Pour pouvoir être employés comme armes de guerre, les gaz doivent remplir certaines conditions; ils doivent être très toxiques, même lorsqu'ils sont mélangés à beaucoup d'air; c'est le cas pour le chlore, le brome, l'oxychlorure de carbone, le bioxyde d'azote, l'acide cyanhydrique, l'hydrogène arsénié ou phosphoré, le bioxyde de chlore, etc.

Ils doivent être aussi stables que possible en présence de l'eau ou de la vapeur d'eau; ils doivent être peu coûteux et transportables; ils doivent être plus lourds que l'air; c'est le cas du chlore, du brome, du bioxyde d'azote, de l'acide sulfureux, de l'oxychlorure de carbone, etc.

Ils doivent être peu solubles dans l'eau; en fait, aucun gaz ne remplit cette condition d'une façon absolue; ce sont les gaz les plus inoffensifs (azote, hydrogène, air, oxygène) qui sont les moins solubles. Les hydrogènes arsénié et phosphoré, qui sont plus toxiques, sont assez peu solubles.

Ils doivent être difficilement absorbés par les réactifs chimiques.

On a trouvé le moyen de neutraliser l'action nuisible des gaz qui réunissent le plus complètement les conditions ci-dessus énumérées (chlore, acide chlorhydrique, brome, acide bromhydrique, peroxyde d'azote, oxychlorure de carbone, acide sulfureux). Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins sont ceux qui réunissent le mieux. Contre l'ammoniaque, on peut employer les solutions acides. L'hydrogène phosphoré ou arsénié est absorbé par une solution de sel de mercure ou d'argent. Le chlore et le brome sont fixés par des solutions d'hyposulfite de soude mélangées ou non avec des solutions de carbonates alcalins. Si l'on se sert de masques imprégnés de ces diverses solutions, il est sage d'employer des dispositifs tels que les couches de solution ne soient pas trop épaisses, afin que la respiration ne soit pas rendue trop difficile.

M. Guareschi estime que, dans la lutte contre les gaz asphyxiants, on doit renoncer aux solutions de réactifs; le coton ou d'autres fibres végétales, imbibées de ces solutions, donnent de meilleurs résultats. En faisant passer les gaz toxiques dans des tubes contenant de petits cristaux de carbonate de soude, on fixe le brome, le chlore, les acides chlorhydrique, bromhydrique et sulfureux, ainsi que le peroxyde d'azote. Des sachets de mousseline, remplis des mêmes cristaux et appliqués rapidement sur la bouche sont très efficaces.

Le meilleur absorbant est la chaux sodée sèche, en menus fragments; elle fixe les principaux toxiques (chlore, brome, peroxyde d'azote, acides chlorhydrique, bromhydrique et sulfureux, oxychlorure de carbone); on peut la mélanger avec de la pierre ponce.

Quant aux masques tant préconisés, leur efficacité doit être constatée par des personnes compétentes, pour éviter que les soldats soient tentés d'acheter des appareils n'offrant aucune garantie.

(*Industria chimica, mineraria e metallurgica*, 1915, n° 12.)

Conférences publiques par les professeurs du Conservatoire des arts et métiers. — MM. les professeurs du Conservatoire feront cet hiver un certain nombre de conférences portant sur des questions scientifiques ou économiques qui préoccupent actuellement les esprits et qui sont susceptibles d'intéresser nos lecteurs. Ci-dessous la liste des professeurs qui doivent faire ces conférences, avec l'indication des sujets qu'ils traiteront, ainsi que celle des jours et heures auxquels les conférences auront lieu.

ANDRÉ LIESSE. — Les métaux précieux ; la monnaie et ses fonctions ; la monnaie depuis la découverte de l'Amérique ; la monnaie au XIX^e siècle ; le système monétaire français ; l'union latine ; les succédanés de la monnaie ; les changes étrangers et le commerce international ; les changes après la guerre de 1870-1871 ; les changes et la guerre actuelle. — Les lundis 13, 22, 29 novembre, 6, 13, 20 décembre, 10 et 17 janvier, à 17 heures.

MABILLEAU. — Les lois sociales et l'association ; la prévoyance en temps de guerre ; l'organisation sociale en Allemagne ; les réformes sociales de demain. — Les jeudis 18 novembre, 16 décembre, 7 février et lundi 27 mars, à 17 heures.

DR HEIM. — Hygiène industrielle d'après guerre ; esquisse de questions d'après guerre. — Les jeudis 2 décembre, 13 janvier et 2 mars, à 17 heures.

FLEURENT. — Développement des industries chimiques en France et en Allemagne ; distillation de la houille et dérivés du goudron de houille ; préparations pharmaceutiques ; explosifs nitrés ; engrais azotés. — Les jeudis 9 décembre, 6 et 20 janvier, 24 février et 20 mars, à 17 heures.

MARCEL DESPREZ. — Généralités sur l'électricité ; électro-statique ; lois du courant électrique ; l'électro magnétique ; l'induction électromagnétique. — Les jeudis 25 novembre, 23 décembre, 24 janvier et 16 mars, à 17 heures.

AUGUSTE DESCHAMPS. — Brevets d'invention ; les intérêts de l'industrie et de la consommation nationales durant la guerre. — Les jeudis 27 janvier, 3 et 10 février, à 17 heures.

BEAUREGARD. — Les caisses d'épargne et la guerre ; l'assistance publique pendant la guerre. — Les lundi 31 janvier, jeudi 17 février et lundi 13 mars, à 17 heures.

JOB. — Procédés de la chimie moderne ; les industries électro-chimiques et leur développement en France. — Les lundis 14, 21 et 28 février et 9 mars, à 17 heures.

