

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

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

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS.

BERTIAUX.
N. BOTTER.
CAMPREDON.
CLUSS.
H. CORMINCEUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
F. DUPONT.

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.

SECRETAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

DIX-HUITIÈME ANNÉE — TOME DIX-HUITIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1913

ERRATUM

Dans l'article sur l'*Analyse des bauxites*, qui a paru dans le numéro d'août 1913 de ce Recueil, page 304, ligne 18, ajouter : *pendant une heure*, après la phrase : *La solution est alors portée à l'ébullition.*

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du carbone et de l'acide carbonique,

Par MM. Ach. GRÉGOIRE, directeur de la Station de chimie et de physique agricoles de l'Etat, avec la collaboration de MM. J. HENDRICK, E. CARPIAUX et E. GERMAIN, assistants.

Au cours de recherches sur l'acidité des terres, nous avons été amenés à élaborer une méthode de dosage du carbone et une méthode de dosage de l'acide carbonique qui peuvent présenter un intérêt général. Elles se recommandent, en effet, par la rapidité et la simplicité de leur exécution et par l'exactitude des résultats qu'elles fournissent. Elles peuvent, par suite, trouver un emploi avantageux dans les laboratoires. C'est pourquoi nous croyons utile de les faire connaître ici.

A. Dosage du carbone. — Notre méthode consiste à brûler la substance dans un courant d'oxygène, à absorber l'acide carbonique produit, sans épuration préalable, dans une solution de baryte caustique, à recueillir le carbonate de baryte produit sur un filtre en amiant et à doser gazométriquement l'acide carbonique contenu dans le carbonate de baryte.

Combustion. — L'opération se fait dans un tube en verre ou en quartz de 20 à 22 millim. de diamètre intérieur et de 700 à 800 millim. de longueur; à une de ses extrémités, le tube est réuni à un petit gazomètre régulateur, qui reçoit lui-même l'oxygène d'une bombe. A l'autre bout, le tube est muni d'un tube abducteur dirigeant le gaz dans un appareil absorbeur. Par mesure de précaution, afin d'assurer la combustion des combinaisons organiques pyrogénées qui pourraient prendre naissance au début de l'opération, le tube en verre ou en quartz est muni d'une colonne d'oxyde de cuivre en grains sur une longueur de 100 millim. environ. La matière est introduite dans une ou deux nacelles en quartz ou en nickel.

Comme absorbeur, nous employons un tube de Pettenkofer simplifié, consistant en un tube droit de 18 à 20 millim. de diamètre et d'une longueur de 1 m.50 à 1 m.80. Il est incliné d'environ 120 millim. par mètre et est muni, à son extrémité libre,

JANVIER 1912.

d'un tube de sûreté ; afin d'empêcher que les bulles de gaz ne parcourent toute la longueur du tube sans crever, on dispose à l'intérieur du tube 3 à 4 cônes à pointe ouverte, en platine ou tout simplement en nickel ; ces cônes arrêtent le gaz et en reforment de nouvelles bulles. Ce dispositif très simple est très efficace. On peut, en effet, constater que les parties du tube que séparent les cônes restent de plus en plus limpides au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'extrémité de sortie.

L'appareil étant monté, et les nacelles avec la substance, qui a été traitée au préalable par HCl pour la débarrasser de l'acide carbonique, étant mises dans le tube à l'endroit voulu, on commence par chasser l'air de ce dernier au moyen d'un courant d'oxygène ; lorsque cette expulsion est réalisée, on laisse couler dans l'absorbeur, d'un flacon placé à hauteur convenable, une quantité suffisante de solution barytique. Celle-ci reste ainsi parfaitement limpide. On replace le tube de sûreté, puis on chauffe au dessous de la couche d'oxyde de cuivre et en avant des nacelles renfermant la substance ; on allume ensuite au dessous de celle-ci. En une demi-heure, l'opération se trouve terminée, car l'espace à balayer par le courant d'oxygène est très réduit. L'opération n'exige pas plus de 2 litres d'oxygène.

Filtration du carbonate de baryte. — On fixe à l'extrémité libre du tube absorbeur un filtre en amiante analogue à ceux dont on se sert pour la filtration de l'oxyde de cuivre dans le dosage du glucose d'après Allihn, mais de dimensions plus considérables ; on détache ensuite le tube abducteur du tube à combustion, et l'on place verticalement le tube absorbeur. La filtration se fait ainsi assez rapidement ; on peut l'accélérer en se servant du vide. On rince le tube avec un peu d'eau distillée bouillie, qui, surnaageant la solution barytique, la protège contre l'accès de l'acide carbonique de l'air. On ne s'attache pas à laver complètement le carbonate de baryte sur le filtre ; dès que tout le liquide a disparu, on peut procéder au dosage de l'acide carbonique.

B. Dosage de l'acide carbonique. — Bien que l'appareil de Scheibler eût, de longue date, très mauvaise réputation à la Station agronomique, nous avons, nous basant sur l'opinion très favorable exprimée par Frésenius (1), repris cet appareil parce qu'il semblait devoir nous conduire au but d'une manière particulièrement simple.

Nous nous sommes d'abord servis de l'appareil de Scheibler original, avec poche à gaz en caoutchouc. Des dosages de con-

(1) R. Frésenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*, p. 581.

trôle nous ayant fourni des résultats peu satisfaisants, nous avons examiné de plus près cette méthode. Cet examen devait nous donner des surprises.

La première fut la constatation de l'absorption extraordinairement rapide du gaz carbonique par le caoutchouc. Un bouchon d'un poids de 25 gr. environ, introduit dans le flacon de dégagement, absorbe 8 cc. d'acide carbonique en chiffres ronds. Il ne s'agit donc pas là d'une simple diffusion comme l'indique M. de Koninck. Il résulte de cette constatation qu'il est absolument nécessaire d'éviter que le gaz carbonique vienne en contact avec le caoutchouc, sous n'importe quelle forme. Pour atteindre ce but, M. de Koninck a construit un appareil relativement compliqué et très fragile, et par conséquent d'un usage incommode (1). Nous avons réussi à atteindre le même but par un dispositif à déplacement d'air, l'acide carbonique chassant l'air devant lui ; ce n'est que ce dernier qui arrive en contact des tubes en caoutchouc. C'est le même principe qui est très mal appliqué dans l'appareil de Dietrich.

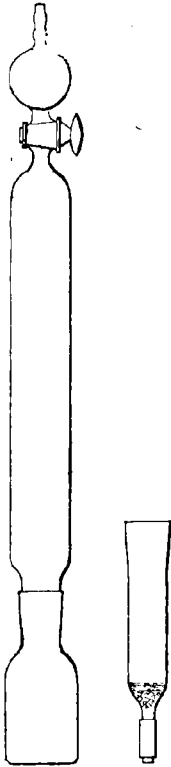
Ce n'est pas tout. Dans la forme courante de l'appareil Scheibler ou Scheibler-Dietrich, une fraction de l'acide carbonique reste en solution dans la petite quantité d'acide qu'on emploie pour l'attaque du carbonate, et une correction doit être faite de ce chef. Fresenius indique une correction de 0 cc.8. Ayant obtenu de mauvais résultats avec ce chiffre, nous sommes retournés à l'original. La correction qui y est indiquée est de 0 division 8, soit, comme les divisions sont de 4 cc., 3 cc.2. Nos résultats n'étant pas meilleurs lorsque nous avons adopté ce dernier chiffre, il existait évidemment là une erreur grave.

En effet, la quantité de gaz qui se dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression *partielle* de ce gaz dans la phase gazeuse qui surmonte la phase liquide. Conséquemment, la correction ne peut être *fixe*, mais elle doit varier en fonction de la quantité de gaz dégagé dans le volume fermé de l'appareil si le *mélange gazeux a été rendu homogène*. Donc si l'on veut obtenir des résultats exacts, il est nécessaire de connaître le coefficient de solubilité du gaz carbonique dans l'acide employé et de diluer d'une manière homogène le gaz dégagé dans un volume parfaitement connu. Même si l'on opère par comparaison, c'est-à-dire si l'on compare le volume de gaz obtenu dans un essai avec celui qui est produit par un poids de carbonate de chaux pur (spath), cette dernière condition doit absolument être remplie également.

(1) De Koninck, *Bull. Soc. chim. de Belg.*, 17, 1903, p. 112.

Après quelques tâtonnements, nous sommes arrivés, pour l'appareil de dégagement, à la forme donnée par le croquis ci-contre. Le flacon de dégagement, ou le filtre employé pour la filtration du carbonate de baryte, est raccordé par un joint rodé avec un cylindre relié à une boule, à son autre extrémité, par un tube muni d'un robinet ; cette boule porte un tube de dégagement qu'un tuyau en caoutchouc relie avec le tube mesureur bien connu.

Dans notre appareil, le flacon mesure 200 cc. environ ; le cylindre 45 millim. de diamètre et 350 millim. de longueur, et la boule 75 cc. La lumière du robinet doit avoir 5 à 6 millim. de diamètre, afin d'empêcher la formation de lames liquides sur l'ouverture.



Comme le volume de l'appareil ainsi constitué devient assez considérable, si l'on veut pouvoir l'employer pour dégager 300 à 400 cc. de gaz, comme cela se produit dans l'analyse des terres, il est indispensable que sa température puisse être réglée d'une manière très précise. C'est pourquoi nous l'immergeons dans un volume d'eau de 20 à 25 litres, où il est maintenu horizontalement par deux crochets faisant corps avec le bac en zinc renfermant l'eau.

Un tube en caoutchouc de longueur convenable relie l'appareil de dégagement à un tube en verre de 7 à 8 millim. de diamètre, qui communique avec le tube mesureur. Nous avons trouvé avantageux d'adopter, pour le flacon servant à établir le niveau dans le tube mesureur, un dispositif de Schloesing. Ce flacon est placé sur un support incliné manœuvré par un petit treuil. Le déplacement

du flacon dans un sens ou dans l'autre sur son support suffit pour faire varier le niveau de l'eau aussi peu qu'on le désire. Ce dispositif est un peu plus compliqué que celui qui est généralement adopté, mais il est particulièrement commode pour l'usage.

Enfin, nous avons placé devant les tubes une vitre qui empêche un échauffement irrégulier de ceux-ci. Le thermomètre est placé également derrière cette vitre, et il peut être déplacé de façon que la boule soit toujours à peu près au milieu de la colonne gazeuse à mesurer.

Le cylindre étant maintenu horizontal, on y verse 10 cc. d' AzO^3H ($D=1,20$). Nous employons cet acide parce que, dans l'attaque du carbonate de baryte, HCl produit un précipité de chlorure de baryum qui rend l'opération peu commode. On raccorde le cylindre au flacon ou à un filtre contenant le carbonate de baryum et fermé par un bout de tube en caoutchouc et une baguette de verre ; puis on couche l'ensemble dans l'eau du réfrigérant. On fait le zéro quand la température est devenue fixe. Il suffit ensuite de placer verticalement l'appareil de dégagement pour laisser couler l'acide sur la substance à attaquer, le robinet étant ouvert et une certaine dépression étant produite sur le tube mesureur. L'acide carbonique qui se dégage chasse l'air qui le surmonte. L'attaque étant terminée et une dénivellation de quelques centimètres s'étant produite dans le tube de niveau, on ferme le robinet, puis on agite l'appareil en le renversant à de nombreuses reprises, de manière à rendre homogène la composition du mélange d'air et d'acide carbonique et à établir l'équilibre entre ce mélange et le liquide. On recouche l'appareil dans l'eau, puis, lorsque la température est redevenue fixe, on ouvre le robinet et l'on fait la lecture. Il faut s'assurer évidemment que la température du bassin est restée bien fixe. Si c'est nécessaire, on agite l'eau avec une spatule.

La solubilité de l'acide carbonique dans AzO^3H ($D=1,20$) est donnée dans le tableau suivant, qui indique, pour diverses températures, le volume d'acide carbonique (ramené à la température de zéro et à la pression de 760 millim.) qui se dissout dans 10 cc. d'acide.

à 8° :	11 cc. 64
à 10° :	11 cc. 48
à 12° :	11 cc. 28
à 14° :	11 cc. 02
à 16° :	10 cc. 67
à 18° :	10 cc. 28
à 20° :	9 cc. 78
à 22° :	9 cc. 25
à 24° :	8 cc. 56

Pour HCl on doit se servir du coefficient de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau.

Le volume de gaz V_0 à 0° et à 760 mm. de pression se calcule comme suit :

Soit V le volume lu ;

H la pression atmosphérique (réduite à la température de 0°) ;

- h la tension de la vapeur d'eau à la température t_1 ;
- t_1 la température marquée par le thermomètre au niveau du tube mesureur ;
- t_2 la température de l'eau du bac ;
- S le coefficient de solubilité de l'acide carbonique ;
- A le volume de l'appareil de dégagement (jusqu'au robinet, moins le volume de l'acide employé).

La réduction du volume lu se fait d'après la règle bien connue. Le calcul seul du gaz resté en dissolution demande quelques détails. Le volume de l'appareil de dégagement étant A , et le volume du gaz dégagé étant V , celui-ci se trouve dilué dans le volume A . Sa pression partielle est donc de $\frac{V}{A}$ de la pression extérieure et de $\frac{V \times H}{A \times 760}$ de la pression normale.

Par conséquent, le volume de gaz resté en dissolution sera

$$\frac{S \times V \times H}{A \times 760} \quad (1)$$

Et le volume total de l'acide carbonique sera

$$V_0 = \frac{V(H-h)}{760(1+\alpha t)} + \frac{S \times V \times H}{A \times 760}$$

L'expression $\frac{S}{A}$ est une constante pour chaque appareil ; elle peut être calculée une fois pour toutes pour différentes températures. On peut même calculer la valeur de $\frac{S}{A \times 760}$. Toutefois la valeur de $\frac{H}{760}$ est souvent inférieure à $1/10$ de cc. et est ainsi négligeable.

Exemple : On a pesé 1 gr.6 de spath d'Islande, et l'on a obtenu les indications suivantes :

$$\begin{aligned} V &= 386 \text{ cc. } 3 \\ t_1 &= 13^{\circ} 5 \\ t_2 &= 11^{\circ} \\ H &= 738 \text{ millim. } 8. \\ h \text{ à } 13^{\circ} 5 &= 11 \text{ millim. } 5 \\ S &= 11 \text{ cc. } 4 \\ A &= 772 \text{ cc.} \end{aligned}$$

(1) Si la température de l'eau du bac avait varié durant l'opération, il faudrait naturellement faire une correction supplémentaire.

Dans ces conditions, le volume d'acide carbonique à la température de zéro est

$$V_0 = \frac{363,3(738,8 - 11,5)}{760(1 + 0,00367 \times 13,5)} + \frac{386,3 \times 11,4 \times 738,8}{772 \times 760}$$

$$= 352,2 + 5,7 = 357 \text{ cc } 9$$

soit : $0,001966 \times 357,9 = 0 \text{ gr.}70363 \text{ CO}_2$ ou 99,95 p. 100 de la quantité théorique.

Dans un autre essai, on a pesé 0 gr.1 de carbonate de chaux pur. On a lu :

$$V = 24 \text{ cc.}4$$

$$t_1 = 13^\circ$$

$$t_2 = 13^\circ$$

$$H = 734 \text{ millim. } 6$$

$$\text{d'où : } V_0 = \frac{24,4(734,6 - 11,2)}{760(1 + 0,00367 \times 13,0)} + \frac{24,4 \times 11,2 \times 734,6}{772 \times 760}$$

$$V_0 = 22,46 + 0,36 = 22 \text{ cc. } 52$$

et $22,52 \times 0,001966 = 0 \text{ gr.}0442523 \text{ CO}_2$ ou 100,6 p. 100 de la quantité théorique.

Dans le premier cas, la correction, pour l'acide carbonique resté en solution, est donc de 5 cc.7 et seulement de 0,36 dans le second cas. On voit, par cet exemple, combien est inexacte la façon de procéder adoptée jusqu'ici et combien il est nécessaire, dans les dosages par comparaison, de réaliser un mélange homogène de l'acide carbonique et de l'air dans un volume déterminé.

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode :

Spath d'Irlande	Retrouvé :						
pesé	V	t ₁	H	t ₂	V _c	milligr.	
0 gr. 1	23,8	12,5	745,2	14	22,26	43,76	99,49 p.100
0 gr. 4	94,5	12,0	747,0	13	84,88	174,74	99,30 —
1 gr. 5	358,0	12,6	747,0	13	336,75	662,05	100,31 —
1 gr. 6	385,0	14,0	744,3	14	357,44	702,73	99,82 —
1 gr. 6	386,3	13,5	740,5	14	357,60	703,04	99,86 —
0 gr. 2	48,4	13,5	735,7	13	44,53	87,55	91,49 —
0 gr. 1	24,4	13,0	736,3	13	21,50	44,21	100,53 —
1 gr. 0	24,2	13,0	740,0	13	224,46	441,29	100,29 —

Vérification de la méthode. — La méthode de dosage du carbone étant ainsi complètement formulée, il était nécessaire de la soumettre à une vérification sur des substances pures. Dans cette vérification, on a envisagé également le cas où la substance analysée contient des bases alcalines ou alcalino-terreuses capables de fixer une partie de l'acide carbonique produit par la combustion. Dans ce cas, la nacelle renfermant les cendres laissées par la

combustion est introduite tout simplement dans le tube-filtre contenant le carbonate de baryte. Le dosage de l'acide carbonique total se fait ainsi en une seule opération et sans aucune complication.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Le volume A de l'appareil de dégagement était dans ce cas de 637 cc.

	Quantité pesée	Pression H	Volume lu V		Acide employé	Acide carbonique trouvé	Carbone		p.100 de quantité théorique	
			t ₁	t ₂			Calculé	Trouvé		
	milligr.	millim.	cc.		cc.	milligr.	p 100	p.100		
Acide oxalique	500,8	739,9	192,8	16	16	10	348,37	19,03	19,00	99,8
Oxalate de potas-										
sium (1)	531,8	743,8	119,4	16	16	20	276,40	14,04	14,09	100,4
Id.	561,7	747,6	100,6	17	17	20	186,00	14,04	14,02	99,8
Saccharose	180,5	744,2	152,9	15	15	17	279,40	42,18	42,22	100,3
Urée	251,8	742,9	102,2	15	16	10	185,40	20,11	20,08	99,9

Recherche et dosage de très petites quantités de brome libre par le réactif de Schiff,

PAR M. GEORGES DENIGÈS,

Professeur de chimie biologique à la Faculté de médecine de Bordeaux.

Dans des recherches sur l'action du brome sur le réactif de Schiff, recherches dont l'origine remonte à 1910 et qui furent, dès cette époque, et à propos d'une communication sur la diagnose des polyalcools après traitement bromé, l'objet d'une mention verbale sommaire à la Société de Pharmacie de Bordeaux, j'avais constaté que cet halogène donnait, avec la fuchsine décolorée par le bisulfite de soude, un dérivé bromé de la rosaniline, soluble dans le chloroforme, qu'il colore en rouge-violet et permettant, en se plaçant dans des conditions données, de caractériser de très faibles quantités de brome libre.

Devancé dans la publication de ces faits par M. Guareschi, de Turin, qui, indépendamment de moi, s'occupait, en la présente année 1912, de la même question, je crois devoir faire connaître, dans cette note, les points nouveaux qui me sont personnels et qui permettent de rendre quantitative une réaction restée purement qualitative entre les mains du chimiste italien.

Ce dernier, en effet, pour rechercher des traces de brome en vapeurs, plonge, dans l'atmosphère renfermant ce métalloïde, un

(1) Correspondant à 74,73 p. 100 l'acide oxalique C²O⁴H².2 aq.

papier à filtrer imbibé de réactif de Schiff, qui prend ainsi une teinte rouge d'autant plus vive et d'autant plus promptement visible que la quantité de brome est plus considérable.

Pour caractériser des doses relativement massives de cet halogène dissous, il ajoute directement de sa solution au réactif de Schiff ou inversement et obtient, immédiatement, une coloration rouge qui se distingue de celle de la fuchsine par la propriété qu'elle possède de passer dans le chloroforme.

Lorsque les doses de brome sont faibles, l'excès d'acide sulfureux du réactif devient une gêne telle que la sensibilité du procédé en est fortement amoindrie au point d'être alors nettement dépassée par celle du réactif de Swartz Baubigny (1); aussi M. Guareschi, dans une note récente sur la diffusion du brome dans la nature, s'en tient-il exclusivement au papier pour détecter ce métalloïde, après l'avoir libéré de ses combinaisons.

L'action nuisible de l'excès de produits sulfureux sur la réaction m'avait d'ailleurs vivement préoccupé; c'est pour cette raison que je préfère me servir d'un papier réactif préparé, non pas extemporanément comme celui de M. Guareschi, mais à l'avance et comme suit :

Tremper du papier à filtrer dans la solution suivante :

Solution de fuchsine au millième	1 litre.
Bisulfite de soude à 30-33° Baumé.	10 cc.

Mélanger et, après cinq minutes d'action, ajouter :

Acide chlorhydrique pur (D = 1,18 à 1,19).	20 cc.
--	--------

Mélanger encore et attendre que le liquide soit sensiblement décoloré avant d'en imprégner le papier.

On dépose ce papier, ainsi imbibé, sur du papier buvard ; on le laisse sécher à l'air ; avant qu'il soit absolument sec, on le découpe en bandelettes et on l'enferme dans un flacon bien bouché. La teinte lilas, très faible, qu'il prend par le temps n'en compromet pas l'emploi. Pour s'en servir, on humecte très légèrement ces bandelettes avec HCl à 2 p. 100 en volume, puis on les plonge dans l'atmosphère bromée.

Pour mettre en évidence le brome des bromures, j'emploie le dispositif suivant :

(1) Le procédé de recherche du brome par la fluorescéine a été publié pour la première fois par Swartz en 1889 (*Bull. Acad. royale de Belgique*, 1889 (3), t. XVII, p. 359, et *Jahresbericht f. Chem.*, 1889, p. 2329). Ce n'est qu'en 1897 (*C. R. Acad. des sciences*, t. CXXV, p. 634) que Baubigny l'a de nouveau recommandé, sans avoir eu certainement connaissance des travaux de Swartz qu'il ne cite pas. C'est, d'ailleurs, le nom seul de Baubigny qui accompagne la citation de cette réaction dans les travaux français.

Dans un tube à essai d'une douzaine de centimètres de hauteur et d'environ 2 centimètres de diamètre, portant de préférence un rebord évasé, on introduit 2 cc. de solution bromurée, 0 cc. 5 de solution à 10 p. 100 de chromate ou de bichromate de potassium, 0 cc. 5 d'acide sulfurique pur, puis on agite ; on ajoute un petit fragment de marbre blanc pour développer un entraînement gazeux très lent ; enfin, à l'aide d'une fine tige de verre terminée en crochet et traversant l'axe d'un bouchon, on suspend une bandelette-réactif humectée comme il est dit plus haut. La présence du brome est révélée par une coloration rouge-violet du papier réactif.

On remédie donc ainsi, en partie, à l'inconvénient que je viens de signaler, mais la découverte du fait suivant m'a permis de réaliser une solution plus complète de la question ; j'ai constaté que l'eau oxygénée, ajoutée au réactif de Schiff, protège absolument le brome contre l'influence désastreuse de l'acide sulfureux et qu'on peut, en utilisant cette propriété, non seulement sensibiliser la réaction, mais encore l'utiliser pour un dosage colorimétrique rigoureux.

Dans l'application, on prend, dans un tube à essai, 2 cc. de rosaniline bisulfitee (telle, par exemple, que celle dont la formule a été donnée plus haut pour la préparation du papier réactif) et l'on agite pour mélanger ; on ajoute 1 cc. de chloroforme (1), un certain volume (pouvant varier de 1 goutte à plusieurs cc.) de solution soupçonnée bromée, et l'on agite vivement ; si, après quelques instants, le chloroforme se dépose coloré en violet plus ou moins intense, c'est que le liquide examiné renferme du brome (2). Une proportion de ce métalloïde ne dépassant pas 0 milligr. 01 dans la prise d'essai est encore décelée par une teinte améthyste et un spectre d'absorption fort net (3). On peut, en outre, faire, par ce procédé, des dosages colorimétriques exacts en se servant de solutions bromées étalons comme termes de comparaison, tandis que la méthode de M. Guareschi reste purement qualitative.

D'ailleurs, même en restant sur le terrain qualitatif, il est extrêmement facile de se rendre compte de l'énorme supériorité de l'emploi de l'eau oxygénée pour sensibiliser la réaction. Il

(1) Qu'on peut remplacer par le tétrachlorure de carbone.

(2) S'il existe simultanément de l'iode, on ajoute une ou deux gouttes de bisulfite de soude et l'on agite : seule la coloration due à l'iode disparaît.

(3) Ce spectre d'absorption, que j'ai le premier signalé et dont M. Guareschi ne fait pas mention, consiste en deux bandes d'absorption, l'une faible, dans le bleu, l'autre intense dans le jaune-orangé, le centre de cette dernière correspond à la longueur d'onde 580.

suffit, pour cela, de faire deux essais parallèles, l'un avec 2 cc. de réactif de Schiff et 2 cc. d'eau oxygénée, un autre avec la même dose de réactif de Schiff, mais en remplaçant l'eau oxygénée par l'eau distillée, et d'ajouter dans chaque tube de l'eau bromée très diluée (par exemple à 0 gr. 10 par litre) en agitant. Alors qu'avec 0 cc. 5 de liquide, le contenu du tube à eau oxygénée se colore nettement en rose, il faut, pour l'autre, en ajouter 15 à 20 fois plus pour obtenir la même teinte. De même, un papier imbibé d'un mélange à volumes égaux de réactif de Schiff et de H^2O^2 et employé dès sa préparation sans être desséché est bien plus sensible qu'en l'absence d'eau oxygénée.

Nous verrons, dans une prochaine note, comment nous avons résolu, avec M. Chelle, à l'aide d'un réactif qui n'est plus celui de Schiff, la question quantitative dans le cas du brome combiné, problème qui l'emporte beaucoup, par son importance, sur le dosage du brome libre.

Nouveau réactif du brome et du chlore libres et combinés. Dosage extemporané du brome dans les eaux naturelles, etc.,

Par MM. G. DENIGÈS et L. CHELLE.

Dans la note qui précède, M. Denigès a expliqué que, dans des recherches exécutées dans le même sens que celles que poursuit le professeur Guareschi, de Turin, mais tout à fait indépendamment et sans en avoir eu la moindre connaissance, il a trouvé les mêmes faits publiés dans ces derniers temps par ce savant : formation d'un dérivé bromé par l'action du brome sur le réactif de Schiff, dissolution de ce dérivé bromé dans le chloroforme, possibilité de rechercher des traces de brome à l'aide d'un papier imbibé de ce réactif. Il a signalé, en outre, quelques faits non mentionnés par l'auteur italien : solubilité du dérivé bromé dans l'alcool amylique, l'acide acétique et le tétrachlorure de carbone, détermination des constantes spectroscopiques et, par suite, identification facile de ce dérivé bromé et de son similaire chloré ; enfin, possibilité de rechercher et de *doser* instantanément les moindres traces de brome libre en ajoutant au réactif de Schiff de l'eau oxygénée.

Dans le travail actuel, abandonnant complètement la liqueur de Schiff, nous avons constitué un réactif différent, formé uniquement de fuchsine préalablement décolorée par l'acide sulfurique seul et, laissant absolument la voie suivie par M. Guareschi, nous avons utilisé ce réactif dans des conditions de technique et

de résultats qui, on va le voir, rendent ces nouvelles recherches tout à fait personnelles.