ALGLAVE. — Tunnel sous la Manche ; ses conséquences économiques et politiques ; trusts et cartells. — Le lundi 6 mars et le jeudi 23 mars, à 17 heures.

VIOLLE. — Conférences et manipulations sur des questions de physique appliquées aux arts. — Les dimanches matins, à 9 heures, à partir du 14 novembre.

MAGNE. — Conférences sur la mosaïque, le dimanche 16 janvier 1916, à 10 h. 1/2 ; sur la céramique, le dimanche 30 janvier à 10 h. 1/2 ; sur la marquetterie, le dimanche 13 février à 10 h. 1/2.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butyromètres et mue de préférence à l'électricité, avec les acid-butyromètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboseq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfices. Ecrire : Dupas, 146, rue de la Tombe-Issoire, Paris.

LABORATOIRE A CÉDER Ingénieur-Chimiste, mobilisé et désirant se retirer après la guerre, céderait dans de bonnes conditions son laboratoire, comportant de nombreux appareils en bon état. — S'adresser à M. Pierre QUANTIN, 26, rue St-Michel, Le Havre.

CHIMISTE cherche situation stable, produits chimiques ou laboratoire médical ; longue pratique bactériologique ; possède diplôme de pharmacien. Sérieuses références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, sous les initiales L. H.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1915

	Pages		Pages
Acétanilide : son emploi pour conserver l'eau oxygénée . . .	142	par M. Jamieson	42
— ; son dosage, par M. Mirkin . . .	179	Acide sulfurique ; recherche de petites quantités d'acide sélénieux, par M. Schmidt . . .	18
Acide azoteux : sa recherche par la diphénylbenzidine, par MM. Letts et Rea	203	— ; son dosage volumétrique, par M. North	201
— ; son titrage, par M. Self	259	— ; dosage du fer, du mercure et de l'arsenic, par M. Nisjenson	204
Acide azotique ; sa recherche par la diphénylbenzidine, par MM. Letts et Rea	203	Acide tellurique ; nouvelle réaction, par M. Denigès	57
— ; réaction colorée, par M. Tingle	245	Acide tungstique ; sa séparation et son dosage par le nitron, par MM. Gutbier et Weise	13
Acide benzoïque (recherche des halogènes dans l'), par M. Wende	91	Alcool méthylique ; sa recherche, par M. Manzoff	225
Acide camphorique (réaction de l'), par M. Kunz Krause	247	— ; sa recherche dans les spiritueux, par M. Vivario	243
Acide chlorhydrique ; sa purification, par M. Coignard	145	Aldéhyde benzoïque ; son dosage dans le kirsch, par M. Golse	233 et 250
Acide citrique ; sa solubilité dans l'éther, par M. Taitt	183	Allemands (la lutte contre les produits), par M. Crinon	46
— ; son essai, par M. Hill	227	— ; même sujet	94
— ; nouvelle réaction colorée, par M. Hauessler	258	— ; les produits pharmaceutiques français et allemands, par M. Crinon	185
Acide cyanhydrique ; son dosage, par MM. Viehœver et Johns	220	Aluminium ; son dosage et sa séparation d'avec le fer, le chrome, le zinc et le manganèse, par M. Van Pelt	68
— ; son dosage dans le kirsch, par M. Golse	233 et 250	Ammoniaque ; appareil pour son dosage rapide, par M. Pozzi-Escot	125
Acide lactique ; son analyse, par M. Balderston	258	— (réactif sensible de l'), par M. Sarastowel Groves	200
Acide phosphorique ; dosage colorimétrique, par M. Riegler	256	Analyse gazométrique ; réduction des volumes gazeux, par M. Wendriener	145
Acide picrique ; réaction spécifique, par M. Rodillon	242	Analyse qualitative ; séparation des métaux du groupe de l'étain d'avec ceux du groupe du cuivre, par MM. Curtmann et Marcus	179
Acide pyroligneux ; présence de l'éther diméthylpyrogallique, par M. Jöhlin	246	Analyse toxicologique (emploi de la frigorification en), par M. Le Roy	249
Acide salicylique ; sa recherche dans les conserves d'œufs, par M. Froidevaux	11	Analyse volumétrique ; volume occupé par les liqueurs titrées à différentes températures, par M. Pellet	97
— ; nouvelle réaction, par M. Self	183	Antimoine ; analyses d'antimoine, par M. Cowan	159
— ; sa présence dans le salicylate de soude, par M. Lecoq	255	— ; action du magnésium sur son sulfure, par M. Pertusi	229
Acide sélénieux ; sa recherche dans l'acide sulfurique, par M. Schmidt	18	Antipyrine ; son dosage, par MM. Emery et Palkin	139
— ; nouvelle réaction, par M. Denigès	57	Apomorphine ; nouvelle ré-	
Acide sélénique ; nouvelle réaction, par M. Denigès	57		
Acide sulfureux ; emploi des sels de mercure pour caractériser sa présence dans une atmosphère, par M. Denigès	40		
— ; son dosage volumétrique,			