Le point essentiel de nos observations est : 1° qu'on peut réaliser, pour le chlore et le brome, un réactif fuchsiné absolument exempt des produits sulfureux que renferme nécessairement le réactif de Schiff ou son similaire formé avec le violet d'Hoffmann, lesquels sont exclusivement utilisés par M. Guareschi, et l'on ne doit pas oublier que l'action destructive exercée par ces produits sulfureux sur les halogènes libres est bien connue et peut être fréquemment gênante ;

2° Que notre réactif peut être mélangé sans inconvénient avec les persels de fer ou un mélange sulfochromique ou sulfomanganique et réagir aussi complètement sur les deux halogènes (1), le brome notamment, qu'en l'absence de ces substances, ce qui permet une libération extemporanée de ces halogènes combinés, au sein même du réactif, qui les absorbe ainsi, intégralement, au moment même de leur formation, condition nécessaire, mais suffisante pour réaliser un dosage précis immédiat du brome combiné.

Plus sensible que celui de Schiff, notre réactif se prête donc, non seulement, comme la fuchsine bisulfitée, à l'identification de très faibles quantités de brome et infiniment mieux qu'elle à la diagnose du chlore libre, mais encore il offre le moyen le plus sensible et le plus sûr de *doser* les moindres traces du premier de ces métalloïdes dans des conditions d'extrême simplicité et dans les circonstances les plus variées. Il permet ainsi, entre autres études, d'aborder la détermination *quantitative* courante du brome combiné dans les eaux naturelles, problème resté jusqu'à ce jour d'une réalisation laborieuse. Voici la composition du réactif en question.

Réactif. — Verser 10 cc. d'une solution de fuchsine au millième dans 100 cc. de SO^4H^2 au vingtième en volume préparé en mélangeant 5 cc. de SO^4H^2 pur, concentré, avec une quantité d'eau distillée suffisante pour faire 100 cc. et laissant refroidir. Le mélange se décolore peu à peu. En moins d'une heure, il est prêt pour l'emploi et est inaltérable ; nous le désignerons, dans ce qui va suivre, par la lettre R (2).

(1) L'iode est sans action sur la fuchsine décolorée par les acides minéraux, comme d'ailleurs sur le réactif de Schiff.

(2) On pourrait préparer encore ce réactif en remplaçant, dans la formule précédente, les 5 cc. de SO^4H^2 pur par 20 cc. de HCl pur ($D = 1,18$ à 1,19). Seulement, ce dernier réactif ne peut servir à la recherche *directe* du chlore combiné.

Opération. — 1° *Cas du chlore et du brome libres.* — On prépare à l'avance un mélange de 25 cc. de R, de 25 cc. d'acide acétique cristallisable pur et de 1 cc. d'acide sulfurique. A 5 cc. du liquide L ainsi obtenu, versés dans un tube à essai, on ajoute un volume, variant de 1 goutte à plusieurs cc. de la solution à essayer, et l'on agite. Le mélange prend une coloration jaune avec le chlore, rouge-violet avec le brome ; si l'on agite très vivement avec 2 cc. de chloroforme (qu'on peut remplacer par le tétrachlorure de carbone), ce dissolvant se colore en jaune dans le premier cas, dès que la dose de l'halogène atteint 0 milligr. 05 dans la prise d'essai ; en rouge-violet avec le brome, même pour des quantités dix fois moindres, soit 0 milligr. 005. Dans les deux cas (sauf s'il y a excès de chlore, et alors toute la matière colorante formée est prise par le chloroforme), le produit coloré halogéné se partage entre les deux dissolvants. L'addition de trois volumes d'eau environ dans le cas du chlore, d'un volume de HCl étendu à moitié dans celui du brome, rompt le partage aux dépens de la couche aqueuse, qui se décolore presque.

Avec le brome, la couche chloroformique présente les deux bandes d'absorption — dans le bleu et le jaune — déjà décrites par l'un de nous (*loc. cit.*) et dont la plus intense, dans le jaune, correspond dans son milieu au $\lambda = 580$.

Quant au dérivé chloré jaune, il ne ressemble en rien à celui que donne le réactif de Schiff avec le chlore et dont la solution chloroformique présente un spectre assez semblable à celui du dérivé bromé, mais un peu déplacé par rapport à lui, puisque le centre de la bande d'absorption la plus intense, celle de la région jaune du spectre, correspond au $\lambda = 558$.

Si le chlore et le brome, au lieu d'être dissous, sont en vapeurs suffisamment concentrées, on les capte sur 1 goutte de lessive de soude portée, avec une baguette de verre, d'abord dans l'atmosphère à explorer, puis dans les 5 cc. de liquide L. Si ces vapeurs sont diffusées dans une atmosphère inerte, on les fait traverser soit le réactif, soit une petite quantité d'eau alcaline, qu'on ajoute ensuite au réactif. Les halogènes, mis en contact avec les alcalis, sont d'abord transformés en $XM + XOM$, mélange qui les régénère au contact de l'acide du réactif, ce qui fait que, dans ces divers cas, on observe finalement les colorations plus haut indiquées.

2° *Cas du brome et du chlore combiné.* — Nous n'examinerons ici que le cas des combinaisons métalliques binaires auxquelles on peut aisément ramener toutes les autres.

Premier procédé. — L'iode étant préalablement éliminé par les

persels de fer à chaud, on libère le brome par $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{CrO}^4\text{K}^2$. Dans l'atmosphère gazeuse, on capte le brome en y promenant l'extrémité, imbibée de soude, d'une baguette de verre, qu'on met ensuite en contact avec le réactif L, avec agitation ultérieure avec le chloroforme, comme il est dit précédemment. On opère de même pour le chlore, après avoir éliminé I et Br par le mélange sulfochromique à chaud; on ajoute MnO^4K ; on capte par la soude le chlore libéré, et l'on fait agir l'halogène ainsi fixé sur le réactif L. Ce premier procédé est surtout applicable à la diagnose rapide des chlorures et des bromures isolés ou mélangés.

Pour la technique de ces éliminations successives d'halogènes; on se rapportera aux indications données par l'un de nous, il y a de longues années (1).

Deuxième procédé applicable particulièrement à la diagnose et au dosage de traces du brome combiné, dans les matières organiques et les eaux naturelles. — Pour en faire saisir le mécanisme, nous allons l'appliquer à la détermination du brome dans une eau naturelle, telle qu'une eau marine.

A 5 cc. de l'eau à essayer, on ajoute 0 cc. 2 de HCl (2) ($D = 1,18$ à $1,19$), 1 cc. de SO^4H^2 concentré, 1 cc. du réactif fondamental R et 0 cc. 2 d'une solution à 10 p. 100 de CrO^4K^2 ; on agite après chaque addition, et, sans refroidir (3), on ajoute 1 cc. de chloroforme. puis on agite très vivement pendant au moins une demi-minute.

Si l'eau renferme au moins un milligr. de brome (à l'état de bromure) par litre, le chloroforme se dépose coloré en violet. Avec les eaux marines, dans lesquelles la dose de bromure est relativement élevée, il est habituellement d'un rouge-violet intense.

On opérerait de même avec le produit de la lixiviation aqueuse des sels minéraux ou de résidus d'incinération, dans des conditions appropriées, de corps organiques, de tissus, d'humeurs (sang, bile, lait, urines, etc.), dans lesquels on désirerait déceler

(1) *Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1890, p. 310, et 1891, p. 21; *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3^e série), t. IV, 1891, p. 481, et t. V, 1891, p. 65; *Précis de chimie analytique* de Denigès, 1^{re} partie, chapitre de la recherche des sels.

(2) Dont la présence (sans doute par catalyse et formation transitoire de chlorure de chromyle) favorise singulièrement la libération du brome sous l'influence du mélange sulfochromique.

(3) Il importe, pour que la réaction soit rapide, que la température du mélange atteigne au moins 40-50°, ce qui est généralement réalisé par l'action seule de l'acide sulfurique, au moins l'été. Si ce résultat n'est pas obtenu, on réchauffe le mélange jusque vers 50°, soit directement, soit en l'immergeant dans un bain d'eau chaude.

le brome. Avec les solutions salines riches en bromures, 1 ou 2 gouttes de ces liquides, étendus de 5 cc. d'eau, suffiraient pour l'essai (1).

Il va sans dire qu'il est parfois avantageux d'augmenter la dose de chloroforme ou de doubler les proportions de liquide examiné et des réactifs.

En faisant, dans ces divers cas, des essais comparés avec des étalons bromurés, on arrive très vite à obtenir des dosages colorimétriques exacts. C'est ainsi qu'en quelques minutes nous avons pu constater que l'eau du bassin d'Arcachon renfermait à l'état de bromure, 0gr.060 de brome par litre; celle du Fayet Saint-Gervais, 0gr.014; celle de Châtel-Guyon (Gubler), 0gr.006; celle de la Bourboule (Choussy), 0gr.004; enfin, celle d'un puits des environs de Bordeaux, commune de Cadaujac, 0gr.0003 (2). C'est ainsi qu'avec 10 cc. seulement d'une urine d'une personne n'ayant jamais pris de bromures, nous avons trouvé, après incinération suivant la technique de Labat et reprise par 5 cc. d'eau, 0gr.004 de brome combiné par litre, chiffre qui se confond avec ceux que Labat a déterminés pour la première fois, d'une manière indiscutable, dans ses importantes recherches sur le brome normal de l'organisme.

Ces recherches sont si rapides qu'elles peuvent même faire l'objet de démonstrations publiques; nous les poursuivons d'ailleurs, notamment au point de vue hydrologique.

Méthode rapide pour le dosage de l'azote ammoniacal par le formol,

Par M. GAILLOT, ingénieur-agronome.

La méthode suivante permet de doser rapidement l'azote ammoniacal à l'état libre ou combiné; elle est applicable en particulier à l'analyse des engrais. On sait que la méthode suivie ordinairement consiste à déplacer l'ammoniaque au moyen de la chaux ou de la magnésie; elle nécessite une distillation et la réception de l'ammoniaque déplacée dans une liqueur acide titrée.

La méthode que nous allons décrire se réduit, au contraire, à

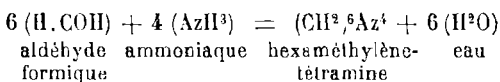
(1) Lorsque ces liquides renferment simultanément de l'iode, qu'on n'aura pas pris soin d'éliminer à l'avance, 1 goutte (ou plus si c'est nécessaire) d'une solution diluée de bisulfite de soude l'enlève au chloroforme, tout en réduisant le chromate, mais sans toucher au dérivé coloré bromé.

(2) Cette dernière avait préalablement été réduite au vingtième par évaporation en milieu alcalin.

un simple titrage ; le principe sur lequel elle repose est le suivant : après avoir fait entrer l'azote ammoniacal en combinaison avec un acide, s'il n'y est déjà dans le produit à analyser, on fait agir l'aldéhyde formique. L'azote ammoniacal se trouve déplacé de la combinaison dans laquelle il était primitivement engagé pour former, avec l'aldéhyde formique, un composé insoluble, l'hexaméthylène-tétramine.

Il suffit donc d'un simple titrage acidimétrique pour connaître la quantité d'acide mis en liberté, et, par suite, la proportion d'azote ammoniacal contenu dans le produit analysé.

La réaction par laquelle l'ammoniaque se combine à l'aldéhyde formique est la suivante :



Mode opératoire. — Après avoir fait dissoudre l'azote ammoniacal dans l'eau distillée, on ajoute quelques gouttes de solution de phénolphtaléine, puis on neutralise rigoureusement la solution par l'addition d'une liqueur d'acide sulfurique ou de potasse suivant sa réaction ; on ajoute une petite quantité de formol rigoureusement neutre ; puis on titre la quantité d'acide libre, et l'on calcule l'azote ammoniacal correspondant.

Prenons pour exemple l'analyse du sulfate d'ammoniaque :

On pèse 5 gr. du produit à analyser, qu'on dissout dans une quantité d'eau distillée suffisante pour emplir une fiole jaugée de 100 cc. ; on prélève 20 cc. (correspondant à 1 gr.) de cette solution préalablement filtrée, et, après addition de quelques gouttes de phénolphtaléine, on amène la solution à neutralité au moyen d'une liqueur de potasse, le sulfate d'ammoniaque étant toujours un peu acide ; on ajoute 5 cc. environ de solution de formol du commerce à 40 p. 100, préalablement neutralisée. En titrant l'acide sulfurique libre au moyen de la liqueur normale de potasse, on en déduit par un calcul très simple l'azote ammoniacal correspondant.

Si, par exemple, on a versé 15 cc. de la liqueur normale de potasse, cela correspond à $0,014 \times 15 = 0,21$ gr. d'azote ammoniacal dans 1 gr. du produit analysé, c'est-à-dire à 21 p. 100 d'azote.

Cette méthode s'applique de la même manière au dosage de l'azote ammoniacal combiné à tout autre acide, minéral ou organique.

Elle s'applique également au dosage de l'ammoniaque libre.

Il suffit, dans ce cas, d'ajouter un acide à la solution ammo-

niacale jusqu'à neutralisation, et l'on se retrouve alors dans le cas précédent.

Pour la simplification des calculs, nous employons une liqueur titrée de potasse correspondant volume pour volume à une liqueur d'acide sulfurique à 35 gr. par litre. De cette manière, chaque cc. de cette liqueur titrée correspond à 0 gr. 01 d'azote ammoniacal. On obtient ainsi directement la quantité d'azote ammoniacal contenu dans 100 parties de la matière analysée, à condition toutefois d'opérer sur 1 gr. de matière. Si, par exemple, on a versé 21 cc. de liqueur titrée de potasse, cela correspond à 21 p. 100 d'azote ammoniacal dans le produit analysé.

La méthode que nous venons d'exposer donne des résultats rigoureusement identiques à ceux qu'on obtient par le procédé classique du dosage de l'azote ammoniacal.

Elle est donc parfaitement sûre, et de, plus, extrêmement rapide.

On peut d'ailleurs en tirer, par réciprocity, une méthode rapide pour le dosage de l'aldéhyde formique.

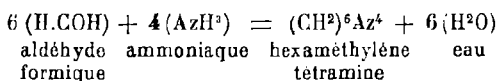
Méthode rapide pour le dosage de l'aldéhyde formique,

Par M. GAILLOT, ingénieur-agronome.

Le principe de cette méthode est le même que celui précédemment exposé pour le dosage rapide de l'azote ammoniacal par le formol.

Il résulte de ce fait que l'azote ammoniacal combiné à un acide se trouve déplacé de cette combinaison par l'aldéhyde formique, qui forme avec l'ammoniaque un composé insoluble, l'hexaméthylène-tétramine.

La réaction est la suivante :



Mode opératoire.— On fait agir la solution d'aldéhyde formique à essayer, préalablement neutralisée, sur un sel ammoniacal rigoureusement neutre. L'acide mis en liberté est titré, en présence de la phénolphtaléine. On en déduit par le calcul la quantité d'aldéhyde formique contenue dans la solution essayée.

Soit, par exemple, à analyser une solution de formol du commerce.

On prépare une solution de sulfate d'ammoniaque rigoureusement neutre, en se servant de la phénolphtaléine comme indica-

teur; on fait agir sur ce sel une quantité déterminée, soit 1 cc. par exemple, de la solution du formol à essayer, ce qu'on peut réaliser plus exactement en la diluant au 1/10 avec de l'eau distillée et en prélevant 10 cc. de cette solution diluée. Cette solution est exactement neutralisée. Il suffit alors de titrer l'acide sulfurique mis en liberté au moyen de la liqueur normale de potasse. Par le calcul, on déduit la quantité d'aldéhyde formique contenue dans la solution de formol essayée. Si, par exemple, on a versé 8 cc. de la solution de potasse normale, chaque cc. correspondant à 0 gr. 045 d'aldéhyde formique, 8 cc. correspondent à $0,045 \times 8 = 0 \text{ gr. } 36$. La liqueur de formol essayée est donc à 36 p. 100.

Cette méthode donne des résultats identiques à ceux qu'on obtient par la méthode du Codex. Elle est de plus extrêmement rapide.

Recherches sur de nouvelles applications de l'aluminium. — L'aluminium activé,

Par M. E. KOHN-ABREST.

Dans une conférence faite le 25 octobre 1912 à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, M. Kohn-Abrest a exposé les recherches qu'il a entreprises pour trouver à l'aluminium de nouveaux débouchés. En attendant la publication de cette conférence, dont le sujet est des plus intéressants, nous en publions le résumé suivant.

« Depuis assez longtemps, dit M. Kohn-Abrest, j'étais persuadé que beaucoup d'applications de l'aluminium restaient encore à trouver. On a cherché à employer ce métal pour la fabrication d'ustensiles culinaires. Il semble qu'on s'est peut-être trop exclusivement attaché à ce genre d'applications de l'aluminium. Je crois que ce métal comporte beaucoup d'autres usages. La découverte de nouvelles propriétés de l'aluminium métal a, depuis quelques années seulement, élargi les applications possibles de ce corps intéressant. Parmi ces propriétés, je citerai la fixation de l'azote, la volatilisation partielle, l'activation par le mercure.

« C'est très normalement que je fus amené, après avoir fait des propriétés physiques et chimiques de l'aluminium une étude assez approfondie, à chercher des utilisations pratiques de beaucoup de ses réactions qui m'avaient le plus vivement frappé.

« L'action des matières alimentaires sur l'aluminium a fait l'objet

« de travaux trop nombreux et aujourd'hui déjà trop anciens
« pour qu'il m'ait paru utile de reproduire en détail, dans ma
« conférence, les recherches que j'ai faites sur ce sujet il y a une
« dizaine d'années ; j'ai insisté par contre davantage sur l'action
« que l'aluminium exerce sur les rhums et les alcools commerciaux.
« Elle me paraît susceptible de certaines applications importantes,
« et met, en outre, en évidence le rôle très curieux que joue l'alu-
« minium vis-à-vis de beaucoup de liquides alcooliques colorés.
« Mais ce sont surtout les remarquables propriétés de l'alumi-
« nium activé qui doivent retenir l'attention des industriels.
« J'appelle aluminium activé le métal qui a subi le contact de
« traces de mercure ; il agit sur l'eau, sur les solutions de tan-
« nin, sur une foule de liquides extractifs et résiduaires avec
« une énergie vraiment surprenante. Je me suis rendu compte
« que cette énergie peut être utilisée, soit pour la précipitation
« des matières tannifères, soit pour la purification d'eaux rési-
« duaires ou d'extraits alcooliques, soit encore en analyse chimi-
« que et en toxicologie.

« Enfin, j'ai cherché à utiliser les précipités obtenus par le
« contact de l'aluminium activé avec des macérations aqueuses
« d'écorce de chêne, de châtaigner, etc., pour préparer des
« matières tannantes. Il m'a été possible d'aboutir à des produits
« très singuliers, solubles dans l'eau et tannants, auxquels je pro-
« pose de donner le nom d'*alungallines*. Ces produits constituent
« à mon avis une matière première digne d'intérêt.

« En résumé, il apparaît que l'aluminium industriel peut rece-
« voir une foule d'applications nouvelles et que les recherches
« des techniciens méritent d'être dirigées dans les voies que j'ai
« tenu à indiquer.

« On voit par la lecture de cet avant-propos, que les efforts
« qui ont été faits ne l'ont pas été au hasard, mais qu'ils ont été
« accomplis dans le but d'utiliser méthodiquement des réactions
« qui font de l'aluminium un corps paradoxal. Or dans tout
« paradoxe, il y a une part de vérité ; c'est en cherchant à déga-
« ger celle-ci que je pense avoir rendu service à la cause d'un
« métal susceptible d'être une source de richesse nationale. »

Dosage de l'acide tartrique total dans les vins,

Par M. PH. MALVEZIN, professeur aux Laboratoires Bourbouze.

Dans certaines années, la connaissance de la teneur des vins en acide tartrique total présente une grande importance au point de vue des transactions commerciales et aussi au point de vue de la recherche des traitements à faire subir aux vins.

Actuellement, le procédé employé par les laboratoires officiels est fort long, puisqu'il demande trois jours, des manipulations assez compliquées; de plus, il fourait des résultats qui ne sont pas toujours à l'abri de tout reproche.

D'autre part, au point de vue commercial et industriel, il est surtout intéressant de connaître la quantité d'acide tartrique total qui pourra être éliminée soit par l'action du froid de l'hiver, soit par celle du froid industriel, seules influences que la loi française des fraudes autorise pour déverdir les vins trop acides.

Toutes ces considérations nous ont conduit à chercher s'il ne serait pas possible d'établir une méthode de dosage de l'acide tartrique total plus rapide que celle existant, et nous sommes arrivé aux résultats suivants.

Si nous considérons la concentration d'une solution en un corps donné; soit P cette concentration; soit C l'abaissement du point de congélation de la solution; soit enfin A le coefficient d'abaissement fourni par le rapport $\frac{C}{P}$; nous arrivons à la formule de Raoult :

$$A = \frac{C}{P}.$$

Si, d'autre part, nous désignons par M le poids moléculaire d'un corps quelconque, nous avons la deuxième formule de Raoult :

$$\frac{C}{P} \times M = \text{constante}$$

qui détermine la loi suivante formulée par le regretté doyen de la Faculté des sciences de Grenoble en 1882 : « Dans un même « dissolvant, les abaissements moléculaires sont les mêmes pour « toutes les substances organiques, et, en général, pour toutes « les substances qui n'y subissent ni condensation ni décompo- « sition ». Ce sont deux des grandes lois dites cryoscopiques, où l'on voit :

1° Qu'il existe un rapport entre l'abaissement du point de congélation et la concentration ;

2° Que l'abaissement moléculaire, c'est-à-dire, en définitive, le point de congélation, ne varie pas, pour un même dissolvant, avec la nature des substances organiques dissoutes.

Il suit évidemment de ces deux lois que le point de congélation d'un liquide sera d'autant plus bas qu'on y dissoudra un poids plus considérable de substance et inversement : le coefficient de solubilité d'un corps déterminé dans un solvant donné sera

d'autant plus faible que ce dernier sera à une température plus basse.

Nous appuyant sur l'ensemble de ces considérations, nous avons établi une méthode simple et rapide de dosage de l'acide tartrique total. Nous opérons comme suit :

22 cc. de vin sont placés dans une fiole conique, qu'on chauffe de manière que la flamme du brûleur soit arrêtée à environ 3 centimètres du fond par une toile métallique fine, réalisant ainsi un véritable bain-marie d'air chaud, ce qui a pour double effet d'éviter toute décomposition des matières organiques, ainsi que le bris de la fiole.

Cette dernière est enfin reliée à un petit réfrigérant de manière à produire la distillation des corps volatils.

La distillation est poussée de manière à obtenir 20 cc. de distillatum ; il ne reste donc que 2 cc. dans la fiole, qui renferme à ce moment tous les corps fixes, y compris l'acide tartrique libre et combiné.

Cette opération réalise la première condition de l'insolubilisation des corps non électrolytes dans un solvant donné : la concentration.

Laissant alors refroidir la fiole conique, nous ajoutons dans celle-ci : 1 cc. d'une solution de KBr à 10 p. 100 et 40 cc. environ de mélange éthéro alcoolique à volumes égaux (éther 65° ; alcool 90°). Cette addition n'a pas pour but de transformer tout l'acide tartrique en bitartrate, comme dans la méthode habituelle, mais seulement de favoriser la précipitation comme nous l'avons vérifié.

On prépare ensuite un mélange réfrigérant formé de poids égaux d'eau et de nitrate d'ammoniaque, et l'on y plonge la fiole conique pendant 15 à 20 minutes. Dans ces conditions, tout l'acide tartrique s'insolubilise, soit sous forme de crème de tartre, soit sous celle de cristaux d'acide tartrique, et il ne reste plus qu'à terminer comme d'ordinaire en filtrant le contenu de la fiole sur un filtre sans pli, lavant deux ou trois fois avec le mélange éthéro-alcoolique, puis introduisant dans la fiole le filtre avec 40 cc. d'eau distillée tiède, 5 à 10 gouttes de phénolphtaléine et titrant finalement à la soude N/10.

La formule $n \times 0,29 \times 1,53$ ou $n \times 0,443$ donne l'acide tartrique total en grammes par litre.

L'opération demande au total une heure au lieu des trois jours qu'exige l'ancienne méthode. L'acidité volatile et l'alcool peuvent être dosés, comme nous l'avons montré ailleurs, sur le produit de la distillation.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau microscope stéréoscopique à un seul objectif. — M. A. QUIDOR (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1^{er} juillet 1912). — M. Quidor a signalé un nouveau microscope binoculaire stéréoscopique que vient de construire M. Nacet et qui n'a qu'un objectif. Ce microscope donne un relief saisissant des objets avec un grossissement de 100 à 400 diamètres, alors que les microscopes binoculaires à deux objectifs ne peuvent dépasser 80 diamètres. Il a sur ces instruments le double avantage de permettre l'emploi d'objectifs à distance frontale très faible et par conséquent puissants et d'utiliser les objectifs du microscope ordinaire.

Les faisceaux lumineux fournis par l'objectif sont partagés en deux parties symétriques par des prismes disposés en conséquence ; l'observateur perçoit le relief par la fusion des deux images conjuguées.

Comme dans tous les instruments stéréoscopiques, la distance des oculaires doit être égale à la distance des yeux de l'observateur ; ce réglage s'obtient par simple rotation des prismes redresseurs. Le microscope stéréoscopique Nacet supprime en outre tout effort de convergence, et, par conséquent, toute fatigue par l'emploi d'oculaires spéciaux. C'est là un avantage précieux pour le myope et pour l'hypermétrope.

Recherche et dosage de petites quantités de fluor dans les minéraux, les eaux et les tissus divers. — MM. A. GAUTIER et P. CLAUSMANN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 3 et 17 juin 1912). — La méthode nouvelle de recherche et de dosage du fluor que les auteurs viennent de publier a été instituée dans le but de chercher à déterminer le rôle du fluor dans la nature. Elle permet de doser la teneur en fluor de toute matière organique et inorganique, en particulier de suivre l'introduction du fluor dans l'économie par les matières alimentaires qui n'en contiennent que des traces et de déterminer sa localisation dans chaque organe. Ces résultats sont atteints avec une précision qui dépasse de beaucoup celle qu'on pouvait attendre des méthodes préconisées jusqu'ici et résumées par les auteurs au début de leur travail.

La méthode de MM. A. Gautier et P. Clausmann, longue et assez délicate, comprend les diverses opérations suivantes :

1° Concentrer le fluor de la prise d'essai dans un précipité peu volumineux de sels de baryum ;

2° Dégager le fluor de ce précipité et le condenser dans la potasse;

3° Reprécipiter le fluor de la liqueur potassique pour en séparer les dernières traces de chlorure;

4° Dégager le fluor de ce nouveau précipité; le fixer sur du cristal à l'état de fluorure de plomb et terminer par un dosage colorimétrique après que le fluorure de plomb produit a été transformé en sulfure de plomb colloïdal.

I. *Concentration du fluor.* — La concentration du fluor se fait dans un précipité de sels de baryum, qui sont préférables aux sels de chaux, non seulement à cause de la faible solubilité du fluorure de baryum, mais aussi parce que tous les sels de baryum insolubles, particulièrement le sulfate, entraînent le fluor de ses solutions.

S'agit-il, par exemple, de séparer de très faibles quantités de fluor d'une liqueur aqueuse (4 milligr. et même 0 milligr. 25 par litre, ou encore moins), on doit, après avoir rendu la solution très légèrement alcaline, l'additionner de 0 gr.30 à 0 gr.40 de sulfate de soude cristallisé, ajouter un léger excès de chlorure de baryum, porter à 100°, évaporer à siccité, reprendre le résidu à froid par la quantité d'eau juste nécessaire pour redissoudre les sels solubles, ajouter un égal volume d'alcool à 96°, et laver enfin par centrifugation le précipité avec l'alcool à 65° tant qu'il reste des chlorures.

Le résidu, lavé et séché, peut contenir, avec le fluorure, sulfate, silicate, phosphate, borate de baryum, etc.; on en sépare le fluor sous forme d'acides fluorhydrique et fluosilicique en chauffant ce résidu avec de l'acide sulfurique dans un creuset d'or spécial, ainsi qu'il sera exposé plus loin.

S'agit-il d'organes végétaux ou animaux, on calcine ceux-ci avec 1 ou 1,5 p.100 de chaux. Les cendres doivent demeurer alcalines. On ramène à une légère alcalinité, et l'on continue l'opération comme plus haut (1).

II. *Isolement du fluor à l'état de combinaison potassique.* — Ce deuxième temps du dosage s'effectue dans un creuset d'or spécial (de 50 à 55 cc.), muni d'un couvercle formant fermeture hermétique.

Le mélange des sels de baryum contenant le fluor est introduit dans ce creuset; on installe au-dessus du creuset un léger trépied supportant une petite capsule qu'on remplit de SO^4H^2 (1 cc. à 1 cc 5).

Immédiatement au-dessous du couvercle du creuset est disposée une corbeille d'or contenant un morceau de potasse (0 gr.5 à 0 gr.6) humecté d'eau.

(1) Se reporter au mémoire original pour des détails plus précis et la description des appareils dont il sera parlé brièvement plus loin.

Tout étant ainsi préparé, et le creuset ayant été hermétiquement clos, une légère secousse fait chavirer la capsule de SO_4H^2 ; celui-ci dégage les acides fluorhydrique et fluosilicique, qui vont se condenser avec la vapeur d'eau sur le couvercle (refroidi extérieurement au moyen d'un dispositif spécial) et retombent sur la potasse. La réaction est complétée par un chauffage de la partie inférieure du creuset, à 180-185°, pendant deux heures.

III. *Reprécipitation du fluor de la liqueur potassique.* — L'opération précédente a concentré la totalité du fluor sous forme de fluorure et de fluosilicate alcalin exempts de toute impureté, sauf quelquefois une trace d'HCl.

On dissout alors la potasse dans l'eau ; on sature presque par HCl ; on ajoute un peu de sel ammoniac jusqu'à neutralité persistante à chaud ; on additionne la liqueur de 3 à 4 gr. de carbonate d'ammoniaque, et on l'évapore à siccité ; on reprend le résidu par l'eau ; on refiltre pour séparer la silice ainsi précipitée, et l'on ajoute 1 à 2 cc. d'une solution normale de sulfate de soude ; on précipite alors à l'ébullition par le nitrate de baryum *en léger excès* ; on évapore à siccité ; on délaye dans l'eau ; on ajoute un volume égal d'alcool à 95° ; on centrifuge et on lave à l'alcool à 65° pour enlever toute trace de chlorure et de nitrate.

IV. *Dosage définitif du fluor.* — Le précipité de sel de baryum obtenu dans l'opération précédente est introduit dans un creuset de platine de 9 à 10 cc. de capacité, muni du même dispositif que le creuset d'or dont il a été parlé, mais ici, la potasse est remplacée par 2 gr. 50 à 3 gr. de cristal très grossièrement pulvérisé et humecté d'eau ; le creuset est chauffé à la partie inférieure, à 140°, pendant cinq heures ; la totalité du fluor s'unit ainsi aux bases du cristal et forme toujours, pour une même sorte de cristal et une même quantité de fluor, une même proportion de fluorure de plomb.

Le fluorure de plomb est alors séparé du cristal au moyen d'une solution saturée de chlorate de potasse étendue de 4 vol. d'eau, laquelle dissout assez facilement le fluorure de plomb sans toucher au plomb du cristal. On ajoute à la solution chloratée 2 à 3 gouttes de solution de gélatine à 1 p. 100, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de plomb colloïdal qui se forme dans ces conditions est dosé au colorimètre comparativement avec une solution de nitrate de plomb de titre connu.

V. — La méthode qui vient d'être résumée permet de retrouver avec certitude et de doser un dixième de milligramme de fluor dans 1 litre d'eau potable ou minérale ; ou dans 100 gr. de tissu animal ou végétal.

En utilisant la gravure produite sur le verre par les vapeurs d'acide fluorhydrique, et à l'aide d'un dispositif qu'ils décrivent,

les auteurs ont réussi, non plus à doser, mais à caractériser un centième et même un millième de milligramme de fluor.

Voici quelques chiffres trouvés par les auteurs dans l'analyse de divers produits :

1 litre d'eau de Vanne	contient	0 milligr.	127	de fluor
36 gr. de cerveau de chien	—	0	—	525 —
200 gr. de sang de veau	—	1	—	580 —
1 gr. de cendre d'os de mouton.	—	0	—	560 —

Falsification du saindoux par l'huile d'olive. —

M. DELLUC (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mai 1912). — Etant donné le prix généralement élevé de l'huile d'olive comparativement avec celui du saindoux, il semble impossible que cette matière grasse puisse être falsifiée par l'huile d'olive, et cependant cette fraude est commune en Algérie, surtout dans les années d'abondance, lorsque l'huile d'olive, surtout celle de médiocre qualité, est vendue à des prix très bas. Le saindoux ainsi fraudé ne se distingue par aucun caractère organoleptique, si ce n'est par un léger goût fruité dû à l'huile de basse qualité employée.

On doit donc rechercher la fraude en déterminant les constantes physiques du produit suspect et en comparant les chiffres trouvés avec les constantes des produits purs :

	Saindoux	Huile d'olive	Suif
Densité	0.914—0.916	0.916—0.918	0.866—0.865
Point de fusion	de 30° à 32°	»	»
Point de fusion des acides gras.	de 35° à 40°	de 23° à 24°	»
Point de solidification	de 26° à 30°	»	»
Indice d'iode	de 53 à 60	de 80 à 85	de 37 à 40
— de Rehner	96	95.5	»
— de saponification	de 190 à 196	de 191 à 196	»
— oléoréfractométrique	— 12°5	de + 1° à + 2°	de -16° à -20°

Si le point de fusion est très inférieur à 30°, on doit soupçonner la présence d'une huile végétale. Les réactions propres aux huiles de coton, de sésame, d'arachide, d'œillette, etc., ayant donné un résultat négatif, on peut se baser, pour conclure à la présence de l'huile d'olive, sur l'augmentation de l'indice d'iode, qui tend à se rapprocher de 80, et sur la variation de l'indice oléoréfractométrique, qui se rapproche de 0°.

En consultant le tableau ci-dessus, on voit que l'addition d'une faible quantité de suif à un mélange de saindoux et d'huile d'olive permet de rendre normaux l'indice d'iode et l'indice réfractométrique, mais alors la densité du mélange est diminuée et le point de fusion augmente. D'autre part, l'augmentation du point de turbidité (température à laquelle le corps gras perd sa limpidité) et même l'examen microscopique permettent de reconnaître facilement la présence du suif.

Si l'on se trouve en présence d'un corps gras dont l'indice d'iode et l'indice réfractométrique sont ceux du saindoux normal, mais dont la densité est notablement inférieure à 0,914; si, d'autre part, le point de fusion est supérieur à 32°, et si surtout le point de turbidité est supérieur à 29°, étant donné que la recherche des huiles de coton, de sésame, d'arachide, etc. a donné un résultat négatif, on peut conclure qu'on se trouve en présence d'un mélange de saindoux, de suif et d'huile d'olive.

Dosage de l'urée dans le sang. — M. MOOG (*Bulletin de la Société de biologie* de mars 1912). — Pour doser l'urée dans le sang, on a généralement recours à un procédé consistant à précipiter par l'alcool les albumines du sérum sanguin, à filtrer et à doser l'urée dans le filtratum à l'aide de l'hypobromite de soude. M. Moog propose d'effectuer le dosage sur le liquide obtenu en précipitant les albumines du sang à l'aide de l'acide trichloracétique; on prend 10 cc. de sang, qu'on additionne de 10 cc. d'acide trichloracétique dilué au cinquième; on filtre sur un filtre plat, et l'on procède au dosage au moyen de l'hypobromite de soude additionné extemporanément de 2 cc. de lessive de soude pour 10 cc. d'hypobromite.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode pour l'analyse de quelques alliages d'or commerciaux, contenant du cuivre et de l'argent et occasionnellement du zinc et de l'étain. — M. Jas. O. HANDY (*Chemical News*, 1912, 1^{er} semestre, p. 186). — *Préparation de l'échantillon.* — Avec une lime, on prépare un peu de limaille de l'échantillon d'alliage à analyser; les petites particules d'acier qui pourraient être entraînées sont enlevées au moyen d'un aimant; on pèse 0,50 de limaille, qu'on transvase dans une fiole de 250 cc. environ de capacité; on ajoute 50 cc. d'eau régale (40 p. d'HCl + 10 p. d'AzO³H); on chauffe juste à l'ébullition pendant 15 minutes ou jusqu'à ce que l'attaque soit complète; le chlorure d'argent est quelquefois presque entièrement dissous dans ces conditions; on évapore la liqueur à 10 cc.; on ajoute 25 cc. d'HCl; on évapore de nouveau à 10 cc. ou jusqu'à ce que le chlorure d'argent commence à se séparer.

Argent. — On dilue à 150 cc. avec de l'eau; on fait bouillir jusqu'à ce que le chlorure d'argent se coagule; on laisse refroidir, et, lorsque le précipité est bien déposé, on le recueille sur un filtre taré; on lave; on sèche et l'on pèse. Le poids de chlorure d'ar-

gent trouvé, multiplié par 0,7527, donne l'argent métallique contenu dans l'échantillon.

Zinc. — On ajoute au filtratum précédent une quantité d'HCl suffisante pour que celui-ci en contienne 5 p. 100 en volume ; on fait passer un courant d'H²S à froid, pendant 15 minutes, avec une assez grande rapidité ; on filtre et on lave le précipité de sulfure avec de l'eau chargée de H²S ; le filtratum contient seulement le zinc. On le fait bouillir pour chasser H²S, puis on le précipite avec une solution de carbonate de soude ; on porte à l'ébullition pendant 15 minutes ; on filtre et on lave avec de l'eau chaude le précipité ; après dessiccation, celui-ci est calciné dans un creuset de porcelaine et pesé comme ZnO, dont le poids, multiplié par 0,8034, donne le zinc métallique.

Étain. — Pour la séparation de l'étain d'avec l'or et le cuivre contenus dans le mélange des sulfures précipités, on profite de la solubilité du sulfure d'étain dans HCl ; le précipité de sulfures, ainsi que le filtre en papier, est introduit dans un bécber et traité par 50 cc. d'un mélange d'eau et d'HCl (eau 35 cc. et HCl 15 cc.) ; on porte à l'ébullition pendant 10 minutes ; on laisse refroidir ; on filtre ; on ajoute au filtratum de l'HCl de façon à obtenir une solution contenant 25 p. 100 d'HCl concentré ; on fait passer un courant d'H²S pour reprécipiter un peu de cuivre dissous ; on filtre et on lave avec de l'eau chargée d'H²S ; le filtratum est neutralisé par l'ammoniaque ; on acidifie avec 1 cc. d'HCl ; on fait passer un courant d'H²S pour précipiter l'étain ; on filtre ; on lave le précipité avec de l'eau chargée d'H²S ; on sèche, puis on calcine dans un creuset de porcelaine ; finalement on pèse SnO² produit ; celui-ci, multiplié par 0,788 donne l'étain métallique. La petite quantité de cuivre qui a été recueillie comme il vient d'être dit plus haut et qui provient d'une légère attaque par HCl, est converti en CuO, puis dissous dans 5 cc. d'AzO³H à l'aide de la chaleur. Quelquefois il existe un peu d'étain avec le sulfure de cuivre, et il reste alors insoluble dans AzO³H ; on le recueille ; on le pèse, et son poids est ajouté à celui qu'on a trouvé en premier lieu. La solution cuivrique est ajoutée à celle qui va être indiquée plus loin.

Cuivre. — Le mélange des sulfures d'or et de cuivre est chauffé dans un creuset de porcelaine, en ayant soin de n'employer que la température suffisante pour brûler le filtre ; dans ces conditions, on obtient une masse résiduelle poreuse d'or, de laquelle on peut facilement éliminer l'oxyde de cuivre. Au contraire, si la chaleur est trop intense, une partie de l'oxyde de cuivre se combine avec la couverte du creuset. Dans tous les cas, le mélange d'or et d'oxyde de cuivre est placé dans un bécber ; on y ajoute 10 cc. d'AzO³H concentré ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on ajoute 3 cc. de SO⁴H² concentré ; on chauffe jusqu'à ce que AzO³H soit entièrement éliminé et que commencent à se dégager

des vapeurs blanches de SO_2 ; on refroidit ; on ajoute 50 cc. d'eau et 5 gr. d'acétate de soude ; on fait bouillir, et l'on filtre l'or resté insoluble (celui-ci est pesé, mais son poids ne peut être considéré que comme approximatif, l'or étant plus exactement déterminé par un essai par voie sèche). Le filtratum est refroidi et additionné ensuite de 5 gr. de KI ; on agite jusqu'à obtention d'une solution limpide ; on titre avec une solution N/10 d'hypo-sulfite de sodium, dont chaque cc. correspond à 0gr.0063 de Cu.

Or. — On fond 0gr.50 de l'échantillon d'alliage amené à l'état de limaille avec 40 gr. de plomb, 1 gr. de borax fondu et 1 gr. de silice ; le borax et le silice sont placés sur le mélange de plomb et d'alliage. Si le bouton qui résulte de la fusion est dur, on répète l'opération, en ajoutant 10 gr. de plomb en plus et 2 gr. de borax et de silice. On coupe soigneusement, puis on pèse or + argent.

D'après les précédents essais, comme on connaît la proportion exacte d'argent, il est facile de calculer celle de l'or.

H. C.

Dosage de la potasse dans le silicate de potassium.

— E. WILKE-DÖRFURT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 755).

— Le silicate de potassium ou *Phonolithe* est un engrais potassique introduit depuis quelque temps sur le marché.

Des différences de titre ayant été relevées pour le même échantillon analysé par divers laboratoires, l'auteur en a recherché les causes. Pour attaquer le produit, on a recours soit au procédé de Berzelius (traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique), soit à celui de Lawrence Smith (attaque par voie sèche par AzH^4Cl en présence de CaCO_3 , épuisement à l'eau et séparation du calcium), soit enfin à une modification de ce dernier procédé due à Verweij, qui supprime la séparation du calcium. On a reconnu que le mode opératoire de Verweij donne des résultats inexacts ; d'une part, il peut y avoir perte de chlorures pendant la calcination ; d'autre part le chloroplatinate pesé est souillé de chaux. Cette dernière cause d'erreur est la plus importante, et les chiffres trouvés sont trop forts : 1 à 2 unités pour une teneur de 7 p. 100.

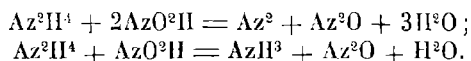
L'attaque par le procédé Berzélius donne des résultats exacts, mais elle est trop longue, et il est préférable d'adopter le procédé Smith, qui est plus rapide et tout aussi exact ; voici comment on doit opérer. Une prise d'essai d'environ 0gr.5 est broyée finement au mortier d'agate et mélangée avec un poids égal d' AzH^4Cl ; on ajoute la plus grande partie d'une prise de 4 gr. de carbonate de calcium, et l'on broie de nouveau pour avoir un mélange intime ; on introduit le tout dans un creuset en platine de forme ordinaire d'environ 24 centimètres, et l'on rince avec le restant du carbonate de calcium. On couvre d'un couvercle fermant bien, et l'on place dans l'ouverture d'une plaque d'amiant

de 5 millim. d'épaisseur, de façon que le creuset dépasse celle-ci d'environ 1 centim. ; il faut observer scrupuleusement ces précautions, qui sont destinées à parer aux pertes éventuelles de KCl. On chauffe avec une toute petite flamme d'un brûleur Téclu jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniaque ; on chauffe un peu plus fort pour s'assurer que ce dégagement est terminé ; on calcine pendant environ 1 heure en pleine flamme.

Après refroidissement du creuset, on humecte son contenu avec de l'eau chaude, et l'on chauffe en écrasant les parties les plus grosses, dans une capsule, jusqu'à complète désagrégation. On a ainsi en solution les chlorures alcalins et la chaux. Pour séparer cette dernière, on précipite avec AzH^3 et $(AzH^4)^2CO^3$; on recommande une double précipitation. On évapore le filtratum et l'eau de lavage, et l'on calcine pour chasser les sels ammoniacaux ; on redissout dans l'eau, et, dans la solution rendue faiblement ammoniacale, on précipite la chaux qui peut encore s'y trouver par un peu d'oxalate d'ammonium ; le filtratum et l'eau de lavage sont de nouveau évaporés à siccité, et l'on chasse les sels ammoniacaux. Le résidu final est humecté par HCl, évaporé et repris par l'eau pour la précipitation du potassium par le chlorure de platine.

E. S.

Recherche de l'acide nitrique en présence d'un excès d'acide nitreux. — MM. K. SEN et B. DEY (*Zeitsch. f. anorg. Chemie*, 1912, p. 52). — Le sulfate d'hydrazine réagit avec tous les nitrites solubles à la température ordinaire selon la formule :



L'azote et le protoxyde d'azote se dégagent et l'ammoniaque reste en solution à l'état de sulfate d'ammonium. Le sulfate d'hydrazine n'exerce aucune action sur les nitrates. On commence donc par détruire les nitrites à l'aide du sulfate d'hydrazine ; lorsque la réaction est terminée et que le dégagement des gaz a cessé, on recherche AzO^3H .

A. B.

Nouvelle méthode pour la recherche et le dosage de petites quantités d'acide nitreux. — M. E. HOLLMILLER (*The Analyst.*, 1912, p. 345). — Cette méthode, qui est colorimétrique, repose sur la formation de la paranitrosodiméthylaniline lorsqu'une solution chlorhydrique de diméthylaniline est ajoutée à une solution contenant de l'acide nitreux. Une coloration jaune se développe immédiatement ; toutefois, si la teneur en acide nitreux est très faible, elle ne se produit qu'au bout de quelque temps.

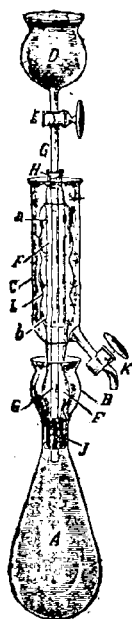
On opère de la manière suivante : on prépare une solution chlorhydrique de diméthylaniline en dissolvant 8 gr. de diméthylaniline et 4 gr. de HCl dans 100 cc. d'eau ; d'autre part, on prépare une solution de nitrite de sodium contenant 1 partie d'acide nitreux pour 100.000 parties d'eau. L'évaluation est faite dans des tubes cylindriques de Nessler ou dans un colorimètre. 50 cc. de la solution à essayer sont introduits dans le tube cylindrique et acidulés avec 1 goutte de HCl concentré ; on ajoute 3 gouttes du réactif précédent, et l'on attend pendant 15 minutes. Si la teneur en acide nitreux est très faible, il est nécessaire d'attendre pendant 30 minutes et même davantage le développement complet de la coloration.

On compare la teinte obtenue avec celle de la solution type en acidulant un volume déterminé de celle-ci avec 1 cc. de HCl et l'additionnant de 3 gouttes de réactif.

Cette méthode est très sensible et peut aisément déceler 1 partie d'acide nitreux dans 1.000.000 parties d'eau. La présence de l'acide nitrique n'influence pas la réaction. H. C.

Appareil simplifié pour le dosage du soufre dans le fer et l'acier. — M. SPANG (*Chem. Zeit.*, 1912, p. 392). —

Dans cet appareil, la réfrigération du gaz est double ; elle a lieu d'abord en bas dans le tube F, entouré de l'allonge B en forme de cloche et rempli d'eau, et ensuite dans le réservoir C.



La partie essentielle et nouvelle de l'appareil est le réservoir C, muni d'un robinet de vidange et simplement monté sans tube de jonction ; il est traversé par le tube F entouré par la chambre L, qui s'élargit plusieurs fois en forme de boule. Les gaz qui montent traversent les parois du tube F par les ouvertures *aa* et pénètrent dans la partie L ; ils passent ensuite dans le réservoir C par les ouvertures *bb* au fond de L. Le vase où se fait l'attaque a la forme d'une fiole d'Erlenmeyer, mais elle a un fond rond, ce qui permet un chauffage plus intensif et réparti plus également.

Pour se servir de l'appareil, on introduit la prise d'essai dans le ballon A ; on ferme celui-ci avec le vase à absorption soutenu par une pince circulaire, et l'on remplit le réfrigérant B avec de l'eau ; on verse dans le réservoir C la quantité nécessaire de liquide absorbant (par exemple 60 cc. de lessive de potasse, ou 25 cc. de solution d'acétate de cadmium, à laquelle on ajoute 25 cc. d'eau) ; on fait couler dans le ballon, par l'entonnoir D, 100 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau ; on ferme le robinet E,

et l'on chauffe avec une flamme aussi petite que possible ; lorsque la dissolution est terminée, on chauffe avec une plus forte flamme afin de chasser le reste d'H²S ; lorsqu'on a éteint la flamme, on ouvre le robinet E afin d'empêcher le retour du liquide absorbant dans le ballon ; on vide le réservoir par le robinet K ; on lave deux ou trois fois avec de l'eau et l'on termine l'opération. Lorsqu'on emploie la potasse comme liquide absorbant et qu'on titre ensuite avec l'iode, on emploie les liqueurs suivantes : 1^o solution de 100 gr. de KOH dans 1 000 cc. d'eau ; 2^o solution de 3 gr.96 d'iode et 12 gr. d'iodure de potassium dans 1 000 cc. d'eau. 1 cc. de cette solution correspond, pour 5 gr. de prise d'essai, à 0,041 p.100 de soufre. Dans ce chiffre est compris le facteur de correction.

L'appareil est construit par la maison Gustav Müller, à Illnau in Thüringen.

N. B.

Dosage de l'acide phosphorique dans les vins. — MM. C. VON DER HEIDE et J. SCHWENK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 615) — L'acide phosphorique existe dans le vin :

(a) sous forme de phosphates primaires ;

(b) sous forme d'acide phosphorique combiné à des matières organiques.

Cette deuxième forme ne représente qu'une petite partie de l'acide phosphorique total.

Le procédé de E. Philippe et M. Duperruis (1) permet de doser séparément les deux formes ; ce procédé est basé sur la solubilité dans l'eau des sels barytiques de l'acide phosphorique organique. Si l'on précipite le vin directement d'après le procédé de N. v. Lorenz, on n'obtient que les phosphates minéraux. Par contre, celui de B. A. Grete (2) donne l'acide phosphorique total. On a aussi l'acide phosphorique total si l'on opère après destruction des matières organiques par voie sèche ou humide.

Lorsqu'on calcine des vins ordinaires ou des vins doux, des levures ou des moûts, il n'est pas nécessaire d'ajouter de nitrate de potasse ou de carbonate de soude pour éviter les pertes d'acide phosphorique ; cette addition est même plutôt nuisible.

Les auteurs recommandent d'opérer comme suit : 50 cc. de vin sont concentrés et carbonisés (les vins sucrés doivent être d'abord fermentés) ; le charbon est épuisé par l'eau et non par AzO³II ; après lavage, on calcine ce charbon ; on dissout les cendres et l'on réunit les solutions. En calcinant au four électrique, on obtient directement des cendres blanches, qu'on attaque directement par AzO³II.

Le procédé officiel allemand pour la précipitation de P²O⁵ n'est

(1) *Mitteil. a. d. Geb. der Lebensmittelunters. u. Hyg.*, 1910, p. 425.

(2) *Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft.*, 1909, p. 3106.

pas convenable ; il faut lui préférer ceux de v. Lorenz, de Neumann et de Grete ; ce dernier permet de doser directement l'acide phosphorique total dans les vins contenant moins de 0,5 p. 100 de sucre.

E. S.

Solubilité des sels de plomb des acides gras dans l'éther et dans l'éther de pétrole. — M. G. B. NEAUE (*The Analyst*, 1912, p. 399). — L'oléate de plomb est soluble dans l'éther, et, cette propriété étant utilisée pour la séparation de l'acide oléique dans un mélange, l'auteur a voulu vérifier si les autres acides gras combinés avec le plomb ne pouvaient pas donner lieu à des erreurs en employant cette méthode de séparation.

Dans ce but, il a préparé divers sels de plomb d'acides gras et déterminé leurs solubilités respectives dans l'éther et dans l'éther de pétrole.

Préparation des sels de plomb. — Ceux-ci ont été préparés en neutralisant par l'ammoniaque les acides gras purs, puis en précipitant par une solution saturée d'acétate de plomb. Les sels de plomb obtenus, après lavage, ont été recristallisés dans l'alcool.

	Point de fusion	Plomb 0/0	
		trouvé	calculé
Caproate de plomb . . .	73° - 74°	47,23	47,37
Heptylate de plomb . . .	90°5 - 91°5	44,27	44,51
Caprylate de plomb . . .	83°5 - 84°5	—	—
Nonylate de plomb . . .	94° - 95°	39,68	39,73
Caprate de plomb . . .	100°	37,59	37,70
Laurate de plomb . . .	103° - 104°	34,16	34,21
Myristate de plomb . . .	107°	31,34	31,32
Palmitate de plomb . . .	112°	—	—
Stéarate de plomb . . .	125°	—	—

Oléate de plomb. — Ce sel a été obtenu sous forme d'une poudre blanche, fon lant à 45-50°. Ce point de fusion est considérablement plus bas que celui donné par Gottlieb. D'autres préparations de ce sel ont été faites par l'auteur, mais elles ont toujours accusé un même point de fusion. Dans tous les cas, les oléates de plomb obtenus étaient extrêmement solubles dans l'éther et dans l'éther de pétrole.

Détermination de la solubilité des sels de plomb. — L'éther employé avait été au préalable purifié par distillation sur le sodium ; l'éther de pétrole employé était la fraction distillant entre 40° et 60°. La fiole contenant le sel de plomb et le dissolvant était placée dans un thermostat maintenu à une température constante de 20° ; elle était fixée sur un agitateur mis en mouvement par un petit moteur. Cette fiole était fermée par un dispositif spécial destiné à empêcher toute évaporation et à permettre d'évacuer au dehors la solution saturée après un temps déterminé d'agita-

tion et de chauffage ; celle-ci, recueillie sous un volume connu dans un récipient convenable et taré, était évaporée complètement à siccité.

La solubilité aux points d'ébullition des deux dissolvants a été déterminée de la même manière.

Les solubilités indiquées par le tableau ci-dessous sont exprimées en grammes pour 100 cc. de solution.

	ETHER		ETHER DE PÉTROLE	
	à 20°	à l'ébullition	à 20°	à l'ébullition
Caproate de plomb ..	—	1,5640	—	0,0608
Heptylate de plomb.	0,2397	1,4900	0,0200	0,0528
Caprylate de plomb ..	0,0938	0,5460	presque insoluble	0,0384
Nonylate de plomb ..	0,1415	0,2404	presque insoluble	0,0450
Caprate de plomb ..	0,0220	0,4285	presque insoluble	0,0170
Myristate de plomb ..	presque insoluble	0,0555	presque insoluble	0,0210
Laurate de plomb ..	presque insoluble	0,0205	presque insoluble	presque insoluble
Palmitate de plomb ..	presque insoluble	0,0261	presque insoluble	presque insoluble
Stéarate de plomb ..	presque insoluble	presque insoluble	presque insoluble	0,0170

D'après ces résultats, on peut conclure que tous les acides gras indiqués donnent des sels de plomb dont la solubilité dans l'éther et dans l'éther de pétrole est très faible, tandis que celle de l'oléate de plomb est beaucoup plus grande.

H. C.

Recherche des huiles lourdes de pétrole dans les peintures et les huiles végétales. — M. W. B. POLLARD (*The Analyst*, 1912, p. 247). — 10 gr. environ de soude caustique sont placés dans un creuset de nickel de 60 à 100 cc. et fondus sur un bec Bunsen ; lorsque la soude est fondue, la flamme est enlevée, et l'on ajoute promptement dans le creuset 5 cc. environ d'huile végétale ou de peinture ; on mélange avec une tige de fer ; après refroidissement de la masse, on ajoute 50 cc. d'éther de pétrole, tout en agitant fortement avec la tige de fer. Par ce moyen, le savon formé se présente sous l'aspect d'une poudre qui se dépose au fond du creuset et aucune émulsion ne se produit.