	Pages		Pages
action, par MM. Grimbart et Leclère	61	cations agricoles du microscope, par Daufresne	119
Appareils ; lutte contre les produits et appareils d'origine allemande, par M. Crinon	46	Bibliographie ; Aliments sucrés, par Roux et Muttelet	184
— ; nouveau microscope bino-culaire de Leitz-Wetzlar, par M. Amann	108	— Le problème juridique du cameubert, par F. Marre	207
— ; nouveau tube pour distil-lation rapide de l'ammonia-que, par M. Pozzi-Escot	125	— Organisation et fonction-nement du service pharma-ceutique de l'armée, par Va-renne	247
— ; verrerie pour instruments scientifiques	206	Bois injectés ; dosage du chlorure de zinc, par MM. Frary et Mastin	139
— ; appareil à séparations, par M. Bertiaux	213	Bore ; son dosage dans le fer, par M. Lindgreen	256
— ; appareil pour déterminer les points de congélation, par M. Dekhnison	219	Brome ; sa proportion dans les sels alimentaires, par M. Chelle	32
— ; appareils à production de gaz, par M. Bertiaux	239	Bronze ; dosage du phos-phore, par M. Hagmaier	70
Argent ; essai des matières d'argent par voie humide, par M. Debrun	84	Cadmium ; son dosage dans le zinc, par M. Cooper	157
— ; son dosage dans les lin-gots, par M. Dewey	178	Café ; dosage de la caféine, par MM. Fendler et Stüber	15
— ; son titrage dans l'argent colloïdal et dans le protéi-nate d'argent, par M. Körn-dorfer	245	Caféine ; son dosage dans le café, par MM. Fendler et Stüber	15
Argile ; son analyse ration-nelle, par MM. Buvian et Juranek	71	Caoutchouc ; dosage du sou-fre, par M. Gaunt	161
Arsenic ; sa caractérisation et son dosage dans les molé-cules organiques, par M. Bar-the	175	— ; sur l'épuisement acéloni-que des gommés et des pro-duits du caoutchouc, par M. Hutin	212
— ; ses modifications allotro-piques, par M. Köhlschütter	178	— ; dosage du soufre, par M. Hutin	214
— ; sa séparation électrolyti-que d'avec le zinc, le cuivre et le fer, par MM. Balls et Mac Donnell	200	— ; dosage du chlore dans les factices, par M. Hutin	241
— ; son dosage dans l'acide sulfurique, par M. Nisjenson	204	Carbone ; son dosage dans les alliages de cérium, par M. Arnold	220
— ; action du magnésium sur son sulfure, par M. Pertusi	229	Caséine ; son dosage par l'a-lun de fer, par MM. Army et Schæfer	138
— ; son dosage dans le plomb, par M. Brandt	257	Cérium ; dosage du phos-phore et du carbone dans ses alliages, par M. Arnold	220
Aspirine ; impuretés qu'on rencontre dans les produits du commerce, par M. Smith	246	Céruse ; son analyse	159
Azotate de chaux ; dosage de l'azote, par M. Buovold	71	Chlore ; son dosage par la méthode de Pénol, par M. Clarens	81
Azote ; son dosage dans le nitrate de chaux, par M. Buovold	71	— ; son dosage dans les facti-ces, par M. Hutin	241
— ; son dosage dans les cotons-poudre et acides de nitra-tion, par M. Planchon	189	Chlorure de soufre ; son exa-men, par MM. Franck et Marckweld	38
Bibliographie ; Gil inchiostri da scrivere (Les enres à écrire), par Guareschi	48	Chrome ; son dosage et sa sé-paration d'avec le fer, l'alu-minium, le zinc et le manga-nèse, par M. Van Pelt	68
— Annuaire du Bureau des longitudes pour 1915	72	Cobalt ; sa recherche dans les vernis, par MM. Malatesta et Di Nola	17
— Traité pratique des appli-		— ; son dosage dans les aciers (à grande vitesse), par M. Duffy	66

Pages	Pages		
Cocaïne (réaction de la), par M. Pisani	206	Essence de Wintergreen ; réactions colorées permettant de distinguer l'essence naturelle d'avec le salicylate de méthyle, par MM. Watson et Sayve	181
Colle : essai de la colle forte, par MM. Linder et Frost	89	Essences ; détermination de leur indice d'iode, par M. Marcille	52
Conférences du Conservatoire des Arts et Métiers.	22 et 263	— : dosage des éthers, par M. Nivière	199
Coton-poudre ; son titrage par le manonitromètre, par M. Planchon	189	Étain ; séparation des métaux du groupe de l'étain d'avec ceux du groupe du cuivre, par MM. Curtmann et Marcus	179
Couleurs blanches ; leur analyse	159	— ; les composés de l'étain doivent ils être considérés comme toxiques dans les matières alimentaires, par M. Carles	216
Cuivre ; son dosage colorimétrique dans l'eau potable, par MM. Reese et Drost	134	— ; action du magnésium sur son sulfure, par M. Pertusi	229
— ; dosage des sulfures cuivreux et cuivreux mélangés, par M. Posnjak	158	Farines ; variations du gluten, par MM. Marchadier et Goujon	25
— ; séparation des métaux du groupe de l'étain d'avec ceux du groupe du cuivre, par MM. Curtmann et Marcus	179	Fer ; son dosage dans le sirop de phosphate de fer et autres préparations pharmaceutiques, par M. Evers	39
— ; son dosage colorimétrique, par MM. Denigès et Simonot	198	— ; son dosage et sa séparation de l'aluminium, du chrome, du zinc et du manganèse, par M. Van Pelt	68
— ; sa séparation électrolytique d'avec l'arsenic, par MM. Balls et Mac Donnell	200	— ; sa séparation électrolytique d'avec l'arsenic, par MM. Balls et Mac Donnell	200
— ; son dosage, par M. Fraser	259	— ; son dosage dans l'acide sulfurique, par M. Nisjenson	204
Cyanures ; leur recherche en présence des ferrocyanures, ferricyanures et sulfocyanures, par M. Barnebey	202	— (dosage du bore dans le), par M. Lindgreen	256
Dessiccation ; pouvoirs dessiccateurs comparés de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et de l'oxyde d'aluminium anhydre	222	Ferro-vanadium ; son analyse industrielle, par M. Heintzelmann	257
Diplôme de chimiste-expert ; projet de décret fixant les conditions de son obtention	43	Gaz ; dosage de la naphthaline dans les matières d'épuration du gaz, par M. Davis	138
Eau oxygénée ; sa conservation par l'acétanilide, par M. Stanley White	142	— ; les gaz asphyxiants et l'acrymogènes employés pendant la guerre	261
— ; dosage de son acidité, par M. Stanley White	205	Gluten ; ses variations, par MM. Marchadier et Goujon	25
Eaux ; dosage du chlore, par M. Winkler	13	Glycérine ; son dosage dans les préparations pharmaceutiques, par M. Briggs	182
— ; recherche et dosage du manganèse, par MM. Tillmans et Mildner	14	Grasses (matières) ; détermination de la résine, par MM. Leiste et Stiepel	166
— ; dosage de l'oxygène en présence des nitrites, par MM. Hale et Melia	15	— (recherche du nickel dans les), par M. Kerr	180
— ; dosage colorimétrique du plomb et du cuivre dans l'eau potable, par MM. Reese et Drost	134	Guanos ; leurs caractères et leur composition, par M. Pozzi-Escot	99
Épices ; leur analyse, par M. Arragon	163	Héroïne ; son dosage, par M. Miller	227
Essence d'anis ; son indice d'iode, par M. Morin	49	Hexaméthylène-tétramine ; sa caractérisation dans le vin	
Essence d'eucalyptus ; dosage du cinéol, par MM. Turner et Holmes	180		
Essence de térébenthine ; son examen	89		