La solution d'éther de pétrole est décantée sur un filtre en papier, et le filtratum est recueilli dans un tube à essais ; on chauffe celui-ci après avoir adapté à sa partie supérieure un bouchon muni d'un tube à dégagement qui conduit les vapeurs d'éther dans un second tube refroidi ; le résidu laissé dans le tube est alors examiné ; pour cela, on le traite par 3 cc. environ

d'AzO³H ; s'il reste plus qu'une trace de résidu, c'est qu'il y a de l'huile lourde de pétrole. Une forte proportion de ce composé donnerait du reste une fluorescence assez prononcée à la solution d'éther de pétrole.

Dans ces conditions, il a été établi que l'huile de lin normale se saponifie instantanément par la soude fondue et qu'elle ne laisse pas plus de 2 p. 100 de substance non saponifiable, laquelle est entraînée par l'éther de pétrole et reste comme résidu après évaporation de celui-ci ; mais ce résidu, traité par un excès d'AzO³H à l'ébullition, est détruit, et il ne reste qu'une trace extrêmement faible de substance non attaquée ; si l'huile de lin est additionnée d'huile lourde de pétrole, celle-ci n'est pas attaquée par AzO³H. Cette méthode permet de rechercher avec certitude 0,5 p. 100 d'huile lourde de pétrole dans l'huile de lin.

Le pétrole lampant et l'essence de térébenthine ne peuvent point être décelés dans les peintures par ce procédé, car ils sont volatils à la température où se fait la saponification ; on peut les isoler de l'huile de lin en distillant celle-ci dans un courant de vapeur d'eau.

La recherche de l'huile lourde de pétrole dans les autres huiles végétales peut aussi se faire par cette méthode, car le résidu insaponifiable qu'elles pourraient contenir est, comme pour l'huile de lin, entièrement détruit par ébullition avec l'acide nitrique.

Cette méthode n'est point quantitative, mais elle peut rendre de grands services pour la recherche des huiles lourdes de pétrole dans les huiles saponifiables et n'exige que dix minutes pour être exécutée.

H. C.

Dosage de l'insoluble dans le caoutchouc brut. — MM. C. BEADLE et H. P. STEVENS (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1912, p. 141). — 1 gr. de caoutchouc finement divisé est chauffé graduellement avec 5 à 10 cc. de nitrobenzine ou d'essence de pétrole à point d'ébullition élevé ou préférablement de phénétol.

On maintient pendant 30 minutes à 100°, puis on élève lentement la température jusqu'à 140°. On maintient cette dernière pendant une heure ou une heure et demie, jusqu'à ce que la masse gélatineuse se liquéfie ; on refroidit, puis on verse le tout dans 100 cc. de benzine, et l'on décante le liquide pour séparer le résidu insoluble ; on lave deux fois ce dernier par décantation avec de la benzine, puis le lavage est terminé sur le filtre ; dans quelques cas, il est préférable d'enlever les produits solubles dans la benzine par des décantations répétées, puis d'évaporer et de peser le résidu.

On a obtenu les résultats suivants pour différents échantillons de caoutchouc commerciaux :

	Insoluble total.	Cendres de l'insoluble.	Matières organiques.
Hard. Para non lavé	1,50	0,66	0,84
Hard Para lavé et séché	0,36	0,20	0,16
Têtes noires	0,48	0,26	0,22
Crêpe de plantation.	0,29	0,05	0,24
Castilloa	6,80	3,78	3,02
Crêpe de Castilloa	5,90	1,10	4,80
Caoutchouc sauvage	{ A. 6,88	2,85	4,03
	{ B. 6,46	1,06	5,40
Gutta	0,80	0,40	0,40

Cette méthode permet de contrôler la perfection du lavage des différents caoutchoucs ; elle présente l'avantage de ne pas insolubiliser les protéines du caoutchouc comme lorsqu'on emploie la benzine seule, et, de plus, les dissolvants à point d'ébullition suffisamment élevé, comme le phénétole, produisent une dépolymérisation, de manière que le liquide devient moins visqueux et permet un dépôt rapide des substances insolubles.

P. T.

Dosage de la cholestérine dans le sérum. — M. GRIGAUT. — Le procédé proposé par M. Grigaut, pour le dosage de la cholestérine dans le sérum, consiste dans les opérations suivantes : chauffage du sérum à l'autoclave à 110° pendant une heure, après addition de 1 volume 1/2 de solution de soude au cinquième ; épuisement du sérum par deux agitations successives avec volume égal d'éther pur ; distillation de l'éther ; reprise du résidu par 60 cc. d'alcool à 90° additionné de 1 cc. de soude alcoolique au centième ; évaporation au bain-marie et maintien à l'étuve à 100° pendant une demi-heure ; traitement du résidu par l'éther de pétrole ; séparation de ce dissolvant après sédimentation spontanée des impuretés ; filtration sur un tampon d'amiante ; évaporation jusqu'à poids constant et pesée. On vérifie le point de fusion au bloc Maquenne ou par la méthode du tube effilé plongeant dans un bain d'huile. Ce point de fusion oscille entre 145 et 148°.

Recherche de l'alcool méthylique. — M. W. SAILER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 165). — Pour rechercher l'alcool méthylique par la méthode de l'oxydation, on obtient de très bons résultats quantitatifs par le procédé colorimétrique indiqué par M. W. Sailer. On prend dans un tube à essai 5 cc. de l'alcool à essayer ou du distillatum d'un liquide alcoolique ; on l'additionne de 0 gr. 10 d'acide chromique cristallisé et de 10 gouttes de SO⁴H² concentré ; on laisse reposer sans chauffer, pendant quelques minutes, jusqu'à ce que le mélange se colore en vert ; on ajoute ensuite, dans une capsule en porcelaine, à 6 gouttes de ce

mélange, 20 gouttes de SO_4H^2 concentré et un cristal de morphine. Lorsque le liquide essayé contient de l'alcool méthylique, il se produit une coloration violet foncé si la quantité d'alcool méthylique est assez considérable, rouge cramoisi foncé s'il y en a peu, et jaune-brun foncé s'il n'y en a que des traces. On peut remplacer la morphine par une solution de pyrogallol. Avec de fortes proportions d'alcool méthylique, la coloration obtenue est brun-chocolat, semblable à celle qui se produit lorsqu'on ajoute une solution de pyrogallol à un mélange d'une trace de formaldéhyde avec 2 cc. de SO_4H^2 concentré. Après avoir déterminé ainsi la présence de l'alcool méthylique, on oxyde 5 cc. de cet alcool avec 0 gr. 50 d'acide chromique et 5 gouttes de SO_4H^2 concentré, et l'on procède comme il a été indiqué plus haut. Les colorations obtenues par l'addition de la morphine sont : avec 50 p. 1.000 environ d'alcool méthylique, bleu-violet avec contours violet-bleu, puis rouge-cramoisi foncé ; avec 15 p. 100 environ d'alcool méthylique, rouge-brun avec contours brun-violet, puis brun-jaune-rougeâtre ; avec 5 p. 100 environ d'alcool méthylique, jaune brun-verdâtre avec contours violets faibles, puis jaune-brun-rougeâtre.

Avec l'alcool éthylique pur, la coloration est toujours d'un beau jaune-citron, passant au jaune orangé, et ce n'est qu'après un repos prolongé qu'elle passe au jaune-brun.

A. B.

Nouvelle méthode pour le dosage des sucres réducteurs. — M. E. C. KENDALL (*Journ. of american chem. Society*, 1912, p. 347). — La méthode consiste à modifier le réactif de Fehling en remplaçant la soude caustique par le carbonate de potasse et le sel de Seignette par l'acide salicylique. L'oxydure de cuivre formé est séparé par le filtre et redissous dans AzO_3H à chaud ; le cuivre est déterminé par la méthode iodométrique.

Le carbonate de potasse a été reconnu par l'auteur comme étant l'alcali le plus convenable, car il donne plus de cuivre réduit que le carbonate de soude pour un même poids de sucre.

Le sel de Seignette possède le désavantage de donner quelquefois une réduction spontanée du cuivre, et le citrate de soude, recommandé il y a quelques années par Bénédicet, ne peut être employé parce qu'il cause de grandes variations dans le pouvoir réducteur du sucre.

Une solution alcaline de salicylate, remplaçant la solution alcaline de tartrate, ne donne pas de réduction spontanée de cuivre, même après sept heures de chauffage au bain marie, et son action sur le pouvoir réducteur du sucre est tout à fait négligeable. Il n'est pas possible de remplacer l'acide salicylique par le salicylate de soude car il faut que l'acide se trouve à l'état de sel de potasse.

De nombreuses expériences sont décrites dans lesquelles des conditions variées de processus sont faites dans le but d'obtenir les meilleures conditions d'opérer.

Une table a été établie par l'auteur en correspondance avec sa nouvelle méthode, indiquant le pouvoir réducteur des sucres les plus courants, dont la pureté a été contrôlée au moyen du polarimètre.

La méthode de réduction s'opère comme suit :

- On prend 100 cc. de solution sucrée dans une fiole d'Erlenmeyer de 200 cc. ; on ajoute 5 gr. d'acide salicylique, puis 15 cc. d'une solution de sulfate de cuivre (équivalent à 2 gr. de $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (1)), enfin 25 cc. d'une solution de carbonate de potasse (équivalent à 15 gr. de K^2CO_3) (2). On agite le mélange par un mouvement giratoire (3) ; aussitôt que l'acide salicylique est dissous, la fiole est immergée dans un bain-marie pendant 20 minutes ; l'oxydure de cuivre est filtré sur un creuset de Gooch et finalement redissous et titré par la méthode iodométrique.

Les sucres qui ont été étudiés par l'auteur et dont le pouvoir réducteur au point de vue du cuivre est indiqué dans la table sont le glucose, le sucre inverti, le lactose et le maltose.

H. C.

Réaction de Ganassini pour caractériser l'acide urique. — M. DIOSCORIDE VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, fascicule 20, p. 709). — M. Ganassini a signalé une nouvelle réaction de l'acide urique qui se produit lorsqu'on ajoute un sel de zinc à une solution d'acide urique ou d'un urate alcalin ; il se forme un précipité d'urate de zinc qui passe rapidement du blanc au vert bleuâtre sous l'influence de l'oxygène de l'air (4).

M. le professeur Dioscoride Vitali, en étudiant cette réaction, dont Ganassini n'a pas complètement indiqué la cause, s'est convaincu qu'elle est due à une oxydation. Si l'on ajoute certains oxydants (halogènes, ferrocyanure de potassium, persulfates), la coloration vert-bleuâtre se produit immédiatement. Avec d'autres réactifs (permanganate de potasse, essence de térébenthine ancienne), on n'obtient qu'une coloration faible ou nulle. La présence du zinc est nécessaire ; aucun autre métal ne peut remplacer le zinc. La coloration bleue du sel basique de zinc est stable, mais elle disparaît sous l'influence des acides.

(1) La solution de sulfate de cuivre est préparée en dissolvant 133 gr. 33 de sulfate de cuivre cristallisé dans 1 litre d'eau.

(2) La solution de carbonate de potasse contient 600 gr. de K^2CO_3 par litre. Avant de faire cette solution, il est nécessaire de chauffer fortement le carbonate et de ne l'employer que lorsqu'un chauffage dans un tube à essai indique qu'il n'y a plus de dégagement sensible d'humidité.

(3) Il est indispensable que les réactifs sont introduits dans l'ordre indiqué.

(4) *Annales de chimie analytique*. 1909, p. 159.

BIBLIOGRAPHIE

La grande industrie des acides organiques : bitartrate de potasse, acide tartrique, acide citrique; technologie complète, commerce, fabrication, calculs et devis d'installation, par Ulysse Roux ingénieur. — 1 vol. de 544 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e) Prix : 20 francs — Bien que les fabrications des acides tartrique et citrique tendent de jour en jour à prendre une plus grande importance dans la grande industrie chimique de l'Europe occidentale et des Etats-Unis d'Amérique, il n'existait pas encore, dans notre littérature scientifique, un livre technique traitant de ces fabrications. Quelques lignes dans les encyclopédies chimiques et quelques brochures très sommaires qui ont pu être publiées à ce sujet sont certainement insuffisantes pour fournir aux ingénieurs et aux chimistes les éléments nécessaires pour l'exercice de leur profession.

C'est pourquoi M. Roux a pensé faire œuvre utile en comblant cette lacune par la publication d'une technologie complète, qui est le résultat de quinze ans de travail, d'abord comme ingénieur chargé des installations et ensuite comme directeur technique de ces fabrications.

Dans l'élaboration de cet ouvrage, il s'est efforcé d'exposer simplement et clairement tous les détails de ces industries en ce qui concerne le commerce, la fabrication et l'installation, afin de mettre entre les mains des industriels, des ingénieurs des chimistes et des contre-maîtres, un guide pratique et sûr, de forme précise, qui ne réclame pas des connaissances trop étendues pour être consulté avec fruit.

Enfin, l'auteur a cherché à faciliter, par des exemples numériques, l'application des formules contenues dans ce livre en développant tous les calculs nécessaires à l'établissement d'un avant-projet pour chacune des fabrications traitées.

Nous pensons que M. Roux s'est suffisamment approché du but qu'il s'est proposé en permettant à tous ceux qu'intéressent ces fabrications de se documenter abondamment et d'une façon précise au double point de vue commercial et industriel.

La théorie des ions et l'électrolyse, par M. A. HOLLARD, 2^e édition. — 1 vol. de 220 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 5 francs. — Ce livre ne constitue pas une apologie de la théorie des ions, mais un exposé élémentaire de cette théorie envisagée surtout au point de vue de l'interprétation des phénomènes électrolytiques en solution aqueuse et de l'analyse chimique.

« Dans cet exposé, dit l'auteur dans sa préface, nous ne chercherons pas à dissimuler les difficultés rencontrées par l'interprétation de certains phénomènes : ainsi, nous verrons que les relations si simples qu'on établit pour les solutions étendues ne s'appliquent plus lorsque les solutions sont concentrées. Est-ce une raison pour condamner la théorie des ions ? A ce compte, il faudrait prononcer le même verdict

contre les lois des gaz de Mariotte et de Gay-Lussac qui ne sont vraies que lorsque les gaz sont loin de leur point de liquéfaction.

« Tout cela prouve qu'un facteur nouveau, comme l'influence de la dimension des éléments, qui est prépondérante lorsque ces éléments sont près les uns des autres, peut troubler momentanément les premières clartés projetées par une hypothèse. Les lois de Gay-Lussac et de Mariotte ont fini par se fondre dans la loi de Van der Waals, qui leur a donné toute leur valeur, en tenant compte, non seulement du volume occupé par les molécules, mais encore de leur attraction réciproque.

« La théorie des ions pourra, elle aussi, donner toute sa valeur lorsqu'on verra plus clairement l'influence des facteurs qu'on avait considérés provisoirement comme variables indépendantes.

« Elle interprétera peut-être aussi plus clairement les phénomènes relatifs aux sels plurivalents qui subissent des dissociations successives.

» Enfin, l'influence du dissolvant, qui n'est pas toujours facile à expliquer, lorsqu'on a affaire à d'autres solvants que l'eau, pourra, lorsqu'elle sera mieux connue, non seulement ne plus troubler les relations établies entre les ions, mais les compléter.

« L'hypothèse des ions subira-t-elle des modifications en s'adaptant à toutes ces influences ? Cela est possible, cela est même probable. Toutes les théories en sont là. Avec la multiplicité des observations, elles élargissent nécessairement leur cadre, jusqu'à le faire éclater parfois.

« En attendant, il faut reconnaître que l'ion a un caractère spécifique qu'on retrouve partout, dans le pouvoir rotatoire, dans le pouvoir réfringent moléculaire, dans la constructibilité, dans les réactions analytiques, dans les évaluations cryoscopiques et ébullioscopiques, etc., ce qui fait que, dans les propriétés d'un corps, on retrouve la somme des caractères de ses ions. Une interprétation aussi générale des phénomènes de la nature donne à la théorie des ions une valeur de premier ordre.

« Cela ne veut pas dire que l'ion soit une réalité. Que savons-nous, en effet, des réalités de la nature ? Nous traduisons celle-ci en systèmes susceptibles de satisfaire notre intelligence, et ces systèmes, qui ne sont jamais identiques à la réalité, sont constamment retouchés en vue d'une adaptation plus complète. »

Theorien der organischen Chemie. par M. le Dr Ferdinand HENRICH, professeur à l'Université d'Erlangen. — 1 vol. de 401 pages, avec 43 figures. (Er. Vieweg et fils, éditeurs à Brunswick, septembre 1912). Prix, broché : 10 marks, relié toile : 11 marks. — Cet ouvrage constitue, sous un nouveau titre, une deuxième édition d'une publication précédente du même auteur « *Neuere theoretischen Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie* » (Nouveaux points de vue théoriques dans le domaine de la chimie organique), parue en 1908.

L'auteur a cette fois donné un développement complet à l'exposé des théories qui ont servi et servent encore actuellement de guides dans l'étude de la chimie organique. Ce développement est rendu particulièrement facile à suivre par la façon dont l'auteur a procédé : partant de la théorie dualistique de Lavoisier, il classe historiquement les faits et discussions qui ont conduit aux théories modernes. Ce n'est

qu'arrivé à l'actualité qu'il prend chaque théorie en particulier pour l'exposer d'une manière complète et claire. Une indication bibliographique minutieuse appuie le texte et permet ainsi à l'étudiant, comme l'auteur déclare l'avoir voulu, d'aborder la chimie organique autrement que dans un traité et de prendre contact avec la littérature. Pour le chimiste exerçant, l'ouvrage sera une sorte de mémento qui lui permettra de se mettre rapidement au courant de certaines théories nouvelles ou rarement citées.

Il convient de signaler en particulier les chapitres où sont traitées les questions des rapports des propriétés physico-chimiques des corps avec leur constitution ; les relations entre la couleur ou la fluorescence et la constitution chimique ; et enfin les nouvelles théories de R. Abbegys et J. Harks sur la constitution des atomes et leurs propriétés électrochimiques.

Comme on le voit par ce court exposé, le livre du Dr Henrich mérite de prendre place parmi les importants ouvrages parus récemment sur les théories de la chimie générale et dont l'étude est indispensable avant d'aborder sagement celle des propriétés des corps. Il convient de féliciter l'auteur sans réserves de sa méthode d'exposition ; elle permet de s'assimiler avec une facilité relative les spéculations souvent trop abstraites des théories qui se sont fait jour récemment. E. S.

Annuaire statistique des engrais et produits chimiques destinés à l'agriculture, par E. et M. LAMBERT, 1 vol. de 328 pages de tableaux et statistiques. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs 47, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e).— Prix : 45 francs. — La diffusion des méthodes scientifiques et la pratique des engrais ont transformé de fond en comble les conditions de la production agricole. L'agriculture est devenue une industrie, la plus variée et la plus attachante. On a pu dire d'elle qu'elle travaille une matière première, qui est la semence, dans une usine, qui est la terre, à l'aide d'une force motrice qui est l'engrais, et cela est si vrai qu'aujourd'hui c'est la consommation des engrais dans un pays qui constitue le baromètre de sa prospérité agricole. Il s'ensuit que peu de substances minérales intéressent directement plus de personnes que les grands engrais minéraux : nitrate de soude, sulfate d'ammoniaque, engrais potassiques, phosphates, superphosphates, scories de déphosphoration.

En dehors des économistes, des publicistes, des hommes politiques et des administrateurs qui, les uns et les autres, se doivent de suivre le trafic de toutes les substances, il y a les producteurs, nombreux déjà et éparpillés par le monde, mais il y a surtout les consommateurs immédiats, infiniment nombreux, ceux-ci, puisque ce sont les agriculteurs de tous les pays. Ils sont approvisionnés par d'innombrables intermédiaires, et tous, producteurs, agriculteurs, intermédiaires pour la gestion de leurs intérêts ou la surveillance de ceux qui leur sont confiés, ont besoin de renseignements précis sur les grands engrais minéraux, dans le temps et dans l'espace. Des statistiques exactes et complètes peuvent seules les donner.

MM. Lambert, de par leur situation, devaient sentir mieux que personne l'utilité de pareils documents et, après avoir préparé ces statistiques pour eux-mêmes, ils se sont efforcés de les réunir de façon utilisable pour tous, en mettant de l'ordre et de la lumière dans la produc-

tion, la répartition et la consommation de produits qui, pour le monde entier, représentent une valeur d'échange supérieure à deux milliards par an.

En des tableaux synthétiques extrêmement clairs et précis, les industriels et les commerçants, plus directement intéressés au mouvement de ces produits, peuvent, d'un coup d'œil, embrasser, sur les dix dernières années, l'état de la production, de la consommation et des stocks pour chacun des principaux fertilisants, ainsi que les fluctuations de leurs cours et faire immédiatement tous les rapprochements nécessaires pour se rendre compte de la marche générale des affaires et de l'exacte position des marchés en ce qui concerne ces produits.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1913. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris), Prix : 1 fr. 50. — Cet excellent recueil 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.

Les notices de cette année sont celles du commandant Ferrié sur l'application de la télégraphie sans fil à l'envoi de l'heure, et de M. Bigourdan sur l'éclipse de soleil du 17 avril 1912 (résumé des observations qu'elle a permis d'effectuer).

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Instructions pour la recherche des substances conservatrices et des falsifications les plus courantes dans les conserves de viande, la viande salée et la viande fumée (Ministère de l'Agriculture de la Suisse).

— ACIDE BORIQUE ET BORAX. — Ces deux produits sont employés pour conserver la viande, principalement la viande fumée et la viande salée. La dose employée varie d'après les pays, mais dépasse rarement 1 gr. d'acide borique ou 2 gr. de borax par kilogr. de viande salée.

Recherche. On découpe en petits morceaux 50 à 100 gr. de viande suspecte ; on les fait bouillir sur une petite flamme pendant 20 minutes dans une capsule en porcelaine avec 100 à 150 gr. d'eau distillée ; on passe à travers un linge fin.

Réaction avec le papier de curcuma. — On ajoute 5 à 10 gouttes d'HCl concentré à environ la moitié de la quantité de bouillon obtenue et l'on chauffe sur une petite flamme ; on plonge dans le bouillon chaud une bandelette de papier de curcuma, qui se colore en rose vif en présence de l'acide borique ou du borax. La plus belle coloration s'obtient en desséchant le papier à une douce chaleur. Afin de s'assurer que la coloration rose obtenue est réellement produite par l'acide borique ou le borax, on touche le papier de curcuma avec une baguette de verre mouillée par l'ammoniaque. Si l'un des deux produits recherchés est présent, on obtient immédiatement une coloration bleue passant au vert ; en cas d'absence de ces produits, le papier de curcuma se colore immédiatement au brun-rouge.

ANHYDRIDE SULFUREUX, SULFITE DE SODIUM OU DE POTASSIUM. — On les utilise pour conserver la viande, dans la proportion de 3 à 4 gr. de sulfite de sodium pour 1 kilogr. de viande fraîche.

Reaction de l'odorat. — On chauffe dans un ballon d'Erlenmeyer 20 gr. de viande suspecte, finement découpée, additionnés de 20 cc. d'acide phosphorique concentré ; on perçoit immédiatement l'odeur de l'anhydride sulfureux dans les vapeurs qui se dégagent ; on peut contrôler cette indication en maintenant dans le col du ballon une bandelette de papier amidonné ioduré humide (papier préparé avec de l'iode de potassium et de l'amidon). Le papier se colore en bleu, même s'il n'y a que des traces d'anhydride sulfureux.

ACIDE SALICYLIQUE ET SALICYLATE DE SODIUM. — L'emploi de l'acide salicylique pour conserver la viande est fréquent. Il est peu soluble dans l'eau ; on l'emploie à la dose moyenne de 1 à 2 gr. pour 10 kilogr. de viande fraîche. On utilise dans le même but le salicylate de sodium qui, lui, est très soluble dans l'eau, et qu'on emploie dans la proportion de 2 à 4 gr. pour 10 kilogr. de viande.

On recherche l'acide salicylique et le salicylate de sodium de la même manière ; on débite finement 20 à 30 gr. de produit suspect ; on les fait bouillir pendant 20 minutes dans une capsule en porcelaine avec 100 à 150 cc. d'eau et 3 gr. de carbonate de sodium ; on passe à travers un linge fin.

Réaction avec le chlorure ferrique. — On additionne une partie du bouillon d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide ; on extrait à plusieurs reprises par l'éther dans une éprouvette graduée. Pour éviter la formation d'une émulsion, on emploie deux fois autant d'éther que de bouillon. L'acide salicylique ou le salicylate passent dans l'éther lorsqu'ils existent. On attend jusqu'à ce que l'éther se soit bien séparé du liquide aqueux ; on évapore alors dans une capsule en porcelaine, au bain-marie ou à l'air libre, une partie de l'éther. S'il y a de l'acide salicylique, il se dépose dans le résidu sous forme de petites aiguilles cristallines. Une goutte de solution de chlorure ferrique à 1 p. 100 et quelques cc. d'eau, versés dans la capsule, produisent une magnifique coloration violette en présence de l'acide salicylique.

ACIDE BENZOÏQUE ET BENZOATE DE SODIUM. — On les emploie souvent pour conserver la viande, et cela aux mêmes doses que l'acide salicylique. L'acide benzoïque est très volatil et a une odeur de benjoin. Il se volatilise partiellement dans la viande salée et dans la viande fumée, et on le retrouve alors difficilement. Le benzoate de sodium est plus fixe, très facilement soluble dans l'eau ; son emploi est par conséquent plus commode.

On recherche ces deux substances par un procédé analogue à celui qui sert à rechercher l'acide salicylique. Le bouillon est préparé comme il est indiqué plus haut, acidulé avec quelques cc. d'acide sulfurique et extrait par l'éther. L'acide benzoïque se dissout dans ce véhicule.

Réaction avec le chlorure ferrique. — On sépare l'éther du bouillon, et on en évapore une partie dans une capsule en porcelaine ; on ajoute au résidu un peu d'eau, de l'acétate de sodium à 10 p. 100 et 1 goutte de solution de chlorure ferrique à 1 p. 100 ; en présence de l'acide benzoïque ou du benzoate de sodium, il se forme immédiatement un précipité jaune clair, floconneux de benzoate de fer.

RECHERCHE DU NITRATE DE POTASSIUM. — On emploie le salpêtre ou nitrate de potassium surtout pour la viande salée, dans la proportion de 1 à 2 gr. pour un kilogr. de viande fraîche ; ces doses sont tolérées.

Pour rechercher le salpêtre dans la viande, on en découpe de 30 à

50gr. en petits morceaux ; on les fait bouillir pendant une demie heure dans 100 à 150 cc. d'eau ; on passe le liquide à travers un linge, et on lave le résidu avec de l'eau, de manière à obtenir environ 500 gr. de bouillon.

Réaction avec la diphénylamine. — Cette réaction est très sensible et sert à caractériser de faibles traces de salpêtre. On verse dans une capsule en porcelaine 10 gouttes d'une solution de diphénylamine dans SO^4H^2 concentré pur ; on verse 3 cc. de SO^4H^2 concentré pur, et l'on mélange au moyen d'une baguette en verre ; on ajoute, goutte à goutte, 20 gouttes, soit 1 cc. de bouillon. Il se produit une belle coloration bleue s'il y a du salpêtre.

Formol. — Le produit existe dans le commerce sous forme d'une solution à 40 p.100 appelée *Formaline*. C'est un puissant antiseptique ; 1 gr. suffit pour conserver 10 kilogr. de viande fraîche. Il insolubilise cependant les substances gélatineuses, ce qui motive son interdiction pour la conservation de la viande. On le retrouve facilement dans la viande fraîche ; dans la viande fumée, il s'est en grande partie volatilisé.

On débite en petits morceaux 50 à 100 gr. de viande : on les introduit dans une fiole d'Erlenmeyer d'environ 500 cc ; on ajoute 100 à 150 cc. d'eau, et l'on distille à feu nu en condensant les vapeurs au moyen d'un réfrigérant de Liebig. Le formol passe avec les premières portions du liquide. On recueille les 30 premiers cc., et on les soumet à la réaction suivante :

Réaction du phénol. — On prépare une solution aqueuse de phénol à 1 p.100 ; on en mélange 3 à 4 cc. avec le même volume du distillatum ; on verse alors avec précaution le long des parois du tube à réaction de l'acide sulfurique concentré. Les liquides doivent se superposer et **non se mélanger**. En présence du formol, il se produit, à la zone de contact des deux liquides, un anneau rouge pâle, qui passe peu à peu au rouge cerise.