Pages	Pages		
et dans le lait, par M. Rosenthaler.	41	nis, par MM. Malatesta et Di Nola	17
Huile d'olive ; recherche de l'huile d'arachide, par M. Adler.	37	— ; son dosage et sa séparation d'avec le fer, l'aluminium, le chrome et le zinc, par M. Van Pelt.	68
— ; essai des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone, par MM. Canzoneri et Bianchini	140	Manonitromètre ; appareil pour le titrage des cotons-poudre et acides de nitration, par M. Planchon	189
Huile de sésame (réaction de l'), par M. Bosch	43	Mercure ; son dosage électrolytique dans l'urine, par M. l'Alme	17
Huiles ; recherche et dosage de petites quantités d'iode, par MM. Fendler et Stuber.	41	— ; son dosage dans l'acide sulfurique, par M. Nisenson	204
— ; moyen de distinguer les huiles animales des huiles végétales, par MM. Marcusson et Schilling	88	— ; son dosage volumétrique, par M. Clennell	225
Huiles de poisson ; réaction spécifique, par MM. Tortelli et Jaffa	226	Mercure (bichlorure de) ; son dosage volumétrique, par M. Stuewe	167
Hydrogène ; son dosage, par M. Wibaut	142	Métaux (action des acides étendus et des solutions salines sur les), par MM. Hale et Foster.	224
Iode ; recherche et dosage de petites quantités d'iode dans les huiles, par MM. Fendler et Stuber.	41	Méthane ; son dosage en présence de l'hydrogène, par M. Wibaut	142
Iodure de potassium ; son essai rapide, par M. Bouyer	155	Minium ; son analyse	86
Iridium ; son dosage dans un alliage platine-iridium, par MM. Bannister et du Vergier	67	— ; même sujet, par M. Dean	143
Kirsch ; dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque, par M. Golse.	233 et 250	Morphine ; recherche de l'oxydimorphine en sa présence, par MM. Grimbert et Leclère	104
Laboratoires ; décret fixant les conditions de recrutement du personnel des laboratoires du ministère de l'agriculture	91	— ; son dosage, par MM. Gordin et Kaplan	143
Lait (caractérisation de l'hexaméthylène-tétramine dans le), par M. Rosenthaler	41	— ; sa caractérisation à l'aide des sels d'uranium, par MM. Aloy et Rabaut	199
— ; nouvelle constante pour la recherche de l'écémage du lait, par M. Ledent	77	Naphtaline ; son dosage dans les matières d'épuration du gaz, par M. Davis	138
— ; recherche de son mouillage, par M. Leuther	119	Naphtol-β ; réaction colorée, par M. Katayama	181
— ; conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse, par MM. Tillmans, Splitzgerber et Riffart	181	Nickel ; sa recherche dans les graisses, par M. Kerr	180
— ; sur l'augmentation de l'extrait sec après écémage, par M. Tellera	209	Nitrate de chaux ; voir <i>Azotate de chaux</i>	
Liqueurs titrées ; leur volume à diff. rentes températures, par M. Pellet	97	Œufs ; recherche de l'acide salicylique dans les conserves d'œufs, par M. Froidevaux	11
Manganèse ; formation de ses divers sulfures et dosage de ce métal, par M. Villiers	4	Opium ; son titrage, par M. Dohme	182
— ; sa recherche et son dosage dans les eaux, par MM. Tillmans et Mildner	14	Or ; son dosage dans les sous-produits contenant du platine, de l'iridium, etc., par M. Jolly	156
— ; sa recherche dans les ver-		Oxydimorphine ; sa recherche en présence de la morphine, par MM. Grimbert et Leclère	101
		Papier ; son analyse, par M. Bromley	165
		Pâtes alimentaires ; leur coloration, par M. Muttelet	34
		Phénol ; son dosage, par M. Wersfeld.	227