RECHERCHE DE L'AMIDON. — On l'ajoute comme tel sous forme de mie de pain aux saucisses fraîches (cervelas, saucisses à cuire, etc.). D'autres fois, on l'ajoute à la pâte de saucisse sous forme de farine de froment, de maïs ou de pomme de terre.

Pour rechercher la farine ou la mie de pain, par exemple dans les cervelas, il suffit de couper la saucisse avec un couteau bien aiguisé et de verser sur la surface de coupure une solution aqueuse faible d'iode (1 p. 100) ; s'il y a de l'amidon, il se produit des taches bleues. On doit aussi employer toujours ce procédé pour d'autres saucisses bouillies.

Dans d'autres cas, on peut opérer comme suit : on divise finement, au moyen d'un couteau, 30 à 50 gr. de saucisse, et on les fait bouillir pendant environ 20 minutes dans 100 à 150 cc. d'eau ; on passe à travers un tamis métallique dont les mailles ont 1 millimètre ; on recueille ce qui passe dans un vase profond, et on laisse déposer pendant 15 minutes ; au moyen d'une pipette, on prélève quelques cc. dans la partie centrale du liquide ; on les verse dans un tube à réaction, et l'on ajoute 1 à 2 gouttes de solution d'iode. Une coloration bleue ou bleu-violet est l'indice de la présence de l'amidon.

Pour la recherche microscopique, on place sur un porte-objet une petite parcelle du dépôt qui s'est formé dans le bouillon. En ajoutant

une goutte d'une solution très faible d'iode; les grains d'amidon qui pourraient s'y trouver se colorent en bleu. Des grossissements faibles suffisent pour cette recherche.

RECHERCHE DE COLORANTS ÉTRANGERS. — Les colorants les plus employés sont la tropéoline et le carmin.

On hache 20 à 30 gr. de saucisse avec le boyau; on les chauffe au bain-marie pendant 20 minutes avec 50 cc. d'alcool à 50° et l'on filtre à travers un papier à filtrer mouillé. Le liquide ainsi obtenu doit être incolore ou gris-jaunâtre. S'il n'en est pas ainsi, on le verse dans une capsule en porcelaine, et l'on ajoute 1 cc. de solution de bisulfate de potassium, préparée au moyen de 40 p. de bisulfate de potassium, 5 p. de SO_4H^2 et 85 p. d'eau. On plonge dans ce liquide quelques fils de laine blanche, pure, dégraissée, et l'on évapore presque à siccité; on lave les fils de laine et on les sèche lentement. S'il y a des matières colorantes du goudron, les fils de laine seront plus ou moins colorés; la coloration ne disparaît même pas par lavage dans l'eau tiède.

RECHERCHE DU CARMIN. — On extrait à chaud 40 à 20 gr. de viande hachée au moyen de l'alcool et d'un peu d'ammoniaque. S'il y a du carmin, l'alcool se colore en rouge vif ou en rose, suivant la plus ou moins grande quantité de colorant.

RECHERCHE DE LA RANCIDITÉ. — Il faut tirer des conclusions prudentes du dosage des acides gras; la prescription qui faisait rejeter tout produit titrant plus de 12 degrés est abolie. On s'en rapporte à la saveur, à l'odeur et à l'aspect des produits pour apprécier leur rancidité.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Application de la méthode de Devarda au dosage de l'azote dans les nitrocelluloses,

PAR MM. KOEHLER, MARQUEYROL et JOVINET.

La méthode de Devarda, pour le dosage de l'azote dans les nitrates métalliques, est susceptible de fournir des résultats très précis.

D'autre part, la méthode de Busch, dans laquelle on dose, à l'état de nitrate de nitron, l'azote des nitrocelluloses, donne des résultats assez bons, mais qui ne dépassent pas, comme degré de précision, ce qu'on peut obtenir avec la méthode nitrométrique ou la méthode Kjeldahl.

Nous avons cherché à combiner ces deux méthodes dans le but d'arriver à un procédé de dosage de l'azote des nitrocelluloses plus précis que ceux employés couramment jusqu'à ce jour.

Le principe du procédé est le suivant :

On dissout, comme dans la méthode de Busch, un poids déterminé de nitrocellulose dans la lessive de potasse additionnée d'eau oxygénée. Dans ces conditions, la nitrocellulose est saponifiée sans qu'il se forme trace d'azote libre ou d'ammoniaque et, par suite, sans perte d'azote. On ajoute alors à la solution un peu d'alliage de Devarda, et, après réduction de l'azote nitrique en azote ammoniacal, on distille l'ammoniaque dans un excès d'acide titré.

Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés :

On opère sur 0 gr. 7 de nitrocellulose, qu'on introduit dans un ballon à fond plat de 700 cc. en verre d'Iéna ; on ajoute un peu d'alcool pour mouiller la nitrocellulose, 30 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes, 60 cc. d'eau distillée et 50 cc. de lessive de potasse ($D = 1,3$) ; on couvre le ballon avec un petit entonnoir, et on le chauffe au bain-marie, vers 50-60°, en agitant fréquemment. La nitrocellulose doit se dissoudre sans qu'il se produise aucune coloration jaune, ce qui pourrait arriver si l'on chauffait trop fort ou trop brusquement. On chauffe ensuite à feu nu, et l'on fait bouillir jusqu'à cessation de dégagement d'oxygène, puis on refroidit le liquide à la température ordinaire.

On ajoute 5 cc. d'alcool à 95°, 2 gr. 5 d'alliage de Devarda ($Al = 45$, $Cu = 50$, $Zn = 5$) finement pulvérisé et tamisé (tamis de soie n° 5 à 25 mailles environ par centimètre), et l'on réunit

FÉVRIER 1913.

immédiatement le ballon à un tube à distillation de Wagner étiré en pointe. Cette pointe plonge jusqu'au fond d'un ballon condenseur contenant 25 cc. d'acide sulfurique N/3 et 50 cc. d'eau distillée; on abandonne l'appareil à lui-même; de l'hydrogène se dégage bientôt; le dégagement augmente peu à peu d'intensité, puis se calme au bout de 15 à 20 minutes.

On chauffe alors le ballon, et l'on maintient son contenu à une ébullition très douce, de manière à ne pas distiller de liquide, pour terminer l'attaque de l'alliage; après 10 minutes de chauffage, on augmente la flamme, de façon à distiller environ la moitié du liquide en 30 à 35 minutes.

Pendant la distillation, le condenseur est plongé dans l'eau froide.

Lorsque la distillation est terminée, on soulève le ballon; on lave la pointe du tube de Wagner à l'eau chaude, et l'on retire le tube du condenseur.

On titre enfin l'acide sulfurique en excès. A cet effet, on peut se servir avantageusement d'une solution d'ammoniaque N/5 (dont le titre doit être fréquemment vérifié), en employant comme indicateur le *méthylrot* en solution alcoolique à 0,1 p. 100.

Il convient de faire un essai à blanc avec les réactifs employés, afin de tenir compte de la petite quantité d'azote qu'ils pourraient éventuellement contenir, et de corriger en conséquence les résultats. Avec les réactifs que nous employons habituellement, cette correction est très faible et équivaut à 0 cc. 04 d' AzH^3 N/5.

Voici quelques résultats obtenus avec cette méthode, l'azote étant exprimé en centimètres cubes de bioxyde d'azote par gramme de matière.

a) Nitrate de potasse pur.

221,1 — 221,1 — 220,8 — 221,1 — 221,4, en moyenne 221,1
Théorie 221,05.

b) Nitrocellulose A.

212,1 — 212,5 — 212,4 — 212,0, en moyenne 212,25.

c) Nitrocellulose B.

209,9 — 209,9 — 209,9 — 209,9 — 209,7 — 209,9, en moyenne
209,9.

d) Nitrocellulose C.

190,5 — 190,4 — 190,7 — 190,4 — 190,6 — 190,5 — 190,7 —
190,2, en moyenne 190,5.

e) Nitrocellulose D.

194,4 — 194,7 — 194,5 — 194,4, en moyenne 194,5.

f) Nitrocellulose E.

212,9 — 212,7 — 213,2 — 213,0, en moyenne 212,95.

La nitrocellulose A avait donné en moyenne 213,4 par la méthode nitrométrique et 211,6 par la méthode Kjeldahl.

Les résultats fournis par la méthode Devarda, modifiée comme nous venons de l'indiquer, sont très précis. La méthode en elle-même ne comporte pas d'ailleurs d'erreur systématique ; elle est d'une application facile.

Contribution nouvelle à l'étude des alliages d'étain et d'antimoine,

Par M. PONTIÉ.

J'ai publié en 1902 (1) une technique sur l'analyse des alliages d'étain, d'antimoine et de cuivre renfermant de minimes proportions de fer et de plomb.

Cette méthode visait surtout la séparation du cuivre d'avec les oxydes d'étain et d'antimoine, lorsque l'alliage renferme du cuivre en quantité notable.

Depuis cette époque, j'ai apporté au mode opératoire une modification qui permet de doser plus facilement et très exactement l'étain et l'antimoine, que l'alliage renferme ou non du cuivre.

Pour y parvenir, j'ai dû emprunter à MM. Classen, Hollard et Bertiaux leurs procédés électrolytiques de dosage de l'antimoine.

Dans l'analyse de cet alliage, deux cas peuvent se présenter :

1° L'alliage ne renferme pas de cuivre ou n'en contient que des traces ;

2° Il renferme du cuivre en quantité notable.

Dans le premier cas, on opère de la manière suivante :

On fait une première attaque de 0gr. 5 du produit, aussi divisé que possible, avec AzO^3H à 36° B° ; après une ébullition prolongée, on évapore à consistance sirupeuse ; on étend d'eau, et on laisse reposer pendant 12 heures ; on filtre alors les oxydes d'étain et d'antimoine ; on lave à l'eau acidulée ; on sèche et l'on calcine au rouge vif, en ayant soin d'éviter les gaz réducteurs. Les oxydes sont alors pesés et mis de côté.

Sur une deuxième prise d'essai de 0gr. 5 du produit, on effec-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 163.

tue une attaque identique à la première. La solution est évaporée à siccité au bain-marie; le résidu est repris par 1 cc. environ de lessive de soude concentrée et 60 à 75 cc. de monosulfure de sodium ($D = 1,14$ à $1,16$); on laisse digérer au bain de sable sans atteindre l'ébullition, jusqu'à ce que le dépôt blanc ait complètement disparu et cédé la place à un précipité noir de sulfure de plomb et de fer, s'il y a des traces de ces métaux; après refroidissement, on filtre, et on lave le filtre avec une solution étendue de monosulfure de sodium; on ajoute au filtratum 20 cc. d'une solution de cyanure de potassium pur à 20 p. 100, et, après agitation, on électrolyse avec une tension aux électrodes de 4 volts et une intensité de 0,3 ampère, en plaçant le pôle négatif sur la cathode d'un appareil de Hollard, constituée par un cylindre en toile de platine.

Le dépôt d'antimoine est lavé à l'eau froide, puis à l'alcool et enfin séché à 100° et pesé. Après en avoir pris le poids (ce qui n'est pas indispensable), on le dissout dans un verre de Bohême, avec AzO^3H ; on lave le cylindre de platine; on évapore le liquide dans une capsule de porcelaine tarée; on calcine au rouge vif, et le poids d'antimoniate d'antimoine (Sb^2O^3) est retranché du poids total des oxydes précédemment dosés. On a par différence l'oxyde d'étain, qui, multiplié par 0,78, donne l'étain métallique contenu dans 0 gr. 5 de produit analysé. L'antimoniate d'antimoine, multiplié par 0,789, donne l'antimoine déposé sur la cathode et qui correspond à la quantité d'antimoine contenu dans 0 gr. 5 de substance.

Les sulfures de cuivre, de plomb et d'arsenic, s'il y en a, sont traités par AzO^3H et dosés par les méthodes connues.

Dans le deuxième cas (celui où l'alliage renferme du cuivre en quantité notable), afin d'éviter la formation de composés insolubles d'étain et d'antimoine avec le cuivre, la préparation des oxydes est effectuée différemment.

L'attaque a lieu sur 0 gr. 5 de substance avec HCl en excès et une très petite quantité d' AzO^3H destinée à faciliter la dissolution complète; on évapore à 5 cc.; on ajoute 50 cc. d' AzO^3H à 36° Baumé; on fait bouillir jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses; on fait tomber graduellement dans le liquide maintenu en ébullition quelques grammes de chlorate de potasse; on prolonge l'ébullition pendant 20 à 25 minutes au bain de sable; on étend le liquide de son volume d'eau et on laisse déposer pendant 12 heures. Les oxydes d'étain et d'antimoine, exempts de cuivre, sont lavés à l'eau acidulée, et l'on continue comme dans le premier cas.

Application des courbes de miscibilité au dosage des corps dissous. Etude de l'alcool camphré,

Par M. HENRI ROSSET.

M. le Dr Louïse a défini les courbes de miscibilité et préconisé leur emploi pour une nouvelle méthode d'analyse, applicable à l'identification de certains produits, tels que : huiles alimentaires ou pharmaceutiques, essences de térébenthine, graisses animales ou végétales, parfums, etc. Mon cher maître a bien voulu m'autoriser à poursuivre l'étude de sa méthode ; j'ai appliqué les courbes de miscibilité au dosage de certains corps. Mes premiers essais se rapportent au camphre, corps intéressant par ses emplois pharmaceutiques et industriels.

La première partie de ce travail se rapporte au dosage du camphre dissous dans l'alcool à 90° ; dans la deuxième partie, j'ai essayé l'identification complète d'un alcool camphré quelconque, c'est-à-dire la détermination du degré alcoométrique et de la teneur en camphre.

Bien des liquides peuvent donner le mélange double avec l'alcool, soit pur, soit camphré ; après plusieurs essais relatifs à la nature et aux doses du liquide à employer, mon choix s'est porté sur l'essence de térébenthine, qui permet, en proportions convenablement choisies, des points de miscibilité très nets, à des températures pratiquement réalisables (supérieures à 9° et inférieures à 50°).

La détermination des points de miscibilité, et par suite des courbes correspondantes, s'opère en introduisant dans le tube spécial et en suivant la méthode déjà décrite par M. Louïse, un volume d'alcool exactement mesuré et 5 cc. d'essence type. La détermination est très nette, d'une précision remarquable, d'une exécution rapide et simple.

L'alcool camphré à 1 gr. p.100 donne, comparé à un alcool pur du même degré alcoométrique, un abaissement de température de 2° à 2°3, différence bien suffisante pour une évaluation faite avec un thermomètre gradué au dixième. En faisant varier les volumes d'alcool, on obtient un ensemble de points et par suite des courbes de miscibilité relatives à l'alcool à 90° soit pur, soit camphré à 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10 et 11 gr. p.100.

De plus, le mélange alcool et essence est sensible à la variation du degré alcoométrique et m'a permis d'établir les courbes de l'alcool pur à 89, 90 et 91°.

Les alcools camphrés ont été préparés de la manière suivante (1) :

Pour l'alcool à 10 gr. : 10 gr. de camphre pesés au milligr. et dissous dans 90 gr. d'alcool à 90° ;

Pour l'alcool à 9 gr. : 9 gr. de camphre pesés au milligr. et dissous dans 91 gr. d'alcool à 90° ;

Pour l'alcool à 8 gr. : 8 gr. de camphre pesés au milligr. et dissous dans 92 gr. d'alcool à 90°, etc.

Le camphre employé est le produit commercial purifié et séché (la méthode étant sensible à de très petites quantités d'eau). L'alcool est l'alcool éthylique industriel, marquant, à 15°, 90° à l'alcomètre officiel gradué en 1/10.

L'exactitude de la méthode exige l'emploi d'une essence de térébenthine nettement définie, toujours identique à elle-même et qu'on puisse facilement reproduire. Je l'ai préparée de la façon suivante : l'essence de térébenthine rectifiée (garantie par son origine) est, après neutralisation sur CO_3Na_2 , doublement rectifiée au tube Lebel à 3 boules ; on recueille le distillatum de 156-158° et 158-160° ; le produit, dès qu'il est limpide, est desséché complètement sur le chlorure de calcium fondu.

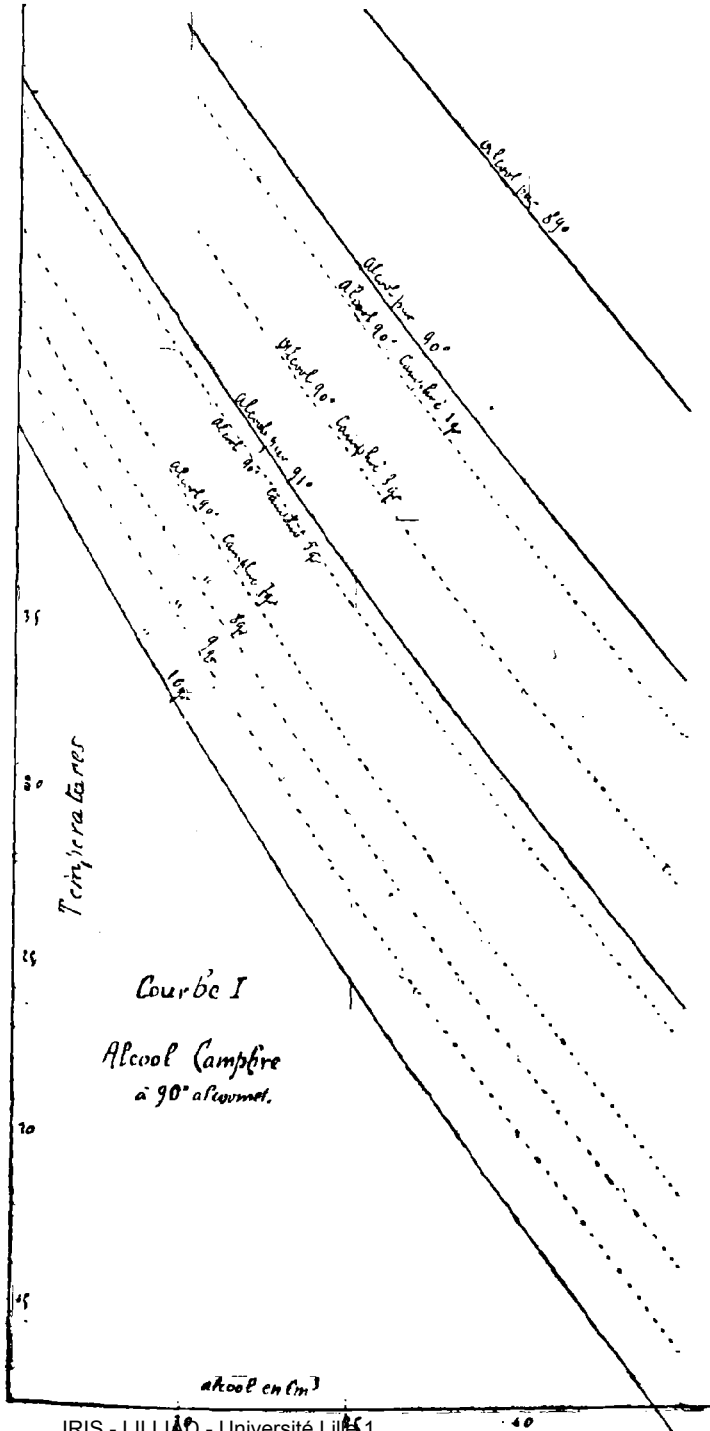
Pour une première opération, les deux fractionnements ont été mélangés sans proportion ; ils constituent l'essence type. Polarimètre à 15° — 62°16'. Pour l'identifier, j'ai eu recours à l'aniline type identifiée elle-même par le pétrole type, comme l'a préconisé le Dr Louise dans son travail sur les essences de térébenthine.

Il est de plus possible d'identifier l'essence avec un ou plusieurs alcools dont on a déterminé le degré par la densité à 15°.

Il est facile de reproduire exactement à nouveau une nouvelle essence identique à la première. Par le procédé décrit plus haut, on obtient deux fractions, l'une de 156-158°, l'autre de 158-160°, dont les points de miscibilité, après séchage, sont soit supérieurs (fraction de 156-158°), soit inférieurs à ceux de l'essence type. Grâce à une équation de mélange appropriée et applicable à l'identification soit par l'aniline, soit par les alcools, il est possible, au moyen de ces deux produits, de réaliser exactement l'essence primitive.

J'ai déterminé les courbes en opérant sur 5 cc. d'essence et les volumes d'alcools suivants (mesurés vers 15° à la pipette de précision Baudin) : 25, 30, 35, 40, 45 cc., les points de miscibilité

(1) Le Codex français indique pour l'alcool camphré 100 gr. de camphre et 900 gr. d'alcool à 90°.



n'étant réellement nets que pour les volumes compris entre ces limites.

Pour un essai, on peut se contenter d'une seule prise d'essence et ajouter, après chaque détermination, 5 cc. nouveaux d'alcool, en ayant soin, pour éviter des pertes, de refroidir le tube à une température à laquelle la vaporisation du liquide est insignifiante.

Les résultats de mes déterminations sont résumés dans les courbes correspondantes ci-contre (Courbe I).

J'étais donc en possession d'une méthode très sensible non seulement à la variation de la teneur en camphre, mais aussi à celle du degré alcoométrique et manquant par suite d'intérêt pratique (il est en effet impossible d'exiger qu'un alcool marquant exactement 90° conserve ce titre, et des variations même faibles dans la teneur en alcool peuvent donner lieu à des erreurs sur la proportion de camphre). J'ai essayé de perfectionner cette méthode et d'arriver à déterminer aussi bien le degré alcoométrique que la teneur en camphre. Pour résoudre ce problème à deux inconnues, j'ai cherché deux équations, qui consistent dans l'emploi de deux courbes de miscibilité réalisées, l'une par le mélange alcool et essence de térébenthine (très sensible à la proportion de camphre), l'autre par le mélange alcool et nitrobenzène (très sensible au degré alcoométrique).

J'ai dû recourir, de même que pour l'essence de térébenthine, à un nitrobenzène type, facilement identifiable, soit par le pétrole ou des alcools à titres déterminés, et pour la reproduction duquel l'équation de mélange déjà citée est applicable.

Pour l'établissement des courbes de miscibilité, j'ai déterminé les degrés alcoométriques des alcools employés par leurs densités à 15°, prises par la méthode ordinaire du flacon, et par la table de correspondance du degré alcool publiée au *Journal officiel* du 30 décembre 1884 (La détermination par l'alcoomètre, même avec correction, n'étant pas suffisamment précise pour les courbes de miscibilité).

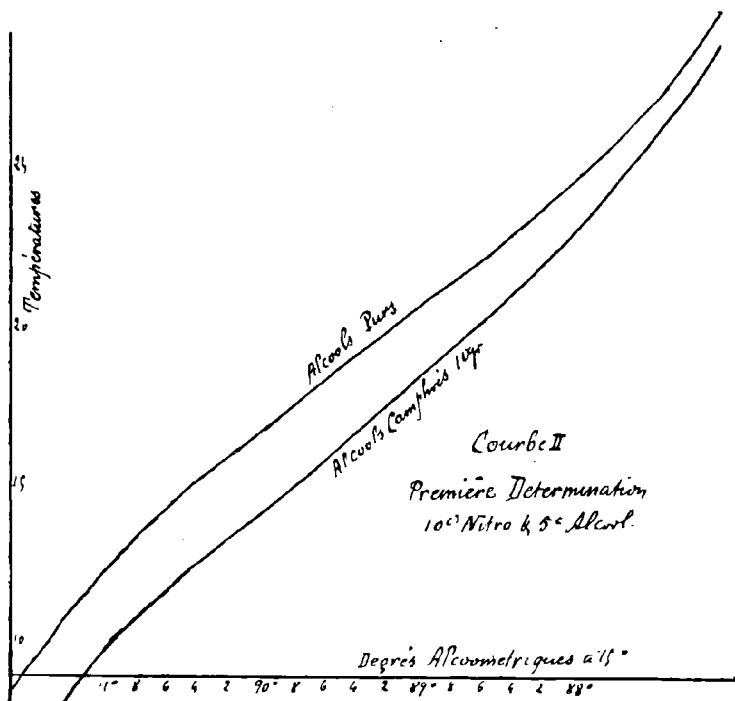
Connaissant le degré alcoométrique d'un alcool pur, j'ai déterminé ses températures de miscibilité

- 1° par 5 cc. d'essence de térébenthine type et 20 cc. de cet alcool,
- 2° par 10 cc. de nitrobenzène type et 5 cc. d'alcool.

Les alcools camphrés à 10, 9, 8 gr. etc. correspondants étaient aussitôt faits et les courbes de miscibilité établies; celles par l'essence pour tous les alcools différemment camphrés, celles par le nitrobenzène seulement pour les alcools purs et camphrés à 10 gr.

Les deux systèmes de courbes ainsi obtenus ne s'adressent, en raison des limites de température, qu'à des alcools de 91 à 87° ; pour des alcools inférieurs à ce dernier titre, il serait possible d'appliquer encore la méthode en changeant seulement les proportions du mélange alcool-essence.

Les différentes déterminations sont résumées dans les courbes ci-contre (courbes II et III).

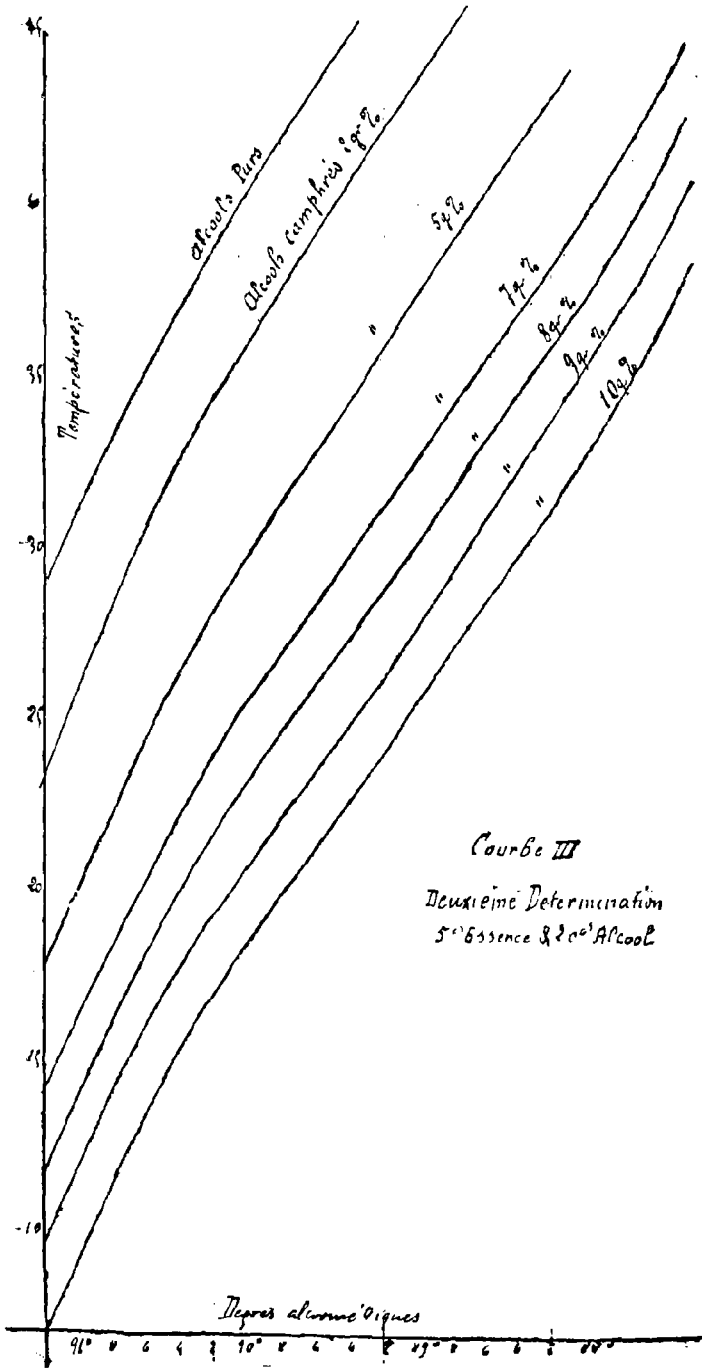


Mode d'emploi des courbes. — Pour un alcool camphré quelconque, les températures de miscibilité sont déterminées : 1° par la méthode au nitrobenzène ; 2° par la méthode à l'essence, reportées aux courbes respectives, et la comparaison des alcools camphrés ou purs compris dans les températures trouvées permet l'identification.