Pages	Pages		
Phénolphtaléine ; son dosage volumétrique, par M. Mirkin	204	Savon ; dosage de la résine, par MM. Leiste et Stiepel	156
Phénols ; leur caractérisation à l'aide des sels d'uranium, par MM. Aloy et Rabaut	199	Sel : teneur en bromures des sels alimentaires, par M. Chelle	32
Phosphore ; son dosage dans le bronze phosphoreux, par M. Hagmaier	70	Sélénium ; nouvelle réaction pour en identifier des traces, par M. Denigès	59
— ; son dosage dans les concentrés de scheelite, par M. Hagmaier	118	Silicates de soude cristallisés ; leur formation et leur composition, par M. Jordes	220
— ; son dosage dans les alliages de cérium, par M. Arnold	220	Soies artificielles ; leur différenciation, par M. Matos	167
Platine ; son dosage à l'état de sulfure, par M. Gaze	67	Soufre ; son dosage dans les matières d'épuration du gaz, par M. Marsden	70
— ; essai du platino brut, par M. Schwitler	114	Strychnine (caractérisation de traces de), par M. Guérin	62
Plomb ; sa recherche toxicologique, par M. Meillère	73	— ; même sujet, par M. Denigès	106
— ; dosage de petites quantités de plomb dans les soudures et étamages, par MM. Breteau et Fleury	101 et 127	— ; son dosage en présence de la quinine, par M. Simmonds	118
— ; sa recherche et son dosage dans l'organisme, par M. Fauconnier	126	— ; substances masquant ses réactions colorées, par M. Mameli	183
— ; son dosage colorimétrique dans l'eau potable, par MM. Reese et Dröst	134	Sucres ; dosage du sucre cristallisable par l'invertine, par M. Pellet	121
— ; analyse électrolytique d'alliages riches en plomb, par M. Compagno	244	— ; dosage du sucre réducteur par les liqueurs cupriques, par M. Pellet	123
— (dosage de l'arsenic dans le), par M. Brandt	257	— ; dosage du sucre réducteur en présence du saccharose, par M. Pellet	169
Points de fusion ; leur détermination, par M. Romanelli	178	Sulfures de cuivre ; dosage des sulfures cuivreux et cuivreux mélangés, par M. Posnjak	158
Potassium ; son dosage, par M. Marshall	158	Tannin ; réactions colorées des matières tannantes, par M. Bennett	144
Quinine , dosage de la strychnine en sa présence, par M. Simmonds	118	— ; composition du tannin du commerce, par M. Ujin	184
Sables monazités ; dosage du thorium, par MM. Carney et Campbell	38	Tarif pour les analyses toxicologiques, par M. Kohn-Abrest	19
Saccharimètre ; vérification de l'échelle saccharimétrique, par M. Sidersky	7	Tartre ; addition frauduleuse de bisulfate de potassium au tartre brut, par M. Carles	147
Saccharine ; sa recherche et son dosage dans les mélanges complexes, par M. Condelli	40	— (irrégularités du dosage de l'acide tartrique dans les), par M. Carles	240
Sang ; dosage de l'hématine, par M. Azadian	43	Terres : relations entre l'acide phosphorique total et l'acide phosphorique soluble « eau et citrate », par M. Hutin	31
— (présence normale des acides aminés dans le), par M. Abderhalden	72	— ; dosage des carbonates, par MM. Hutchinson et Mac Lennan	117
— ; dosage de l'urée, par MM. Fosse, Robyn et François	85	Thorium ; son dosage dans les sables monazités, par MM. Carney et Campbell	38
— ; dosage de l'acide urique, par M. le Dr Ziegler	90	Titane ; son dosage volumétrique par le perchlorure de fer, par MM. Ball et Smith	157
Savon ; dosage de l'alcali, par MM. Bosshardt et Hugenberg	90	Titane (sesquichlorure de) ;	
— ; recherche des silicates, par M. Leitch	142		

Pages	Pages		
son emploi en analyse qualitative, par M. Monnier	4	Vernis ; dosage du dissolvant et du constituant, par M. Brown	42
Tungstène ; examen du tungstène commercial, par M. Arnold	113 et 221	Verre ; formules de verres pour instruments scientifiques	206
Uranium ; son dosage dans la carnotite et les minéraux similaires, par MM. Lind et Whittemore	132	Vin ; caractérisation de l'hexaméthylène-tétramine, par M. Rosenthaler	41
Urine ; destruction de ses matières organiques par l'eau oxygénée, par M. Carison	16	—; réactions colorées de ses constituants, par M. Schaffer	117
—; dosage du mercure par voie électrolytique, par M. Palme	17	—; dosage volumétrique de l'acide sulfureux, par M. Féré	151
—; recherche des matières colorantes de la bile, par M. Von Maslow	18	—; recherche du safran dans les vins blancs, par M. Kreps	166
—; dosage de l'urée, par MM. Desgrez et Moog	62	Zinc ; son dosage dans les alliages, par MM. Landell et Bee	67
—; même sujet, par M. Mestrezal	64	— son dosage et sa séparation d'avec le fer, l'aluminium, le chrome et le manganèse, par M. Van Pelt	68
—; même sujet, par MM. Hahn et Saphra	166	—; son dosage dans les bois injectés, par MM. Frary et Mastin	139
Vanadium ; son dosage volumétrique, par M. Wegelin	110	— (dosage du cadmium dans le), par M. Cooper	157
—; son dosage dans la carnotite et les minéraux similaires, par MM. Lind et Whittemore	132	—; sa séparation électrolytique d'avec l'arsenic, par MM. Balls et Mac Donnell	200
Vernis (recherche du cobalt et du manganèse dans les), par MM. Malatesta et Di Nola	17	Zinc (stéarate de) ; son essai, par M. Gesell	15