Soit, par exemple, un alcool camphré donnant au nitrobenzène 16°7 et à l'essence 25°3 comme températures de miscibilité.

Pour la courbe nitrobenzène, l'abscisse 16°7 coupe la courbe des alcools purs et celle des alcools camphrés à 10 gr. ; 16°7 est le point de miscibilité nitrobenzène-alcool des produits suivants.

89°95 pur, 89°3 à 10gr. de camphre et les alcools intermé-



J'estime donc qu'il est possible d'identifier complètement un alcool camphré par la méthode des courbes de miscibilité. Je n'ai certes pas la prétention de vouloir détrôner les méthodes employées actuellement, malgré la rapidité d'exécution et la précision des points de miscibilité ; j'ose espérer pourtant que les recherches exposées ici pourront présenter quelque intérêt.

Dans des communications ultérieures, j'exposerai de nouveaux résultats concernant le dosage et l'identification d'autres produits (absinthes, hydrocarbures, alcoolats, etc.).

Méthode de dosage rapide du manganèse en présence du fer,

Par M. M.-EMM. POZZI ESCOT.

Les méthodes de dosage du manganèse en présence du fer sont nombreuses, et cependant il n'en est aucune qui satisfasse pleinement aux desiderata des laboratoires industriels au point de vue de la rapidité et de la précision. Les méthodes de séparation gravimétriques sont tout à fait insuffisantes. Dans les établissements métallurgiques où l'on a de fréquents dosages de manganèse à faire en présence du fer, on utilise généralement soit le procédé à l'oxyde de zinc et au permanganate, soit le procédé Schneider au tétr oxyde de bismuth ; or aucun de ces deux procédés ne répond complètement aux besoins de l'industrie.

Ayant eu de très nombreux dosages de manganèse à effectuer en présence de très grandes quantités de fer, nous avons appliqué avec succès une méthode qui met en œuvre des réactions bien connues et qui est en même temps rapide et très exacte.

Le manganèse est précipité avec le fer sous forme d'hydrate, qu'on peroxyde, puis on fait réagir le mélange d'hydrates sur HCl concentré ; l'hydrate de fer se dissout purement et simplement ; l'hydrate manganique dégage, en se dissolvant, une quantité de chlore plus ou moins considérable, suivant la proportion de manganèse en présence ; du dosage du chlore on déduit le manganèse.

Plusieurs méthodes peuvent être suivies pour déterminer le chlore ; à la chlorométrie directe, nous préférons l'iodométrie, méthode indirecte, dont la sensibilité est double, attendu que, dans la méthode chlorométrique usitée pour l'estimation des manganèses naturels, un des atomes de chlore de la molécule, transformé en chlorure, est inactivé.

Pour faciliter les opérations et éviter les fuites possibles ou l'oxydation du chlore, nous utilisons le petit appareil représenté

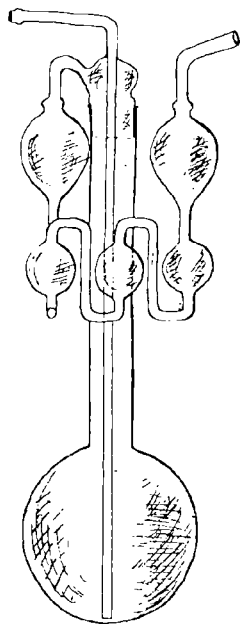
par la figure ci-dessous, appareil assez analogue à celui de Baubigny et l'havanne utilisé couramment dans les laboratoires de chimie organique. Il se compose d'un petit ballon en verre de Bohême de 200 à 250 cc., à long col fermé par un bouchon rodé à l'émeri, qui porte le système de tubes absorbants composé de cinq boules et un tube capillaire, plongeant au fond du ballon.

Mode opératoire. — La solution qui renferme le manganèse et le fer est précipitée à l'ébullition par un excès de soude caustique et environ 1 gr. de persulfate; on lave par décantation; finalement on reçoit les hydrates sur un petit filtre à plis, et l'on achève le lavage jusqu'à ce que le filtratum soit bien neutre.

On introduit le filtre et son précipité, humide, dans le ballon de verre de Bohême ci-dessus mentionné; on ajoute 20 cc. d'HCl concentré pur, et l'on ferme le ballon à l'aide du système à boules dans lequel on a introduit une solution d'iodure de potassium exempt d'iodate, renfermant 3 gr. d'iodure et 5 gr. d'acétate de sodium et tenant en suspension 4 ou 5 gr. d'oxyde de zinc; on porte le ballon à l'ébullition en même temps qu'on fait passer un courant lent de gaz carbonique, qui facilite l'élimination du chlore.

S'il y avait du manganèse dans le produit traité, il a été transformé en hydrate de bioxyde par le traitement alcalin au persulfate; le bioxyde décompose alors HCl et met le chlore en liberté. Il est facile de voir qu'un atome de manganèse correspond à deux atomes d'iode; en dosant l'iode avec une solution N/10 d'hyposulfite de soude, chaque division de la burette correspond à 0gr.000275 de manganèse. Si les solutions titrées sont plus diluées, on augmente encore la sensibilité de la méthode, avec laquelle le dixième de milligramme est facilement appréciable.

La mise en application de cette méthode est singulièrement facilitée par le petit dispositif que nous employons, qui permet des dosages en série très rapides; les résultats sont toujours très exacts si l'on ne prolonge pas outre mesure l'opération. Avec HCl concentré et une petite quantité de manganèse, il suffit, en général, de 2 à 3 minutes d'ébullition pour chasser tout le chlore.



Le fer et les métaux ne donnant pas de bioxyde n'exercent aucune influence sur le dosage.

Dans le cas où l'on prolongerait l'ébullition, une certaine proportion d'HCl gazeux viendrait se dissoudre dans la solution d'iodure et mettrait finalement de l'iode en liberté ; aussi recommandons-nous de ne pas faire durer l'opération plus de 2 à 3 minutes et d'ajouter de l'acétate de sodium, ainsi que de l'oxyde de zinc, à la solution d'iodure ; une opération faite à blanc dans ces conditions permet de s'assurer de la parfaite régularité de l'opération.

Sur l'examen des colorants composés,

Par M. M. FRENKEL.

Le mode opératoire actuel consiste à prendre deux feuilles de papier à filtrer, à les imbiber par un jet de pissette, l'une d'eau distillée, l'autre d'alcool, à suspendre ces feuilles verticalement et à projeter par insufflation sur chacune d'elles une petite quantité de la matière colorante en poudre. Si le colorant est unique, la teinte est uniforme ; s'il est composé, chaque colorant apparaît avec sa couleur propre et suivant qu'il est soluble ou insoluble dans l'alcool et dans l'eau.

Je propose la modification suivante :

Prendre un carré de papier à filtre de 5 centim. carrés environ, le saupoudrer avec très peu de colorant et laisser tomber sur le papier, tenu *horizontalement*, une *petite* goutte d'eau distillée, et à côté une goutte d'alcool. En s'étendant sur le papier, les gouttes produisent des taches assez régulières, dans lesquelles on distingue d'une manière très démonstrative les colorants qui constituent le mélange. Au verso de la tache produite par l'alcool, lorsque le papier a été séché, on aperçoit la coloration nette du ou des composants solubles, tandis que le recto retient les grains insolubles.

Cette modification économise du temps, du papier à filtre et de l'alcool, tout en présentant une grande netteté du phénomène de séparation du mélange colorant, séparation résultant de la capillarité de la goutte du liquide.

Indicateur végétal pour volumétrie,

Par M.-EMM. POZZI-ESCOT.

Le règne végétal a déjà doté les laboratoires d'un nombre infini d'indicateurs de valeur très inégale ; c'est un fait bien connu et très général, que presque toutes les matières colorantes végéta-

tes sont sensibles, à des degrés divers, aux acides et aux alcalis.

A titre simplement documentaire, je tiens à signaler une nouvelle matière colorante végétale, d'une très grande puissance colorante et en même temps très sensible aux alcalis faibles.

On trouve aujourd'hui facilement en floriculture des pensées noires; celles-ci renferment une matière colorante bleue, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il suffit d'une fleur de pensée, légèrement froissée, pour colorer en bleu ciel un grand verre d'eau.

Cette solution passe au rouge en présence des acides forts (HCl); elle reste bleu-violet avec les acides faibles (acétique, formique, etc.), et elle vire au vert d'eau en présence des alcalis, même des plus faibles; elle est très sensible particulièrement pour l'ammoniaque.

Il est facile de préparer l'indicateur en faisant macérer les fleurs de pensée dans l'alcool.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique de l'ammoniaque. — M. P. THOMAS (*Bull. de la Soc. chim. de France*, 1912, p. 796). — Lorsqu'on ajoute à une solution, même très diluée, d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal, un excès d'une solution de phénol et une petite quantité d'un hypochlorite alcalin, il se produit une coloration bleue. Cette réaction a été signalée en 1859 par Berthelot. L'auteur, en étudiant cette réaction, a constaté que sa sensibilité était égale à celle du réactif de Nessler et que sa spécificité était plus grande. La réaction a l'avantage de se produire dans un milieu très légèrement alcalin; elle est très sensible avec l'ammoniaque et quelques autres corps assez rares, tels que la monométhylamine et le glycolle.

Dosage colorimétrique. — Dans une série de tubes à essais de même diamètre, on verse des quantités décroissantes d'une solution d' AzH^+Cl^- à 1/10000, soit 5cc., 2cc.5, 0cc.4; on amène le volume à 5cc. avec de l'eau; on ajoute 1cc. de solution de phénol à 4p.100, puis 1cc. d'extrait commercial d'eau de Javel, préalablement étendu au dixième. On mélange et l'on voit se développer peu à peu la coloration bleue, qui est encore sensible dans le dernier tube contenant 1/500.000 d' AzH^+Cl^- .

On opère de même avec le liquide à analyser, et l'on compare la teinte obtenue à celle des types. On peut aussi employer le colorimètre.

L'auteur a utilisé cette réaction au dosage de l'ammoniaque dans les eaux, mais il n'a pas pu l'employer à l'analyse des liquides de l'organisme.

Présence du bore chez les animaux. — MM. GABRIEL BERTRAND et AGULHON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 16 juillet 1912). — M. Agulhon a constaté la présence du bore dans les cendres de tous les végétaux. En est-il de même en ce qui concerne les espèces animales? MM. Jay et Dupasquier ont cherché le bore dans un os et dans la chair musculaire du bœuf sans en trouver; ils ont constaté que l'urine de l'homme, des ruminants et du cheval renferme plusieurs milligr. de bore par litre, et l'un d'eux, M. Jay, a cru pouvoir écrire que le bore, « introduit à petites doses dans l'estomac des animaux, comme « cela se produit quotidiennement, n'est en aucune façon assimilé et est rejeté avec les déjections ».

MM. Bertrand et Medigreceanu ont déjà établi (1) que le manganèse existe d'une manière aussi constante dans l'organisme des animaux que dans celui des végétaux, mais en proportions beaucoup plus petites; MM. Bertrand et Agulhon ont pensé qu'il pouvait en être de même pour le bore.

Afin de trancher cette question, ils ont utilisé une méthode très sensible, qu'ils ont imaginée et grâce à laquelle il est possible de reconnaître très nettement un demi millième de milligr. et même $1/50.000$ de milligr. de bore. Leurs expériences ont porté sur le cobaye, le lapin, le mouton, le bœuf et le cheval.

Les organes ou tissus qu'ils ont analysés ont été recueillis et desséchés avec les précautions désirables; ils ont été brûlés soit par portions dans une bombe en platine à l'aide d'oxygène électrolytique, soit au four à moufle, à la température la plus basse possible; le résidu de la combustion a été transvasé dans un ballon, puis éthérifié par l'alcool méthylique; l'éther a été distillé et saponifié par la soude; enfin, la solution sodique a été essayée avec le curcuma, et, lorsqu'il y avait lieu, c'est-à-dire lorsqu'il y avait assez de métalloïde, transformée en fluorure de bore et examinée au spectroscopie.

Dans le tableau suivant, MM. Bertrand et Agulhon expriment l'intensité relative de la coloration du curcuma par la longueur, en millimètres, de la partie de la bande colorée en rouge au bout de 18 et de 48 heures, la solution sodique ayant été ramenée, dans tous les cas, au volume final de 1 cc.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 343 et 344.

Substances analysées sèches	Poids	Mode de destruction	Longueur de la bande colorée		Réaction spectrale
			18 h.	48 h.	
Cobaye. Nouveau-né.	40 gr	5 moufle	3 mm.	5 mm.	
Lapin, peau	10 —	—	0	0	
— —	10 —	—	0	0	
— poils	10 —	—	5	8	
— muscles.	10 —	—	2,5	4	
— —	20 —	—	3	»	nette.
— foie.	10 —	—	1	»	
— —	10 —	bombe	2	4	
— tube digestif	10 —	moufle	0	0	
— os	10 —	—	2	3	
— sang	7,5	—	0	0	
— poumon	6 —	—	0	0	
Mouton, cerveau	10 —	—	0	0	
— langue	10 —	—	0	0	
Bœuf, cornes	5 —	bombe	3	»	très nette sur 20 gr.
— —	10 —	—	5	»	
— langue	10 —	moufle	0	1	
— —	24 —	—	0	1	
— foie.	10 —	—	0	0	
— bile	10 —	—	2	»	
— poumon.	10 —	—	0	0	
— cœur	10 —	—	0	0	
Cheval, langue	10 —	—	0	1	
— poils	10 —	—	3	5	très nette sur 30 gr.
— sang	10 —	—	0	0	
— —	10 —	bombe	0	0	
— —	40 —	moufle	0	1	

De ces chiffres il résulte que le bore se trouve dans l'organisme des cinq animaux examinés ; on le met facilement en évidence dans les poils, les cornes et les os, ainsi que dans le foie et dans les muscles ; mais sa proportion est très faible.

Essai de la farine de moutarde. — M. BOUTRON (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1912). — Lorsqu'on dose l'allylsénevol dans la farine de moutarde, les résultats obtenus ne sont pas toujours concordants ; M. Boutron a recherché la cause de ces divergences.

Dans ses expériences, M. Boutron a pris de 5 à 10 gr. de farine de moutarde, qu'il a introduite dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc. avec 100 cc. d'eau ; pendant la première heure, la fiole, bien bouchée, était agitée, puis on la laissait reposer jusqu'au lendemain ; à ce moment, après addition d'huile d'olive et d'alcool, l'essence était distillée en réunissant la fiole, à l'aide d'un bouchon de liège, avec un tube de verre passant dans un réfrigérant de Liébig également en verre, fermé par deux bouchons de caoutchouc à deux trous ; le tube de verre plongeait dans un ballon jaugé de 100 cc. à long col. La distillation avait lieu au bain de glycérine, dont on pouvait suivre la température et dans laquelle

la fiole d'Erlenmeyer était immergée jusqu'au bouchon. Le ballon recevant le distillatum contenait 10 cc. d'ammoniaque et 10 à 20 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent. La distillation était poussée jusqu'à compléter les 100 cc. Après bouchage hermétique du ballon, les liquides, mélangés, étaient abandonnés au repos pendant 24 heures, puis le nitrate d'argent en excès était titré par la méthode de Charpentier-Volhard.

Le dosage par pesée du sulfure d'argent a donné des résultats identiques lorsqu'on avait pris la précaution de chauffer au bain-marie pour rassembler le précipité, de recueillir ce précipité sur un filtre taré, de le laver à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther. Pour avoir le tant pour 100, on multipliait le poids obtenu par 7.98, si la prise d'essai était de 5 gr.

M. Vuillemin propose de se servir du facteur 8.602; cette différence provient de ce que les auteurs admettent que l'essence de moutarde contient 30 p.100 de soufre, tandis que l'allylsénevol en renferme 32.323 p.100. Il est plus rationnel de calculer le résultat en allylsénevol, qui est un corps bien défini, plutôt qu'en essence de moutarde, dont la composition est très variable.

M. Boutron a constaté, au cours de ses recherches, les faits suivants :

1° La distillation s'opère aussi bien sans huile qu'avec huile ; la mousse qui se produit ne gêne pas si l'on opère dans un vase assez grand (250 cc.) et si l'on chauffe lentement ; la température du bain de glycérine doit être de 110 à 115°, de manière que la distillation dure environ 1/2 heure ;

2° La distillation se fait très bien sans alcool ; toutefois une petite quantité de ce liquide facilite l'entraînement de l'essence, qui a lieu, dans ces conditions, entre 90 et 120°, tandis que, sans alcool, il ne se produit qu'entre 120 et 150°.

On obtient de bons résultats si l'on entraîne l'essence par un courant de vapeur d'eau ; mais on est ainsi exposé à des erreurs, si le courant de vapeur est trop abondant ou trop rapide.

3° Le distillatum recueilli est aussi chargé en essence sulfurée lorsque le tube à dégagement débouche dans le ballon à la surface du liquide que lorsqu'il plonge dans ce liquide ; on peut également mettre indifféremment le nitrate d'argent en même temps que l'ammoniaque ou à la fin ; M. Boutron préfère mesurer dès le début le nitrate d'argent et l'ammoniaque et distiller en maintenant le tube près de la surface du liquide ;

4° La distillation commence généralement (en présence de l'alcool) vers 90° ; elle se termine au bout de 30 minutes vers 120° ; avec un léger excès d'alcool (25 à 30 cc.), la température de la distillation ne dépasse pas 115° et dure 45 à 50 minutes. Il est souvent utile de donner un léger coup de feu à la fin de l'opération pour recueillir les 100 cc. ; les dernières portions qui distil-

lent sont, à vrai dire, sans action sur le nitrate d'argent, mais elles servent à laver le tube.

En tous cas, il est prudent de laver le tube avec le sulfure de carbone, puis avec l'éther après chaque opération, afin d'enlever la petite quantité de produit sulfuré resté dans le tube ;

5° Il n'est pas utile de mettre dans le ballon 20 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent ; 10 cc. de cette solution suffisent même pour titrer 5 gr. de farine de moutarde contenant 0.99 p.100 d'allylsénevol.

On arrive à un résultat plus exact en opérant sur 10 gr. de farine de moutarde au lieu de 5 gr., mais alors, on est obligé de prendre 20 cc. de solution de nitrate d'argent ; dans ce cas, on est conduit à distiller 10 cc. de moins, c'est-à-dire à pousser moins loin la distillation, ce qui est un inconvénient ;

6° Lorsque la distillation a lieu 12 ou 24 heures après le début de la macération, la quantité de nitrate d'argent transformée en sulfure est toujours supérieure à celle qui était transformée lorsque la distillation n'avait lieu qu'après 3 ou 4 jours.

On ignore la cause de ce phénomène, mais le fait est certain, et l'on doit éviter une macération trop longtemps prolongée, qui déterminerait une diminution du rendement en essence sulfurée ;

7° M. Schlicht a recommandé de faire macérer la farine de moutarde dans l'eau additionnée de 2 p.100 d'acide tartrique. M. Boutron a constaté que cette addition a pour effet de donner des résultats plus élevés ;

8° Enfin, M. Boutron a remarqué que la farine de moutarde, en vieillissant, perd une partie de son essence, même lorsqu'elle est renfermée dans des flacons bien bouchés ; cette déperdition tient à ce que la farine de moutarde contient un peu d'eau (6 p.100 environ) et que cette eau permet à la myrosine d'agir lentement ; cette observation prouve qu'il est nécessaire d'avoir de la farine bien sèche et de la conserver au sec ; une tolérance d'humidité pourrait être fixée à 2 p.100.

En définitive, M. Boutron désirerait que l'essai de la farine de moutarde inscrit au Codex comportât un dosage de l'humidité. Pour le dosage de l'allylsénevol, il propose d'opérer sur 10 gr. de farine de moutarde, d'ajouter 2 p.100 d'acide tartrique dans le liquide de macération et de maintenir à 110-115° la température du bain de glycérine servant à la distillation, de manière que celle-ci dure environ une demi-heure.

Dosage de l'allylsénevol dans la moutarde. — M. PENAU (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 31 juillet 1912). — Ayant eu à procéder à une analyse de moutarde, M. Péneau a été amené à apporter quelques modifications à la méthode indiquée par le Codex. Voici le procédé qu'il a employé : il prend dans un ballon 5 gr. de

moutarde, qu'il additionne de 100 cc. d'eau ; après un contact de 6 heures, il ajoute 20 cc. d'alcool ; il agite et ajoute 20 cc. d'huile d'œillette ; il adapte au ballon un tube de dégagement ; il distille lentement au bain de glycérine et recueille 90 cc. de distillatum dans une fiole d'Erlenmeyer contenant 10 gr. d'ammoniaque à 50p.100. Il est indispensable que le tube de dégagement plonge dans l'ammoniaque pendant toute la durée de l'opération. Il ajoute 20 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent : il bouche et laisse reposer dans l'obscurité pendant 24 heures ; il filtre sur un entonnoir de Joule et il lave à l'eau distillée ; il ajoute au filtratum AzO^3H goutte à goutte jusqu'à réaction nettement acide ; il précipite l'excès d'argent par 1 cc. d'HCl au dixième ; après un repos de 24 heures (qu'on peut remplacer par un chauffage pendant 2 heures), on filtre sur un double filtre équilibré ; on sèche et l'on pèse.

En opérant ainsi, M. Péneau remplace le dosage volumétrique indiqué par le Codex par un dosage pondéral qui est plus exact. Quant au titrate direct de l'allylsénevol à l'état de sulfure d'argent, il est franchement défectueux ; on trouve, en effet, pour une même moutarde, des chiffres très différents. On ne peut expliquer ces écarts que par la variabilité de la composition du sulfure d'argent formé.

Le titrage par reste de l'argent à l'état de chlorure d'argent, par pesée de ce dernier sel, donne des chiffres sensiblement constants, l'erreur possible ne dépassant pas 3p.100, tandis que, par le dosage à l'état de sulfure d'argent, elle peut atteindre 16p.100.

Le procédé gravimétrique consistant à peser l'excès d'argent n'a que l'inconvénient d'être long. Il y aurait donc intérêt, dans les recherches courantes, à substituer à la méthode pondérale un titrage volumétrique plus rapide ; M. Péneau s'est livré dans ce but à diverses recherches qui ont porté sur cinq farines de moutarde différentes, et il a pris, pour point de comparaison des résultats obtenus par lui, les chiffres fournis par la méthode gravimétrique au chlorure d'argent.

Il a alors constaté que le dosage direct au cyanure de potassium est suffisamment exact ; quant au procédé pondéral au sulfure d'argent et au dosage volumétrique par le sulfocyanure d'ammonium, ils doivent être rejetés.

Recherche microchimique de la cocaïne. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de septembre 1912). — Si l'on mélange une solution d'un sel de cocaïne, de chlorhydrate, par exemple, avec une solution à 5p.100 de perchlorate de sodium, il se forme un précipité blanc de cocaïne, qui devient rapidement cristallin ; les cristaux formés sont isomorphes du permanganate de cocaïne ; on observe alors un lacis d'aiguilles très fines, incurvées ou fléchies, si elles sont en grand

nombre et si elles subissent la pression des aiguilles voisines. Si la solution de cocaïne est très diluée (0,5 p. 100), les aiguilles sont plus larges, quadratiques, et se transforment même en lamelles.

Si la cocaïne est à l'état d'alcoïde, on la dissout dans une solution diluée d'HCl avant d'ajouter le perchlorate de sodium.

On peut utiliser cette réaction pour la recherche microchimique de la cocaïne ; on place sur la lamelle porte-objet du microscope une goutte de solution cocaïnique, prise avec une fine baguette de verre, et l'on a soin que cette goutte n'occupe pas un cercle de plus de 3 millim. de diamètre ; on plonge dans une solution de perchlorate de sodium à 5 p. 100 l'extrémité effilée d'un agitateur, bien dégraissée et essuyée, et l'on porte cette partie effilée au centre de la goutte cocaïnique ; on agit en décrivant une circonférence plus petite que celle formée par la limite de cette goutte ; après avoir décrit ainsi une quinzaine de tours, on enlève l'agitateur, et l'on examine au microscope, au bout de 20 à 30 secondes, sans couvrir d'une lamelle la préparation, et cela à un faible grossissement. Avec les solutions à 2 p. 100, on observe de nombreux amas cristallins, tels que ceux décrits plus haut ; ces masses cristallines paraissent légèrement brunâtres au microscope.

Avec les solutions à 1 p. 100, la cristallisation se produit plus lentement, et les cristaux groupés sont moins abondants.

Avec les solutions à 0,5 p. 100, il se forme des aiguilles isolées telles que celles ci-dessus mentionnées.

Si l'on a des solutions plus faibles, on peut les exposer à une douce chaleur, au-dessus d'une lampe, de manière à réduire leur volume.

Essai rapide et simple d'un étain. Dosage du plomb. — M. L. VANNIER (*Annales des falsifications*). — Il est dit dans l'arrêté ministériel du 28 juin 1912 (Art. 4) :

Les étains destinés à l'étamage ou à la soudure devront contenir au moins 97 p. 100 d'étain. Ils ne devront pas renfermer plus de 0 gr. 50 p. 100 de plomb.

Dans tout échantillon analysé, il est rare que le produit contienne une proportion de métal pur supérieure à 99,5 p. 100, c'est-à-dire qu'il faudra généralement doser le plomb.

La méthode officielle dit de transformer celui-ci à l'état de sulfate, et, après diverses manipulations, de peser le sulfate de plomb obtenu.

Si la quantité de plomb est voisine de 0 gr. 50 p. 100, c'est-à-dire de 0 gr. 005 pour 1 gr. (la prise d'échantillon étant généralement de 1 gr.), on conçoit combien les manipulations doivent être minutieuses pour obtenir un résultat exact.

La méthode très simple et rapide que nous proposons donne de très bons résultats.

Elle est basée sur les observations suivantes :

A froid, un sel de plomb en solution neutre ou légèrement acidifiée par AzO^3H donne, avec l'iodure de potassium, un précipité en paillettes jaunes d'iodure de plomb.

La réaction n'est pas sensible, l'iodure de plomb étant légèrement soluble dans l'eau.

Un grand excès d'iodure de potassium dissout l'iodure de plomb formé; la solubilité de l'iodure de plomb varie avec la température.

Dès lors, il suffit de déterminer, dans une liqueur donnée contenant un excès d'iodure de potassium connu, d'une température donnée, le maximum de solubilité de l'iodure de plomb; un léger excès de plomb dans la liqueur produira le précipité caractéristique.

Voici comment il convient d'opérer :

Réactif. — Iodure de potassium . . .	4 gr.
Eau distillée.	10 cc.
Température (18-20°).	

1^o *Essai d'un bain d'étamage.* — On pèse exactement 1 gr. de l'étain à examiner, et l'on y dose l'étain suivant la méthode ordinaire à l'état d'acide métastannique.

Les eaux de filtrage et de lavage sont amenées au volume de 200 cc.

A 20 cc. de liqueur obtenue (correspondant à 0 gr 10 d'étain analysé) on ajoute 1 cc. de solution d'iodure de potassium; on agite fortement, et l'on examine après 5 minutes; il ne doit se produire aucun *précipité*. Si l'étain contient des traces de fer ou de cuivre, la liqueur aura une teinte plus ou moins jaune. Si l'étain contient seulement 0,60 p. 100 de plomb, le précipité se formera après 3 à 4 minutes et sera très net; à partir de 0,80 p. 100 le précipité est immédiat et abondant.