TABLE DES AUTEURS

Pages	Pages
ABDERHALDEN. Présence normale des acides aminés dans le sang	72
ALOY et RABAUT. Caractérisation de la morphine et des phénols à l'aide des sois d'uranium	199
AMANN. Nouveau microscope binoculaire de Leitz-Wetzlar	108
ADLER. Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive	37
ARNOLD. Examen du tungstène commercial	113 et 221
— Dosage du carbone et du phosphore dans les alliages de cérium	220
ARNY et SCHAEFFER. Dosage de la caséine par l'alun de fer	138
ARRAGON. Analyse chimique des épices	163
AZADIAN. Dosage de l'hématine dans le sang	43
BALDERSON. Analyse de l'acide lactique	258
BALL et SMITH. Dosage volumétrique d'utitane par le perchlorure de fer	157
BALLS et MAC DONNELL. Séparation électrolytique du zinc, du cuivre et du fer d'avec l'arsenic	200
BANNISTER et DUVERGIER. Dosage de l'iridium dans un alliage platine iridium	67
BARNEBEY. Recherche des cyanures en présence des ferrocyanures, ferricyanures et sulfocyanures	202
BARTHE. Caractérisation et dosage de l'arsenic dans les molécules organiques	175
BEF et LUNDELL. Dosage du zinc dans les alliages	67
BENNETT. Réactions colorées des matières tannantes	141
BERTHAUX. Appareil à séparations	213
— Appareils à production de gaz	239
BIANCHINI et CANZONERI. Essai des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone	140
BOSCH. Réaction de l'huile de sésame	43
BOSSHARDT et HUGENBERG. Dosage de l'alcali dans le savon	90
BOUYER. Essai rapide de l'iodure de potassium	155
BRANDT. Dosage de l'arsenic dans le plomb	257
BRETRAU et FLEURY. Dosage de petites quantités de plomb dans les soudures et étamages	101 et 127
BRIGGS. Dosage de la glycérine dans les préparations pharmaceutiques	182
BROMLEY. Analyse du papier	165
BROWN. Dosage du dissolvant et du constituant des vernis	42
BUVIAN et JURANEK. Analyse rationnelle des argiles	71
CAMPBELL et CARNEY. Dosage du thorium dans les sables monazités	38
CANZONERI et BIANCHINI. Essai des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone	140
CARLES. Addition frauduleuse de bisulfate de potassium aux tartres bruts	147
— Les composés de l'étain doivent-ils être considérés comme toxiques dans les substances alimentaires?	216
— Irrégularité du dosage de l'acide tartrique dans les lies et tartres	240
CARLSON. Destruction des matières organiques de l'urine par l'eau oxygénée	16
CARNEY et CAMPBELL. Dosage du thorium dans les sables monazités	38
CHELLE. Les bromures dans les sels alimentaires	32
CLARENS. Sur la méthode chlorométrique de Penot	81
CLENELL. Dosage volumétrique du mercure	225
COIGNARD. Purification de l'acide chlorhydrique	145
CONDELLI. Recherche et dosage de la saccharine dans les mélanges complexes	40
COOPER. Dosage du cadmium dans le zinc	157
COMPAGNO. Analyse électrolytique d'alliages riches en plomb	244
COWAN. Analyses d'antimoine	159
CRINON. La lutte contre les produits et appareils d'origine allemande	46
— Les produits pharmaceuti-	

Pages	Pages		
ques français et allemands	185	FRANÇOIS, FOSSE et ROBYN. Dosage de l'urée dans le sang	85
CURTMANN et MARCUS. Séparation des métaux, du groupe de l'étain d'avec ceux du groupe du cuivre	179	FRANK et MARCKWELD. Examen du chlorure de soufre	38
DAVIS. Dosage de la naphthaline dans les matières d'épuration du gaz	138	FRARY et MASTIN. Dosage du zinc dans les bois injectés	139
DEAN. Dosage du peroxyde de plomb dans le minium	143	FRASER. Dosage du cuivre	259
DEBRUN. Essai des matières d'argent par voie humide	84	FROIDEVAUX. Recherche de l'acide salicylique dans les conserves d'œufs	11
DEKHNISFN. Appareil pour déterminer les points de congélation	219	FROST et LINDER. Essai de la colle-forte	89
DENIGÈS. Emploi des sels de mercure pour caractériser la présence de l'acide sulfureux dans une atmosphère. — Nouvelle réaction des acides du sélénium et du tellure	10	GAUNT. Dosage du soufre dans le caoutchouc	161
— Caractérisation de traces de sélénium	57	GAZE. Dosage du platine à l'état de sulfure	67
— Sur la recherche de la strychnine	59	GESELL. Essai du stéarate de zinc	15
DENIGÈS et SIMONOT. Dosage colorimétrique du cuivre	498	GOLSE. Dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans le kirsch	233 et 250
DESGREZ et MOOG. Dosage de l'urée	62	GORDIN et KAPLAN. Dosage de la morphine	143
DEWEY. Dosage de l'argent dans les lingots	178	GOJON et MARCHADIER. Variations du gluten	25
DORME. Titrage de l'opium	182	GRIMBERT et LECLÈRE. Réaction de l'apomorphine	61
DROST et REESE. Dosage colorimétrique du plomb et du cuivre dans l'eau potable	134	— Recherche de l'oxydimorphine en présence de la morphine	104
DUFFY. Dosage du cobalt dans les aciers	66	GUÉRIN. Caractérisation de traces de strychnine	62
EMERY et PALKIN. Dosage de l'antipyrine	139	GUTBIER et WEISE. Séparation et dosage de l'acide tungstique par le nitron	13
EVERS. Dosage du fer dans le sirop de phosphate de fer et autres préparations pharmaceutiques	39	HAGMAIER. Dosage du phosphore dans le bronze phosphoreux	70
FAUCONNIER. Recherche et dosage du plomb dans l'organisme	126	— Dosage du phosphore dans les concentrés de scheelite	118
FENDLER et STÜBER. Détermination de la caféine dans le café	15	HAHN et SAPHRA. Dosage de l'urée dans l'urine	166
— Recherche et dosage de petites quantités d'iode dans les huiles	41	HALE et FOSTER. Action des acides étendus et des solutions salines sur les métaux	224
FÉRÉ. Dosage volumétrique de l'acide sulfureux dans les vins	151	HALE et MELLA. Dosage de l'oxygène dans l'eau en présence des nitrites	15
FLUKURY et BRTEAU. Dosage de petites quantités de plomb dans les soudures et étamages	101 et 127	HAUESSLER. Réaction colorée de l'acide citrique	258
FOSSE, ROBYN et FRANÇOIS. Dosage de l'urée dans le sang	85	HEINZELMANN. Analyse des ferro-vanadium	257
FOSTER et HALE. Action des acides étendus et des solutions salines sur les métaux	224	HILL. Essai de l'acide citrique	227
		HOLMES et TURNER. Dosage du cinéol dans l'essence d'eucalyptus	180
		HUGENBERG et BOSSIARDT. Dosage de l'alcali dans le savon	90
		HUTCHINSON et MAC LENNAN. Dosage des carbonates dans les terres	117
		HUTIN. Relations entre l'acide phosphorique total et l'acide	

Pages		Pages
	phosphorique soluble eau et citrate dans quelques terres du Pérou moyen	31
	MUTIN. Sur l'épuisement acétonique des gommes et des produits du caoutchouc	212
	— Dosage du soufre total dans les produits de l'industrie du caoutchouc	214
	— Dosage du chlore dans les factices	241
	ULJIN. Composition du tannin du commerce	184
	JAFFA et TORTELLI. Réaction spécifique de l'huile de poisson	226
	JAMIESON. Dosage volumétrique de l'acide sulfureux	42
	JOHLIN. Acide pyroligneux	246
	JOHNS et VIEHOVER. Dosage de l'acide cyanhydrique	220
	JOLLY. Dosage de l'or dans les sous-produits contenant du platine, de l'iridium, etc.	156
	JORDES. Silicates de soude cristallisés	220
	JURANEK et BUVIAN. Analyse rationnelle des argiles	71
	KAPLAN et GORDIN. Dosage de la morphine	143
	KATAYAMA. Réaction colorée du naphitol-béta	181
	KERR. Recherche du nickel dans les graisses	180
	KOHLSCHÜTTER. Modifications allotropiques de l'arsenic	178
	KOHN-ABREST. Tarif pour les analyses toxicologiques	19
	KÖRNDORFER. Titrage de l'argent dans l'argent colloïdal et dans le protéinate d'argent	245
	KREPS. Recherche du safran dans les vins blancs	166
	KUNZ KRAUSE. Réaction de l'acide camphorique	247
	LEATHER. Recherche du mouillage du lait	119
	LECLÈRE et GRIMBERT. Réaction de l'apomorphine	61
	— Recherche de l'oxydimorphine en présence de la morphine	104
	LECOQ. Présence de l'acide salicylique dans le salicylate de soude	255
	LEDENT. Nouvelle constante pour la recherche de l'écrémage du lait	77
	LEISTE et STIEPEL. Détermination de la résine dans les graisses et les savons	166
	LEITCH. Recherche des silicates dans les savons	142
	LE ROY. Emploi de la frigorifi- cation en analyse toxicologique	249
	LETTES et REA. Recherche des nitrates et des nitrites par la diphénylbenzidine	203
	LIND et WHITEMORE. Dosage du vanadium et de l'uranium dans la carnotite et les minéraux similaires	132
	LINDER et FROST. Essai de la colle-forte	89
	LINDGREEN. Dosage du bore dans le fer	256
	LUNDELL et BÉF. Dosage du zinc dans les alliages	67
	MAC DONNELL et BALLS. Séparation électrolytique du zinc, du cuivre et du fer d'avec l'arsenic	200
	MAC LENNAN et HUTCHINSON. Dosage des carbonates dans les terres	117
	MALATESTA et DI NOLA. Recherche du cobalt et du manganèse dans les vernis	17
	MAMELI. Substances masquant les réactions colorées de la strychnine	183
	MANZOFF. Recherche de l'alcool méthylique	225
	MARCHADIER et GOUJON. Variations du gluten	25
	MARCILLE. Détermination de l'indice d'iode des essences	52
	MARCKWELD et FRANK. Examen du chlorure de soufre	38
	MARCUS et CURTMANN. Séparation des métaux du groupe de l'étain d'avec ceux du groupe du cuivre	179
	MARCUSSON et SCHILLING. Moyen de distinguer les huiles animales des huiles végétales	88
	MARSDEN. Dosage du soufre dans les matières d'épuration du gaz	70
	MARSHALL. Dosage du potassium	158
	MASLOW (VON). Recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine	18
	MASTIN et FRARY. Dosage du zinc dans les bois injectés	139
	MATOS. Différenciation des soies artificielles	167
	MEILLÈRE. Application des réactions d'entraînement à la recherche et au dosage des corps renfermés dans un complexe. Recherche toxicologique du plomb	73
	MELIA et HALE. Dosage de l'oxygène dans l'eau en présence des nitrites	15