Si l'on examine après 24 heures, en abandonnant à 18-20°, la liqueur contenant le maximum de plomb toléré sera plus colorée, mais *limpide*; à partir de 0,60 p. 100 de plomb, le précipité sera rassemblé au fond du tube;

2^o *Essai d'une soudure.* — Dans ce cas, où il est souvent difficile de faire un échantillon de 1 gr., on dosera seulement le plomb. Rappelons qu'il est de beaucoup préférable de recueillir l'étain par fusion que par grattage.

On prélève 0 gr. 10 d'étain, qu'on attaque avec 1 cc. d' AzO^3H ; après réaction, on évapore à siccité; on reprend par l'eau; on filtre et l'on amène au volume de 20 cc.; on ajoute 1 cc. d'iodure de potassium et on laisse en contact pendant 5 minutes.

Il ne doit se produire aucun précipité.

On pourra toujours avantageusement comparer avec une solution type de plomb faite avec :

Acétate neutre de plomb.	0 gr. 483
Acide azotique	10 cc.
Eau distillée.	1.000 cc.

1 cc. de solution = 0 milligr.1 de plomb.

Dans le cas où le précipité d'iodure de plomb serait abondant, on peut, par des dilutions convenables, arriver à doser la proportion de plomb contenue avec une différence ne dépassant pas 0.10 p. 100.

Nouvelles réactions de l'acide salicylique. — M. E. BARRAL (*Bull. de la Soc. chim. de France*, 1912, p. 417). — La réaction du perchlorure de fer est très sensible, mais elle n'est pas toujours caractéristique, d'autres substances que l'acide salicylique pouvant la produire.

L'auteur indique les quatre réactions suivantes :

I. Dans un tube à essais, mettre 2 gouttes de la solution à essayer ; ajouter environ 2 cc. de SO^4H^2 concentré, agiter, refroidir, faire tomber directement sur l'acide, goutte à goutte et en agitant après chaque goutte, de l'azotite de sodium à 10p.100 ; on voit apparaître successivement les teintes jaune, orangé, orangé-rougeâtre, rouge-sang avec dichroïsme verdâtre, enfin rouge-groseille. Le spectre du liquide rouge-groseille est à peu près identique à celui de l'hémoglobine réduite.

La sensibilité de cette réaction varie suivant les cas et la façon d'opérer.

II. Dans un tube à essais, on verse 2 à 3 cc. d'une solution d'acide salicylique à 1p.1000 ; on ajoute gros comme un pois de persulfate d'ammonium. En chauffant à l'ébullition, le liquide devient peu à peu jaune, puis brun, et se trouble ensuite en donnant un précipité brun-noir. Par refroidissement, le précipité se sépare du liquide incolore ou jaunâtre. Si l'on continue l'ébullition assez longtemps, en ajoutant de temps en temps du persulfate, le liquide finit par se décolorer ; l'oxygène qui se dégage est fortement ozonisé.

Cette réaction est assez sensible, mais quelques substances autres que l'acide salicylique peuvent donner une coloration analogue.

III. On met sur un verre de montre 1 goutte d'une solution diluée d'acide salicylique et 1 goutte de réactif de Mandelin ; en réunissant les deux liquides, on voit se former des stries bleues, prenant rapidement une teinte vert-olive très stable. Cette réaction est obtenue aussi avec l'aspirine, le salicylate de méthyle, le salophène, le salol, etc.

IV. En ajoutant du réactif de Schlagdenhaufen à une solution d'un salicylate, il se produit peu à peu, à froid, une coloration jaune.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage rapide et exact du tungstène dans le ferrotungstène. — M. R. FIEBER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 774, d'après *Chem. Zeit.*, t. XXXVI, p. 334). — 0 gr.5 d'alliage, réduit en poudre extrêmement fine, sont traités dans un becher de 250 cc. par 10 à 15 cc. de brome à une douce chaleur ; l'oxydation s'effectue tranquillement ; on ajoute 30 cc. d'HCl concentré, et, s'il reste une portion d'alliage insoluble, on ajoute encore 5 à 10 cc. de brome. L'excès de brome est chassé en chauffant sur une plaque d'amianté ; on ajoute 1 à 2 cc. d' AzO^3H concentré et 1 à 2 gouttes d'acide fluorhydrique. Ce dernier a beaucoup moins pour but de déplacer le silicium que renferme toujours le ferrotungstène que d'empêcher la fixation de l'acide tungstique précipité sur les parois du récipient. On évapore aussi complètement que possible ; on reprend par 40 cc. d'HCl au $1/3$; on fait bouillir et l'on filtre lorsque le précipité s'est déposé ; celui-ci, recueilli sur un double filtre, est lavé alternativement à l'eau chaude et avec HCl dilué, puis humecté de nitrate d'ammonium ; on le calcine d'abord sur une petite flamme, puis au rouge, et on le pèse. L'acide tungstique ainsi obtenu est débarrassé de la silice entraînée en chauffant avec l'acide fluorhydrique et SO^2H^2 . La méthode est rapide et donne des résultats très exacts ; elle peut être appliquée aux alliages à haute teneur en tungstène, si l'on a soin de pulvériser assez finement la prise d'essai.

E. S.

Dosage des acides tungstique et silicique. — M. H. HERMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 736). — Les essais de l'auteur paraissent encore incomplets ; on peut toutefois en déduire qu'on peut amener la silice, dissoute à l'état colloïdal, à former avec l'acide tungstique un corps complexe $SiO^2, 12WO^3$, ce qui peut constituer un procédé de séparation et de dosage de la silice dépassant en précision les procédés connus, principalement pour de petites quantités. Il faut, pour obtenir cette séparation, observer une acidité déterminée et n'avoir qu'un faible excès d'acide tungstique dans la solution. Les acides forts ne doivent pas exister en quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour faire passer l'orthotungstate à l'état de paratungstate. Les acides acétique et formique peuvent être employés en excès.

La formation de l'acide silicotungstique est à peu près totalement entravée par un grand excès d'acides forts minéraux. Toutefois, une fois formé, le corps complexe n'est détruit ni par l'évaporation avec AzO^3H répétée plusieurs fois, ni par un chauffage à

130°. Ce fait constitue d'ailleurs une cause d'erreur possible dans le dosage de l'acide tungstique.

Les récipients en verre et en porcelaine sont attaqués par les solutions de paratungstate, de sorte qu'ils peuvent être la cause de dosages trop faibles pour l'acide tungstique.

Les sels de l'oxyde mercurieux du corps complexe $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3$ sont suffisamment solubles dans l'eau chaude et faiblement acidulée pour donner lieu à des erreurs notables dans le dosage du tungstène.

Par chauffage prolongé d'une solution de tungstate de sodium acidifiée par l'acide acétique, l'acide silicique hydraté qui est en solution est transformé quantitativement en corps complexe, de sorte que, si l'on dose avec les précautions voulues l'acide tungstique en excès, on peut calculer l'acide silicique en divisant la quantité d'acide tungstique combiné par le facteur 46,2. On peut également précipiter par les méthodes connues le corps complexe formé; on obtient la silice en divisant le poids du mélange $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ par le facteur 47,2.

E. S.

Dosage du béryllium. — MM. B. BLEYER et K. BOSCHART (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 748). — Le dosage du béryllium par pesée à l'état d'oxyde anhydre BeO offre certaines difficultés en raison de la facilité avec laquelle l'hydrate d'oxyde reprend la forme colloïdale soluble et de la résistance que met cette forme à s'insolubiliser, même par une ébullition prolongée. La précipitation s'effectuant par AzH_3 , cette ébullition prolongée peut occasionner une perte de béryllium par suite de la dissociation des sels ammoniacaux, qui donne une acidité libre propice à la redissolution de l'hydroxyde.

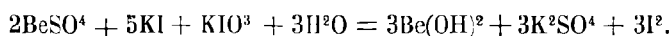
De plus, les récipients en verre peuvent être aussi des causes d'erreurs dans les deux sens; l'ébullition prolongée du liquide alcalin met en liberté de la silice et de l'alumine, qui viennent en surcharge dans le précipité; d'autre part, la surface dépolie du verre retient très énergiquement une portion appréciable de l'hydrate. Enfin, la précipitation des solutions de sulfate de béryllium par l'ammoniaque donne un précipité contenant des sulfates qu'on ne peut enlever que par un lavage prolongé.

Après plusieurs séries d'essais, les auteurs recommandent le mode opératoire suivant: la solution saline de béryllium, qui ne doit pas contenir d'acide phosphorique, ni d'autre substance précipitable par l'ammoniaque, est placée dans une capsule en porcelaine ou en platine et additionnée à froid de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque en léger excès. On laisse le précipité se déposer; on décante sur filtre renforcé; on lave plusieurs fois avec de l'eau chaude contenant quelques gouttes d'ammoniaque et du nitrate d'ammonium; on jette sur un filtre, et l'on enlève les

portions adhérentes aux parois de la capsule avec du papier à filtrer ; on lave le précipité à chaud sur le filtre jusqu'à disparition de la réaction du chlore dans le filtratum ; on essore à la trompe aussi parfaitement que possible, et l'on calcine sans sécher dans un creuset de platine. Lorsque le filtre est brûlé, on calcine pendant environ dix minutes dans le creuset fermé, et l'on recommence cette opération jusqu'à poids constant. Il est nécessaire d'observer strictement ces conditions pour obtenir des résultats exacts ; le poids moléculaire de l'oxyde de béryllium est faible, et cet oxyde renferme relativement peu de métal.

On obtient aussi la précipitation complète du béryllium en employant le sulfure d'ammonium, qu'on laisse agir à froid pendant assez longtemps ; il faut aussi opérer dans la porcelaine ou le platine. Ce réactif n'offre aucun avantage sur l'ammoniaque.

On peut encore doser le béryllium en utilisant une réaction indiquée par A. Stock (1), laquelle consiste à faire agir la solution du métal sur un mélange de solutions d'iodure et d'iodate de potassium ; il y a séparation d'iode et d'hydroxyde de béryllium :



A chaud, et particulièrement si l'on détruit l'iode formé par l'hyposulfite de sodium, la réaction est quantitative en peu de temps ; le précipité se dépose rapidement ; on le filtre et on le lave facilement. La présence du calcium, du magnésium et des borates ne gêne pas ; on peut opérer dans le verre. Cette méthode est plus longue que la précipitation par Azl^3 et ne présente aucun avantage réel.

Les auteurs recommandent aussi le procédé volumétrique de Blayer et Moormann (2).

E. S.

Nouvel appareil pour la séparation des minerais salins au moyen des liquides lourds. — M. O. DREIBRODT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2603, d'après *Kali*, 1912, p. 314). — La séparation des différentes espèces de minerais au moyen des liquides lourds constitue, avec l'étude optique de ces minerais réduits en lames minces, un complément très intéressant de l'analyse chimique. Comme liquides lourds n'attaquant pas les sels, on recommande l'éthane tétrabromé et le toluol. Par des mélanges appropriés, on peut préparer des solutions de poids spécifiques variés. Le nouvel appareil a pour but de séparer quantitativement les espèces salines, même lorsque

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 130, p. 175.

(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 360.

leurs poids spécifiques sont très voisins. Il se compose d'un support, d'un col et d'une coupe en verre qui sont convenablement ajustés l'un dans l'autre ; il n'y a aucun robinet. La solution choisie est introduite avec la substance dans le col et la coupe ; on agite ; les parties légères restent en suspension, tandis que les parties lourdes se déposent. En introduisant un bouchon rodé à passage capillaire, la séparation a lieu quantitativement. L'appareil est construit suivant deux modèles par Dreibrod et Steineck, à Dessau.

E. S.

Séparation et dosage du cuivre par le chlorhydrate d'hydroxylamine. — M. A. BAYER (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 729). — La séparation du cuivre par les méthodes classiques est longue et n'est pas toujours exempte de causes d'erreurs. Il y a avantage à utiliser la propriété que possèdent certains corps organiques de réduire les solutions cuivriques et l'insolubilité de l'oxydure en solution alcaline. Des sels d'hydroxylamine se prêtent particulièrement bien à cette séparation. On emploie comme réactifs :

- 1° Une solution de sel de Seignette à 340 gr. par litre ;
- 2° Une solution d'hydrate de sodium à 160 gr. par litre ;
- 3° Une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 gr. pour 100 cc.

On opère comme suit : dans une capsule en porcelaine de 200 cc., on verse 50 cc. de solution cuivrique correspondant à environ 1 gr. 25 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq.}$, 50 cc. de solution de sel de Seignette et 25 cc. de lessive de soude ; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute 2 cc. environ de solution d'hydroxylamine. Il se dégage du protoxyde d'azote ; la solution est décolorée, et il se précipite de l'oxydure de cuivre ; on maintient l'ébullition pendant une minute ; le précipité est recueilli dans un tube à amiante semblable à ceux qui servent dans les dosages de dextrose par la liqueur cuivrique ; on aspire à la trompe, et on lave à l'eau chaude. Le tube est séché, calciné dans un courant d'air et pesé ; comme moyen de contrôle, on fait une deuxième calcination.

L'auteur a constaté que le dosage n'est pas influencé par la présence de l'antimoine, du zinc, du bismuth, du plomb, du fer, de l'arsenic, de l'étain, du sel ammoniac et du nitrate de soude.

Pour analyser un alliage, on dissout celui-ci dans AzO^3H ; on reprend d'abord par SO^4H^2 , afin de chasser AzO^3H , puis par l'eau. La solution obtenue est traitée comme il est indiqué ci-dessus. Dans le cas où l'on soupçonne la présence du manganèse, du cobalt ou du nickel, on recommande de précipiter la solution débarrassée d' AzO^3H par l'hydrogène sulfuré, afin d'éliminer les métaux qui ne donnent pas de sels doubles solubles avec les solutions tartriques alcalines. Le précipité de sulfures est, sans

aucune digestion dans un sulfure alcalin, oxydé avec le filtre par AzO^3H et repris par SO^4H^2 . La solution aqueuse est précipitée comme il est dit plus haut.

En présence de l'argent, on précipite ce métal à l'état de chlorure dans la solution des sulfates ; on peut aussi dissoudre ce métal au moyen du sel de Seignette et de la soude et le précipiter à l'état métallique par l'eau oxygénée. La filtration doit se faire sur un tube à amiante, car le papier retient toujours du cuivre.

En présence du mercure, il faut faire passer ce métal à l'état de combinaison mercurique ; il faut, pour cela, un grand excès de réactif quand on opère en solution tartrique alcaline. Lorsqu'on fait bouillir cette solution et qu'on ajoute l'eau oxygénée, une partie seulement du mercure se sépare avec la totalité de l'argent. La précipitation ultérieure par l'hydroxylamine donne un précipité de cuivre qui contient du mercure, mais celui-ci est éliminé complètement à la calcination.

E. S.

Nouveau réactif à base de fer. — M. F. KLEIN (*Pharmaceutical Journal*, 1912, II, p. 393). — Ce réactif, dont les usages sont nombreux, est préparé comme suit :

Sulfate de fer.	1 gr.
Eau.	2 cc.
Eau oxygénée à 10 volumes	10 à 15 cc.
Glycérine.	10 à 15 cc.

Avec ce réactif, l'ammoniaque donne une coloration rouge ; la potasse une coloration brune ; la soude ne modifie pas le réactif.

L'acide lactique, en présence d'un acide minéral, donne une coloration jaunepâle ; en ajoutant de l'eau oxygénée et du sulfate de cuivre ammoniacal, on n'obtient de précipité qu'avec les acides lactique et phosphorique. On distingue ces deux acides en ajoutant de l'azotate d'argent, qui donne un précipité gris de lactate d'argent et d'argent réduit en présence d'acide lactique, et qui ne donne aucun trouble dans le cas d'acide phosphorique.

Ce réactif permet de distinguer l'alcool méthylique de l'alcool éthylique. L'alcool éthylique réduit la couleur du réactif plus que l'alcool méthylique, et, si l'on ajoute de l'ammoniaque et HCl, l'alcool éthylique donne l'odeur de malate d'éthyle, tandis qu'avec l'alcool méthylique il se forme de la triméthylamine.

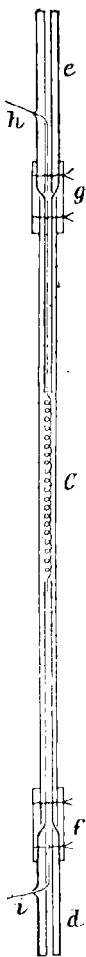
Les sels de morphine donnent en solution sulfurique une coloration violette ou bleue. Le réactif précipite en jaune pâle les phosphates, l'acide sélénieux et les sélénites ; ces précipités sont solubles dans les tartrates alcalins. L'acide sélénieux seul est reprecipité par HCl.

A. D.

Dosage de l'hydrogène et du méthane dans les mélanges gazeux. — M. W. HEMPEL (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1912, p. 1841). — L'auteur décrit divers dispositifs pour l'analyse des gaz dans certains cas spéciaux, notamment pour l'étude du gaz des mines de sel gemme. Le dosage du méthane en présence de l'hydrogène dans une pipette à explosion ou à combustion donne difficilement des résultats concordants, par suite de la combustion incomplète du méthane et de la combustion partielle de l'azote.

On recommande de faire cette combustion dans un appareil Drehschmidt, dans lequel le tube capillaire en platine est remplacé par un capillaire en quartz que traverse un fil de platine qui le remplit à peu près entièrement. Ce tube doit être en quartz transparent entièrement fondu, car le quartz laiteux n'est pas entièrement étanche aux gaz. Ce dispositif a l'avantage de permettre de porter à très haute température sans précautions spéciales le mélange explosif d'oxygène et de gaz combustibles, sans que la combustion se communique dans le mélange et détermine une explosion. Il est nécessaire de faire passer la prise d'essai très lentement dans le capillaire chauffé au rouge.

On a aussi constaté de grandes difficultés à brûler entièrement un mélange d'azote et de méthane avec la pipette de Winckler-Dennis, parce qu'une partie de ce dernier gaz échappe à la combustion. Lorsqu'on emploie une pipette de combustion garnie de mercure et qu'on chauffe le mélange gazeux assez longtemps au rouge pour arriver à une réaction complète, la surface du métal est attaquée ; il se forme de l'oxydure, et la contraction du mélange gazeux est trop forte. On peut obvier à cet inconvénient en plaçant la spirale de platine à chauffer électriquement dans un petit tube en quartz transparent ; la figure ci-contre représente le dispositif préconisé : *c* est un tube en quartz d'environ 13 cent.5 de long et 3 à 4 millim. de passage. Dans ce tube, on introduit deux capillaires en verre *d* et *e*, qui sont effilés en deux pointes *f* et *g*, par lesquelles passe un fil de platine qui porte en son milieu une partie en spirale formée d'un fil de 18 centim. de longueur et 0 millim. 2 de diamètre. Le tube de quartz et les capillaires *d* et *e* sont réunis par des ajutages en caoutchouc ligaturés. Le fil de platine est sorti par des soudures en *h* et *i* ; les parties droites de ce fil ont 0 millim. 3 à 0 millim. 4 d'épaisseur.



Tandis qu'on ne peut traiter que des quantités réduites de gaz dans une pipette à explosion, afin de ne pas brûler l'azote, on

peut, avec l'appareil à spirale de platine chauffé soit par un brûleur, soit par un courant électrique, brûler facilement jusqu'à 80 cc de gaz sans oxyder l'azote d'une façon appréciable en faisant passer le gaz lentement, les produits de la combustion agissant comme diluants.

Le dosage de l'hydrogène en présence du méthane et de l'éthane a lieu par combustion fractionnée avec le palladium ou par absorption avec le palladium colloïdal.

Afin d'éviter de brûler le méthane en même temps que l'hydrogène, la température ne doit pas dépasser sensiblement 400°, et le gaz doit passer lentement (100 cc. en 8 minutes) Afin de ne pas dépasser la température critique, ce qui est difficile en chauffant directement le tube capillaire dans lequel se trouve l'asbeste-palladium, l'auteur recommande de placer celui-ci dans un bloc de laiton dont on règle le chauffage, soit d'après les indications d'un thermomètre, soit d'après l'ébullition du mercure contenu dans un petit tube de verre placé également dans le bloc. Le tube capillaire doit avoir environ 12 centim. de longueur et 1 à 1 millim. 5 de passage. Moyennant ces précautions, les résultats sont très satisfaisants.

L'absorption de l'hydrogène au moyen du palladium colloïdal présente un inconvénient consistant en ce que la solution mousse fortement, de sorte que, l'absorption terminée, il faut attendre pendant très longtemps avant de pouvoir mesurer le gaz restant. De plus, on a constaté que le liquide absorbant préparé suivant les indications de Paal et Hartmann perd peu à peu ses propriétés par le repos, même dans l'obscurité ; cela est dû vraisemblablement à ce que la solution colloïdale de palladium se transforme en solution ordinaire du métal. La même solution peut être mise en contact avec le mercure sans perdre son activité. La mousse qui se forme en agitant la solution de palladium peut être détruite si l'on intercale, entre l'ampoule et le capillaire de la pipette d'absorption, un tube large de 2 centim. de longueur et 7 centim. de passage, dans lequel se trouve une toile de platine à mailles serrées. En faisant passer lentement la mousse sur cette toile, elle disparaît d'elle-même. Le moyen le plus rapide consiste à employer l'alcool, dont on fait pénétrer 1/4 de cc. par le capillaire de la pipette, mais une solution de palladium additionnée d'alcool ne peut plus être utilisée pour de nouvelles absorptions ; il faut même en éliminer toute trace de la pipette. On doit absolument éviter la présence de l'oxygène dans les gaz contenant de l'hydrogène devant être absorbé par le palladium, parce que l'oxygène est lui-même partiellement absorbé ; pour l'éliminer, on ne peut pas se servir de phosphore, dont les vapeurs influencent le palladium. L'absorption de l'hydrogène est favorisée en opérant vers 37°.

L'auteur décrit encore certains dispositifs d'appareils destinés

à éviter l'action dissolvante des liquides sur les gaz lorsqu'on n'opère pas sur le mercure et à faire agir une très petite quantité de brome sur une prise d'essai de gaz.

E. S.

Dosage électrolytique du cuivre dans les pyrites.

— M. W. D. TREADWELL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2322, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 964). — On dissout le minerai dans l'eau régale, afin d'éviter la fastidieuse évaporation avec SO^4H^2 ; on précipite le cuivre électrolytiquement de la solution rendue ammoniacale, le fer étant maintenu en solution par le sel de Seignette. Comme les sels ferriques gênent la précipitation électrolytique du cuivre, en raison de leur réduction à la cathode, on les réduit préalablement par le sulfate d'hydrazine, ainsi que l'a indiqué A. Fischer. Avec une cathode rotative, on peut précipiter 0 gr. 5 de cuivre en une demi-heure. Le dépôt qui contient un peu de fer est redissous dans AzO^3H , et l'on pratique une deuxième électrolyse.

E. S.

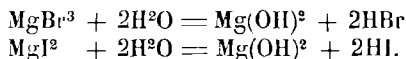
Méthode simple pour le dosage du vanadium dans le ferro-vanadium.

— M. P. SLAVIK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2324, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 171). — On dissout l'alliage dans AzO^3H dilué ; on évapore plusieurs fois avec HCl , puis avec SO^4H^2 , et l'on reprend le résidu par l'eau ; on titre le vanadium par le permanganate de potasse, après addition d'acide phosphorique. Lorsqu'il ne s'agit que du dosage du vanadium, cette méthode est plus commode que celle de l'attaque par fusion.

E. S.

Recherche de l'iode dans l'eau de mer et son dosage dans les solutions salines riches en sels magnésiens.

— M. H. FRESSENIUS (Congrès des naturalistes allemands) (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1991). — A propos d'une étude sur l'eau de la mer Morte, l'auteur fait remarquer que, lorsqu'on évapore des solutions salines riches en sels magnésiens, il y a perte de brome et d'iode par suite de la décomposition de l'iodure et du bromure de magnésium d'après les équations :



Afin d'éviter cette perte, il faut transformer les iodures et les bromures magnésiens en sels calciques, qui ne subissent pas les mêmes transformations pendant l'évaporation. On opère comme suit : environ un litre d'eau est d'abord un peu dilué, chauffé jusqu'à ébullition, puis précipité par un excès suffisant de lait de chaux chimiquement pur ; après dépôt du précipité, on filtre et on lave soigneusement ; le filtratum et les eaux de lavage réunis

ont une réaction alcaline et sont évaporés jusqu'à obtention d'une masse saline humide qu'on traite par l'alcool à 96° en la désagrégant avec un pilon ; on chauffe jusqu'à légère ébullition et l'on filtre ; on répète cette opération trois fois ; l'extrait alcoolique est additionné de quelques gouttes de lessive concentrée et pure de potasse, et l'on distille l'alcool ; le résidu est introduit dans une grande capsule en platine, séché, puis calciné très légèrement et enfin repris par l'eau ; la solution est soumise, après acidification par SO^2H^2 pur et par une solution d'acide nitreux dans SO^2H^2 , à un épuisement par le sulfure de carbone pur.

Par agitation, ce solvant prend une coloration violet-rouge.

La solution d'iode dans le sulfure de carbone est séparée du reste du liquide et soigneusement lavée. On la titre avec une liqueur d'hyposulfite de soude.

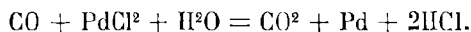
Dans le liquide séparé du sulfure de carbone, on précipite le brome et les chlorures qui ont été entraînés partiellement par une liqueur d'argent, puis on détermine le brome en constatant la perte de poids du précipité argentique après chauffage dans un courant de chlore.

E. S.

Dosage de l'acide carbonique libre dans l'eau d'après la méthode Trillisch. — M. FR. ANERBACH (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 1722). — L'auteur confirme les faits exposés par H. Noll (*Annales de chimie analytique*, 1912, p. 270) et conclut qu'on ne peut titrer l'acide carbonique libre par le carbonate de sodium qu'avec des solutions très diluées de phénolphthaléine et avec des concentrations relativement faibles en CO^2 et NaHCO^3 . Pour de grandes séries d'essais d'eaux de même nature, il convient d'établir empiriquement l'erreur de titrage par des essais préalables sur des solutions de concentration connue, correspondant approximativement à celle des eaux analysées et de faire subir une correction aux résultats des dosages réels.

E. S.

Dosage de petites quantités d'oxyde de carbone. — M. O. BRUNCK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2479). — La méthode de dosage reposant sur l'absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ne convient pas pour les petites quantités de ce gaz. Les procédés appliqués dans ce cas sont presque tous basés sur l'oxydation par le pentoxyde d'iode à haute température ; ils sont délicats et exigent des appareils compliqués. L'auteur utilise les propriétés réductrices de l'oxyde de carbone sur les solutions de palladium :



La réaction ne serait pas complète si l'on ne prenait pas la

précaution de combattre la redissolution dans HCl du métal précipité formé en additionnant le mélange d'acétate de soude; il se forme de l'acide acétique qui est sans action. On emploie une solution de chlorure de palladium sous forme de chlorure double de palladium et de sodium, dont il n'est pas nécessaire de régler rigoureusement la teneur; il est commode d'utiliser une solution dite « gaz-normale », c'est-à-dire dont 1 cc. correspond à 1 cc. d'oxyde de carbone mesuré à 0° et 760 millim. de pression. 1 gr. de Pd correspond à 0 gr.2624 de CO = 210 cc.; la solution « gaz-normale » doit donc contenir 4 gr.762 de Pd par litre. La solution d'acétate de sodium est à 5 p.100.

On se sert d'une fiole d'Erlenmeyer de 1/2 litre à 2 litres, selon la teneur du gaz à analyser; cette fiole est fermée par un bouchon en caoutchouc à deux ouvertures, bouchées par des baguettes de verre; on détermine le volume du vase au point où s'enfonce le bouchon.