Pages	Pages		
MESTREZAT. Dosage de l'urée ; nouvel uréomètre	64	REESE et DROST. Dosage colorimétrique du plomb et du cuivre dans l'eau potable	134
MILDNER et TILLMANS. Recherche et dosage du manganèse dans l'eau	14	RIEGLER. Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique	256
MILLER. Dosage de l'héroïne	227	RIFFART, TILLMANS et SPLITZGERBER. Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse	181
MIRKIN. Dosage de l'acétanilide	179	ROBYN, FOSSE et FRANÇOIS. Dosage de l'urée dans le sang	85
— Dosage volumétrique de la phénolphthaléine	204	RODILLON. Réaction spécifique de l'acide picrique	242
MONNIER. Emploi du sesquichlorure de titane en analyse qualitative	1	ROMANELLI. Détermination des points de fusion	178
MOOG et DESGREZ. Dosage de l'urée	62	ROSENTHALER. Caractérisation de l'hexaméthylène-tétramine dans le vin et dans le lait	41
MORIN. Indice d'iode de l'essence d'anis	49	SAPHIRA et HAHN. Dosage de l'urée dans l'urine	166
MUTTELET. La coloration des pâtes alimentaires	34	SARASTOWEL GRAVES. Réactif sensible de l'ammoniaque	200
NIVIÈRE. Dosage des éthers dans les huiles essentielles	199	SAYE et WATSON. Réactions colorées permettant de distinguer l'essence naturelle de Wintergreen d'avec le salicylate de méthyle	181
NOIA (DI) et MALATESTA. Recherche du cobalt et du manganèse dans les vernis	17	SCHAEFFER et ARNY. Dosage de la caséine par l'alun de fer	138
NORTH. Dosage volumétrique de l'acide sulfurique	201	SCHAEFFER. Réactions colorées des constituants du vin	117
NISJENSON. Dosage du fer, du mercure et de l'arsenic dans l'acide sulfurique	204	SCHILLING et MARCUSSON. Moyen de distinguer les huiles animales des huiles végétales	88
PALKIN et EMERY. Dosage de l'antipyrine	139	SCHMIDT. Recherche de petites quantités d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique	48
PALME. Dosage électrolytique du mercure dans l'urine	17	SCHWITTER. Essai du platine brut	114
PELLET. Sur le volume occupé par les liqueurs titrées à différentes températures	97	SELF. Nouvelle réaction de l'acide salicylique	183
— Dosage du sucre cristallisable par l'invertine	121	— Titrage du nitrite de soude	259
— Dosage du sucre réducteur par l'emploi des liqueurs cupriques	123	SIDERSKY. Vérification des saccharimètres	7
— Dosage du sucre réducteur en présence de saccharose	169	SIMMONDS. Dosage de la strychnine en présence de la quinine	118
PERTUSI. Action du magnésium métallique sur les sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic	229	SIMONOT et DENIGÈS. Dosage colorimétrique du cuivre	198
PRISANI. Réaction de la cocaïne	206	SMITH. Impuretés de l'aspirine du commerce	246
PLANCHON. Le manométrètre pour le titrage des colons-poudre, acides de nitration, etc.	189	SMITH et BALL. Dosage volumétrique du titane par le perchlorure de fer	157
POSNJAK. Dosage des sulfures cuivreux et cuivrique mélangés	158	SPLITZGERBER, TILLMANS et RIFFART. Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse	181
POZZI-ÉSCOT. Sur les guanos. — Nouveau tube pour distillation rapide de l'ammoniaque	99	STANLEY WHITE. Conservation de l'eau oxygénée par l'acétanilide	142
RABAUT et ALOY. Caractérisation de la morphine et des phénols à l'aide des sels d'uranium	199	STIEPEL et LEISTE. Détermi-	
REA et LETTS. Recherche des nitrates et des nitrites par la diphenylbenzidine	203		

Pages	Pages		
nation de la résine dans les graisses et les savons . . .	166	VIEHÖEVEK et JOHNS. Dosage de l'acide cyanhydrique. . .	220
STÜBER et FENDLER. Dosage de la caféine dans le café .	15	VILLIERS. Sur le sulfure de manganèse et le dosage de ce métal.	4
— Recherche et dosage de petites quantités d'iode dans les huiles	41	VIVARIO. Recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux.	243
STUEWE. Dosage volumétrique du bichlorure de mercure .	167	WATSON et SAYVE. Réactions colorées permettant de distinguer l'essence de Wintergreen naturelle d'avec le salicylate de méthyle. . . .	181
TAITT. Solubilité de l'acide citrique	183	WEGELIN. Dosage volumétrique du vanadium.	110
TELLERA. Recherches sur l'augmentation de l'extrait sec du lait après écrémage.	209	WEISE et GUTBIER. Séparation et dosage de l'acide tungstique par le nitron. . .	13
TILLMANS et MILDNER. Recherche et dosage du manganèse dans l'eau.	14	WENDE. Recherche des halogènes dans l'acide benzoïque	91
TILLMANS, SPLITZGERBER et RIFFART. Conservation des échantillons de laits destinés à l'analyse	181	WENDRINER. Réduction des volumes gazeux	115
TINGLE. Réaction colorée des nitrates	245	WERSFELD. Dosage du phénol	227
TORTELI et JAFFA. Réaction spécifique de l'huile de poisson	226	WHITE (STANLEY). Acidité de l'eau oxygénée.	205
TURNER et HOLMES. Dosage du cinéol dans l'essence d'eucalyptus	180	WHITEMORE et LIND. Dosage du vanadium et de l'uranium dans la carnotite et les minéraux similaires . .	132
VAN PELT. Dosage et séparation du fer, de l'aluminium, du chrome, du zinc et du manganèse	68	WIBAUT. Dosage de l'hydrogène et du méthane	142
VERGIER (DU) et BANNISTER. Dosage du platine dans un alliage platine-iridium . .	67	WINKLER. Dosage du chlore dans les eaux	13
		ZIEGLER. Dosage de l'acide urique dans le sang	90