La fiole est remplie du gaz sur l'eau ou à sec par déplacement de l'air; pour introduire la solution de palladium, on descend dans l'une des ouvertures le tube d'une pipette jusqu'à l'affleurement inférieur du bouchon; par la seconde ouverture, on établit l'équilibre de la pression; il faut éviter de mouiller le caoutchouc avec la solution, car le palladium qui s'y dépose est très difficile à recueillir. On introduit de même l'acétate de sodium, dont le volume doit être environ la moitié de celui du premier réactif; on peut aussi mélanger les solutions pour les verser en même temps, mais seulement avant l'opération, afin d'éviter l'oxydation. Le volume de gaz analysé est donc représenté par celui du contenu de la fiole, moins celui des réactifs ajoutés.

On laisse la réaction s'effectuer pendant une demi-heure environ, en tournant de temps en temps les solutions dans la fiole; si, au bout de ce temps, il n'y a pas formation de trouble, c'est que le gaz ne contient pas d'oxyde de carbone.

Dans l'affirmative, on décante sur un petit filtre, et on lave à l'eau chaude; le filtre séché est calciné, et le métal est chauffé peu de temps au rouge dans un courant d'hydrogène. Il est inutile de déplacer l'hydrogène par l'acide carbonique ou l'azote si l'on retire la source de chaleur en même temps qu'on arrête le courant gazeux; dans ces conditions, il n'y a aucune absorption du gaz. Le poids du métal donne la teneur en CO. L'auteur a vérifié sa méthode pour des teneurs de 0,12 à 1 p.100. Le dosage n'est faussé que par la présence de l'hydrogène et des carbures non saturés qui réduisent également les solutions de palladium.

Cette réaction peut aussi être utilisée pour le dosage et la séparation du palladium dans les autres métaux.

E. S.

Nouvelle réaction des azotates. — M. W. RYLEY PRATT (*Pharmaceutical Journal*, 1912, II, p. 153). — En ajoutant, à la substance dans laquelle on recherche un azotate, un cristal de résorcine, un peu de brucine et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration bleu foncé autour du cristal de résorcine. Cette coloration se diffuse peu à peu ; elle est très persistante, mais elle devient à la longue pourpre et rouge. L'addition d'eau fait disparaître la coloration, mais il se forme un précipité bleu-verdâtre. Tous les azotates et les azotites donnent cette réaction, qu'on n'obtient avec aucun autre oxydant.

A. D.

Nouvelle méthode pour le dosage des alcaloïdes dans les plantes officinales. — M. DAELS (*Journal de pharmacie d'Anvers* du 31 juillet 1912). — L'auteur s'est appliqué à chercher une méthode générale permettant de doser rapidement et exactement les alcaloïdes contenus dans quelques drogues très usitées en pharmacie, et cela à l'aide d'appareils peu compliqués. Les expériences qu'il a faites ont porté sur le quinquina, l'ipéca, la noix vomique, la jusquiame, la belladone et l'aconit.

La méthode que propose M. Daels consiste à mettre en liberté les principes actifs de ces drogues à l'aide d'une base plus forte que les alcaloïdes qu'elles renferment, et à extraire ces principes actifs à l'aide d'un liquide approprié, en employant un appareil à reflux. M. Daels supprime les distillations, ainsi que les agitations dans les boules à décantation, agitations qui déterminent souvent la formation d'émulsions, surtout avec les plantes riches en chlorophylle.

M. Daels a fait de nombreux essais dans le but de fixer la durée de l'extraction dans l'appareil à reflux ; il a fait des dosages après une extraction d'un quart d'heure, d'une demi-heure et de deux heures, et il a adopté l'extraction pendant une demi-heure ; au bout de deux heures d'ébullition, on obtient des chiffres un peu plus élevés, mais les chiffres sont faussés par une certaine quantité d'alcali dissous dans le liquide extracteur.

Quant à la base adoptée par M. Daels, c'est la soude ; or, si le véhicule employé pour l'extraction est le chloroforme, ce liquide, après une demi-heure d'ébullition, dissout une quantité de soude correspondant à 0 cc. 8 de solution N/10. Cette quantité constitue un facteur de correction qu'on retranche du résultat final du dosage des alcaloïdes. A la rigueur, on peut ne pas tenir compte de cette correction lorsqu'on opère sur des drogues riches en principes dosables, telles que le quinquina, mais on ne peut la négliger pour les plantes qui, comme l'aconit et la jusquiame, renferment très peu de principes actifs.

La richesse de la poudre traitée n'influe guère sur le dosage ;

avec le quinquina, par exemple, l'extraction est aussi complète, après une demi-heure d'ébullition, pour la poudre riche en alcaloïdes que pour celle qui en contient peu.

Il n'y a pas à redouter l'action de la chaleur sur les principes actifs, attendu que la température d'ébullition du liquide extracteur est assez peu élevée pour ne pas décomposer les alcaloïdes des plantes.

Voici la description de la méthode : on prend 10 gr. de poudre sèche, qu'on introduit dans un ballon d'environ 400 cc. ; on ajoute 200 cc. de chloroforme, puis 50 cc. de solution de soude caustique à 2 p. 100 ; on pèse le ballon et son contenu ; on fait bouillir au bain-marie dans un appareil à reflux, en imprimant de temps à autre un mouvement giratoire au ballon ; au bout d'une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir, et l'on pèse de nouveau ; on complète le poids, s'il est nécessaire, en ajoutant du chloroforme ; on transvase dans une boule à décantation, et l'on filtre sur du kieselgur ; on recueille 150 cc. de liqueur chloroformique, qu'on agite avec 150 cc. de solution de SO^4H^2 de titre connu ; on filtre de nouveau sur du kieselgur, pour recueillir 100 cc. de filtratum acide, qui contiennent les alcaloïdes de 5 gr. de poudre.

M. Daels ayant constaté expérimentalement qu'une ébullition d'une durée d'une demi-heure fait passer en solution dans 100 gr. de chloroforme une quantité de soude correspondant à 0cc.4 de solution N/10, les 150 cc. de liqueur chloroformique contenaient une quantité de soude correspondant à 0cc.6 de solution N/10, et, comme on n'a pris que 100 cc. de solution acide, cette solution contient, avec les alcaloïdes de 5 gr. de quinquina, une quantité de soude correspondant à 0 cc. 4 de solution N/10.

On procède alors au titrage en retour de cette solution acide à l'aide de la soude N/10, en présence de l'hématoxyline comme indicateur ; on rapporte à 100 gr. de poudre en multipliant par 20 le résultat obtenu, et l'on retranche une quantité d'alcaloïde égale à celle que représente 0cc.4 de solution N/10. Ces 0 cc. 4 de solution de soude N/10, calculés en alcaloïde, représentent évidemment une valeur différente pour chaque drogue traitée.

Application de la méthode au quinquina. — On opère comme il vient d'être dit ; le nombre de cc. de SO^4H^2 combiné, multiplié par le facteur 30 milligr. 9 (quantité d'alcaloïdes qui se combine à 1 cc. d'acide N/10), donne la quantité d'alcaloïdes contenus dans 5 gr. de poudre ; en multipliant par 20, on rapporte le résultat à 100 gr. de poudre ; on retranche une quantité d'alcaloïdes égale à celle que représentent les 0 cc. 4 de soude passée en solution chloroformique, soit 0,2432 (facteur de correction). Les résultats ainsi obtenus diffèrent très peu de ceux que fournissent les dosages effectués conformément aux indications des Pharmacopées belge et suisse.

Application à l'ipéca. — On procède comme pour le quinquina, sauf qu'on emploie 15 cc. de solution de SO^4H^2 N/10, qu'on dilue avec 135 cc. d'eau, de manière à faire un volume de 150 cc. ; on emploie comme indicateur l'éosine en présence de l'éther.

1 cc. de SO^4H^2 N/10 = 24 milligr. d'alcaloïdes. Le facteur de correction à appliquer est de 0,1928 p. 100.

Application à la noix vomique. — On opère comme pour la poudre d'ipéca.

1 cc d'acide sulfurique N/10 = 0 milligr. 2912 d'alcaloïdes. Le facteur de correction est de 0,2912 p. 100.

Application à la jusquiame et à la belladone. — Même mode opératoire que pour l'ipéca.

1 cc. de SO^4H^2 N/10 = 28 milligr. 9 d'alcaloïdes. Le coefficient de correction est de 0,2312 p. 100.

Application à l'aconit. — Même mode opératoire que pour l'ipéca.

1 cc. de SO^4H^2 N/10 = 64 milligr. 5 d'alcaloïdes. Coefficient de correction = 0,5160 p. 100.

Comme pour le quinquina, les dosages effectués à l'aide de la méthode de M. Daels pour l'ipéca, la noix vomique, la jusquiame, la belladone et l'aconit sont très voisins de ceux obtenus avec les méthodes inscrites dans les Pharmacopées belge et suisse.

Essai du ferro-citrate de quinine. — M. E. MAN-
NHEIM (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 105). — L'auteur recom-
mande le procédé suivant : on prend une fiole de 150 cc., dans
laquelle on dissout 1 gr. 20 de ferro-citrate de quinine dans 5 gr.
d'eau ; on ajoute 60 gr. d'éther et 10 gr. d'ammoniaque liquide,
et l'on agite fortement pendant 15 minutes ; après un repos de
quelques minutes, on enlève à l'aide d'une pipette la solution
aqueuse qui se trouve au fond de la fiole et qui représente 15 gr. ;
on prélève 50 gr. de la solution étherée de quinine, qui repré-
sentent 1 gr. de ferro-citrate de quinine ; on les filtre dans un
matras pesé ; on évapore l'éther, et l'on sèche le résidu pendant
une heure à 100 degrés ; le poids de la quinine ainsi obtenu doit
être d'au moins 0 gr. 081, correspondant à 8,1 p. 100.

A. B.

Recherche de la brucine dans la strychnine. —
M. D. B. DOTT (*Pharmaceutical Journal*, 1912, II, p. 144). — La
Pharmacopée britannique indique, pour rechercher la brucine
dans la strychnine, la réaction de AzO^3H à 1,42. La Pharmaco-
pée des Etats-Unis emploie AzO^3H à 1,30.

Il vaut mieux opérer de la façon suivante : traiter 0 gr. 05 de
strychnine pulvérisée par 4 cc. d' AzO^3H obtenu par mélange de

volumes égaux d'acide à 1,42 et d'eau ; la coloration obtenue au bout de 5 minutes doit être jaune pur, sans nuance rouge ou orangé.

Note du traducteur. — Le Codex de 1908 indique l'emploi d'un mélange d' AzO^3H à 1,39 avec 3 fois son poids d'eau.

A. D.

Dosage des acides succinique et malique dans le vin. — MM. C. von der HEIDE et E. SCHWENK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 628). — A. *Acide succinique.* — Sur 50 cc. de vin, on chasse et l'on dose les acides volatils. Le résidu de la distillation est passé dans une capsule en porcelaine de 200 cc., additionné de 5 cc. d'une solution de BaCl^2 à 10 p. 100, puis peu à peu, après addition de quelques gouttes de phénolphthaléine, d'eau de baryte saturée à chaud, jusqu'à coloration rouge persistante ; on sature aussitôt l'excès de baryte par CO^2 , et l'on évapore au bain-marie jusqu'à réduction du volume à 10 cc. ; on fait passer le résidu dans une fiole jaugée à 20 cc. et à 100 cc. ; on lave pour affleurer au premier trait, et l'on complète 100 cc. avec l'alcool à 96° ; après avoir agité, on laisse au repos pendant 2 heures et l'on filtre sur un filtre plat ; une partie aliquote du filtratum (50 à 80 cc.) sert au dosage de l'acide lactique d'après la méthode W. Möslinger (1).

Le précipité est lavé sur le filtre avec 80 à 100 cc. d'alcool à 80°, ce qui facilite l'oxydation ultérieure pour les vins riches en extrait ; on fait passer le précipité sans perte dans la capsule où s'est faite la première précipitation, et l'on concentre à 30 cc., afin de chasser l'alcool ; on ajoute par portions 3 à 5 cc. d'une solution saturée de permanganate de potassium jusqu'à ce que la coloration rouge persiste pendant 5 minutes ; on ajoute encore 5 cc. de solution de permanganate, et on laisse agir pendant 15 minutes ; si la coloration disparaît, on recommence ; il faut de 50 à 60 cc. de solution de permanganate. On détruit l'excès par un peu de bisulfite de sodium solide, puis on acidifie prudemment par SO^4H^2 à 25 p. 100 ; on recouvre la capsule, et l'on ajoute du bisulfite de sodium jusqu'à redissolution du précipité d'oxyde de manganèse ; on chauffe au bain-marie, en tenant couvert jusqu'à cessation du dégagement gazeux ; après lavage du couvercle, on évapore à 30 cc. ; le résidu (précipité et liquide) est introduit avec de l'eau dans un appareil d'épuisement à éther, et l'on acidifie de façon à avoir environ 10 p. 100 de SO^4H^2 libre ; après une extraction de 9 heures, tout l'acide succinique est généralement dissous dans l'éther ; afin d'être assuré de sa solubilisation complète, on continue l'opération pendant 3 heures.

On distille la moitié de l'éther ; on ajoute 10 à 20 cc. d'eau, et

(1) *Zeits. f. Unters. d. Nahrungs und Genussmittel*, 1901, p. 1123.

l'on chasse le reste de l'éther lentement ; on alcalinise nettement la solution aqueuse d'acide succinique par l'eau de baryte pure en présence de la phénolphtaléine, puis on chauffe pendant environ 10 minutes au bain-marie ; si la coloration rouge disparaît, on remet de l'eau de baryte, et l'on chauffe de nouveau ; lorsqu'on a obtenu la coloration persistante, on décolore par CO_2 , puis on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie, afin de décomposer le bicarbonate de baryum ; on laisse refroidir, le succinate de baryum étant plus soluble à froid qu'à chaud ; on filtre dans une fiole de 100 cc., et on lave pour avoir environ 75 cc. de liquide ; on ajoute 20 cc. de nitrate d'argent N/10 ; on amène à 100 cc. et l'on agite ; après 2 heures de repos, on filtre, et, dans une partie aliquote du filtratum, on titre l'argent en excès par le sulfocyanure N/10, après acidification par AzO_3H et addition d'alun de fer ammoniacal. Si l'on a employé 50 cc. de vin et titré 50 cc. du filtratum, r étant le nombre de cc. de sulfocyanure N/10 employé, 100 cc. de vin contiennent $0.0236 a$ gr. d'acide succinique, ou $0.4 a$ cc. d'acide succinique normal, a étant égal à $10 - r$.

B. *Acide malique.* — a) *Précipitation de l'acide tartrique.* — 100 cc. de vin sont concentrés à 20 cc. au bain-marie dans un bécherglas ; on commence par traiter 50 cc., et l'on remet une seconde fois 50 cc. après concentration de la première moitié. A la solution chaude on ajoute 3 gr. de chlorure de potassium finement pulvérisé ; on fait dissoudre complètement en mélangeant, puis on verse 0 cc. 5 d'acide acétique cristallisable, 0 cc. 5 d'une solution d'acétate de potassium à 20 p. 100 et 6 cc. d'alcool à 96° ; on mélange, et, s'il est nécessaire, on frotte la paroi du verre avec une baguette pour amorcer la précipitation du tartrate. Après un repos de 15 heures, on filtre sur un creuset de Gooch garni de fibres de papier en s'aidant de la trompe ; pour laver, on emploie 20 cc. d'une solution de 15 gr. de KCl dans 20 cc. d'alcool à 96° et 100 cc. d'eau ; on lave au moins trois fois le bécber et trois fois le précipité dans le creuset. Le filtratum et l'eau de lavage sont reçus ensemble dans une fiole jaugée à 100 cc. et servent pour le dosage ultérieur de l'acide malique. Le précipité et le filtre sont redissous dans le bécber avec de l'eau chaude, et l'on titre après une courte ébullition en présence de la phénolphtaléine avec la liqueur N/6 jusqu'à coloration rouge faible. L'acide tartrique en gr. par 100 cc. de vin = $\frac{0.4}{4}(b + 0,15)$, b étant le volume de liqueur N/6 employé.

b) *Dosage de l'ensemble des acides malique et succinique.* — Le mélange ci-dessus, filtratum et eau de lavage, résultant de la séparation de l'acide tartrique, est amené à 100 cc. avec de l'eau ; 50 cc. sont additionnés, dans une capsule en porcelaine, de 5 cc. d'une solution de BaCl_2 à 10 p. 100, et l'on évapore au bain-marie presque jusqu'à siccité ; on écrase les croûtes de cristaux

formées. S'il n'y a plus de dégagement d'acide acétique, on ajoute au résidu de l'eau de baryte jusqu'à réaction nettement alcaline à la phénolphtaléine. On chauffe au bain-marie, et, si la réaction alcaline disparaît, on remet de l'eau de baryte pour la reproduire. L'excès de baryte est précipité par CO_2 et l'on évapore presque jusqu'à siccité; on ajoute 15 cc. d'eau exactement; on dissout le précipité en écrasant avec un pilon et l'on verse 85 cc. d'alcool à 96°; on mélange soigneusement et on laisse reposer pendant 2 heures sous un couvercle; on filtre en décantant, puis on lave à fond le tout avec l'alcool à 80°; il en faut environ 100 cc. Le précipité est introduit de nouveau dans la capsule avec de l'eau chaude, et l'on évapore à siccité, en évitant de prolonger inutilement le chauffage. Au résidu on ajoute goutte à goutte de 1 à 3 cc., selon la quantité de précipité, de SO_3H^2 à 40 p. 100; on broie avec un pilon, puis, à la bouillie, on ajoute encore goutte à goutte, et en évitant tout échauffement local, 1 cc. à 1 cc. 5 de SO_3H^2 concentré; on additionne de sulfate de sodium déshydraté et pulvérulent pour combiner l'eau et SO_3H^2 ; il en faut 20 à 30 gr.; on opère de façon à pouvoir ramener le mélange à une poudre sèche, après avoir laissé séjourner pendant une nuit dans l'exsiccateur afin de faciliter la combinaison. Cette poudre est placée dans une cartouche en papier de 25 millim. de diamètre et 100 millim. de hauteur, qui ne doit pas être remplie entièrement; on recouvre d'un tampon d'ouate, et l'on extrait à l'éther pendant 6 heures, afin de séparer les acides malique et succinique; on distille environ la moitié de l'éther; on ajoute 10 à 20 cc. d'eau, et l'on chasse ensuite le reste du solvant. Le résidu est chauffé au bain-marie et additionné d'eau de baryte jusqu'à réaction nette à la phénolphtaléine, persistant au moins pendant 5 minutes à chaud. L'excès de BaO étant précipité par CO_2 , on chauffe pour détruire le bicarbonate; le liquide, refroidi à 20-30°, est jeté sur un filtre et recueilli dans une capsule en platine de 150 cc.; on lave à fond à l'eau chaude, de façon à avoir environ 100 cc. de liquide; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on calcine avec précaution pour éviter les projections; les cendres ne doivent pas être tout à fait blanches; on verse dans la capsule un excès d' HCl N/6 (il en faut habituellement 50 cc.); on chauffe pendant 5 minutes au bain-marie et l'on titre avec une lessive N/6 en présence de la phénolphtaléine, jusqu'à apparition de la teinte rose.

D'après les essais de J. Schwenk, le procédé est applicable à l'analyse des moûts; on opère sur 25 cc. du filtratum de la précipitation de l'acide tartrique, soit 25 cc. de moût pour le dosage de l'acide malique; il faut 30 gr. de sulfate de sodium.

Si l'on a opéré sur 50 cc. de filtratum correspondant à 50 cc. de vin, et si l'on représente par *d* cc. la quantité de liqueur HCl N/6 et par *e* cc. celle de la liqueur alcaline N/6, les carbonates titrés, *c*,

correspondent à $\frac{1}{3}(d-e)$ d'acide normal pour 100 cc. de vin. Représentant, dans la formule du calcul de l'acide succinique, 0.4 cc. d'acide normal, on aura, pour 100 cc. de vin, l'acide malique exprimé en cc. d'acide normal = $c - 0,4a$ ou, exprimé en gr. = $(c - 0,4a) 0.067$.

Les essais comparatifs avec le procédé officiel ont donné une concordance satisfaisante.

E. S.

Présence de l'aldéhyde formique dans les végétaux. — TH. CURTIUS et H. FRANZEN (*Berichte der chem. Gesellschaft*, 1912, p. 1715). — Les auteurs ont distillé une quantité assez considérable de feuilles de hêtre en présence de l'eau, et ils ont obtenu un distillatum acide, qu'ils ont rendu légèrement alcalin à l'aide de l'eau de baryte; ils ont procédé à une nouvelle distillation; les acides sont alors retenus par la baryte et les aldéhydes passent à la distillation; ce nouveau distillatum a été agité avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, traitement qui a transformé les aldéhydes en acides, puis finalement ceux-ci ont été transformés en sels de baryum. Ces sels ont alors été décomposés par l'acide phosphorique dilué, et le liquide distillé a donné une liqueur trouble, qui a été agitée avec l'éther, et, dans la partie aqueuse, résidu de ce traitement, les auteurs ont pu caractériser l'acide formique par la réduction du nitrate d'argent et du bichlorure de mercure, ainsi que par la formation d'oxyde de carbone en présence de SO^4H^2 concentré.

Les auteurs ont constaté que 1 kilo de feuilles de hêtre contient environ 0 gr. 0008613 d'aldéhyde formique.

Cette constatation confirme l'opinion de Boeyer, qui pense que, dans les plantes, l'acide carbonique est réduit à l'état d'aldéhyde formique avant de donner, par condensation, des hydrates de carbone.

Différenciation de la cocaïne d'avec les composés anesthésiques analogues. — M. SHERBATSCHEW (*Apotheker Zeit.*, 1912, p. 441) — L'auteur indique les moyens suivants pour différencier la cocaïne d'avec la novocaïne, la β -eucaïne, l'alypine, la nirvanine, l'holocaïne et la stovaïne.

Il utilise, comme réactif, l'ammoniaque liquide à 10 p. 100, une solution de potasse caustique à 1 p. 100 et une solution saturée de bicarbonate de sodium. On place séparément sur une lamelle de verre 3 gouttes de la solution de l'anesthésique à examiner, et l'on ajoute à ces 3 gouttes une goutte de l'un des trois réactifs; il se forme un précipité ou il ne s'en forme pas; dans certains cas, il se forme un précipité qui se redissout dans un excès de réactif; on admet alors que la réaction est négative.

Voici les résultats obtenus par l'auteur :

	Bicarbonat de sodium	Potasse	Ammoniaque
Stovaine . .	Précipité.	Précipité.	Précipité.
β aïne . .	Pas de précipité.	Précipité faible.	Pas de précipité.
Novocaine . .	Précipité.	Précipité soluble dans un excès de réactif.	Pas de précipité.
Alypine . .	Précipité.	Précipité.	Pas de précipité.
Holocaine . .	Précipité.	Précipité.	Précipité.
Novocaine . .	Pas de précipité.	Précipité.	Pas de précipité.

On voit, en examinant ce tableau, que la stovaine et l'holocaine donnent les mêmes réactions. Il en est de même de la novocaine et de la β-eucaine. Les autres bases sont facilement différenciées.

Camphres d'origines diverses. — M.F. RABACK (*Merck's Report*, 1912, p. 173). — Quelques plantes des Etats-Unis peuvent servir à la production du camphre.

La sauge noire (*Salvia mellifera*) donne à la distillation 1 p.100 environ d'une huile incolore, dont on peut extraire 40 à 50 p.100 de camphre et 22,5 p.100 de cinéol.

Le *Persea pubescens* est un grand arbre de la famille des Laurinées, dont les feuilles et les branches contiennent une huile volatile, de laquelle on peut retirer 20 p.100 de camphre, 19,8 p.100 de cinéol, du bornéol, etc.

La sauge sauvage (*Artemisia frigida*), plante vivace, donne 0,41 p.100 d'une essence vert pâle, dans laquelle l'analyse indique : bornéol 42 p.100, cinéol ou eucalyptol 18 à 20 p.100.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Les acides minéraux, par GEORGE F. JAUBERT, 1 vol. de 560 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix, 15 francs. — La grande industrie chimique est une industrie à évolution particulièrement lente. En effet, malgré les progrès importants réalisés au cours de ces dernières années, on est bien obligé de constater qu'aujourd'hui encore, comme il y a 50 ans, la base de toute cette grande et ancienne industrie repose sur la fabrication de l'acide sulfurique avant tout, puis, à un moindre degré, sur celles des acides nitrique et chlorhydrique.

Il est bien certain que ces fabrications ne sont pas restées stationnaires. C'est ainsi que le vieux procédé de fabrication de l'acide sulfurique par la méthode des chambres de plomb est aujourd'hui à peu près complètement abandonné pour la fabrication des acides concentrés ou fumants. Mais la concurrence créée par les procédés de contact n'a pas tardé à pousser les chercheurs à améliorer le vieux procédé des chambres, et c'est ce procédé, aujourd'hui plus que centenaire, qui, perfectionné, subsiste seul et incontesté lorsqu'il s'agit de faire de l'acide

ordinaire, tel que l'utilisent par centaines de milliers de tonnes les industries des supersphosphates et du sulfate de soude, pour ne citer que deux des gros consommateurs.

Il en est de même pour l'acide nitrique; les vieux procédés ont été perfectionnés sans attendre même la menace du nouveau venu, qui se présentait sous la forme du four électrique, et ils ont des chances de subsister longtemps encore, avant que le four de Birkeland et Eyde ou celui de la Badische, certainement intéressants pour la fabrication du nitrate de chaux, soient à même de livrer à bas prix de l'acide nitrique concentré, seule forme sous laquelle le réclame l'industrie chimique.

Que dire de l'acide chlorhydrique? L'industrie du sulfate de soude est toujours le seul fournisseur, et les procédés électrolytiques, quoique souvent encombrés de leur chlore, ne sont pas encore à même de lutter avec le vieux procédé de décomposition du sel marin, qui formait la base du fameux cycle imaginé par Leblanc.

C'est dire qu'un livre qui traite de l'industrie des acides minéraux de la grande industrie chimique vient à son heure, surtout lorsqu'il fait, comme le volume que nous signalons, une large place à l'étude des procédés nouveaux. M. George-F. Jaubert, s'il décrit, en effet, avec tous les détails qu'elle comporte, la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres, consacre également une très large place au nouveau procédé dit *de contact*. C'est ainsi qu'il donne, pour la première fois, dans un traité écrit en français, l'intégralité des travaux de R. Knietsch sur cette matière nouvelle.

Il fait de même pour le procédé de fabrication électrique de l'acide nitrique ou, pour mieux dire, des nitrates, qui trouvent aujourd'hui, sous le nom de *Nitrate de Norvège*, un emploi étendu en agriculture. Cette fabrication nouvelle conduit l'auteur à étudier un autre procédé d'utilisation de l'azote de l'air, qui consiste à le fixer sur du carbure de calcium sous forme de cyanamide. Cette nouvelle industrie, née en Allemagne, s'est développée surtout en Italie, en Norvège, en France et en Suisse et semble destinée à un brillant avenir.

Nous ne doutons pas que, grâce à cette exposition complète aussi bien des procédés anciens que ceux faisant l'objet des brevets les plus récents, l'ouvrage de M. George-F. Jaubert ne rende de signalés services, tant aux industriels et chefs d'usines qu'aux élèves de nos grandes Ecoles ou aux savants de laboratoires désireux de se tenir au courant des progrès de la grande industrie chimique des acides minéraux.

Annuaire de la station agronomique de Gembloux. — 1 vol. de 290 pages. (Misch et Thron, éditeurs, 126, rue Royale, Bruxelles). — La station agronomique de l'Etat belge, dirigée par M. Grégoire, publie, à partir de cette année, un annuaire donnant les principaux travaux qui y sont effectués. Le volume actuel contient notamment les études suivantes : Action sur les végétaux de divers sels hydrolysables. Assimilation du phosphore et de la chaux pendant la vie embryonnaire du poussin. Valeur fertilisante de quelques substances azotées et phosphorées. Divers appareils. Parmi les travaux de la station laitière, citons une étude sur le fromage de Bruxelles; des études de diverses écrémeuses et barattes, et un mémoire sur la stérilisation du lait par les rayons ultra-violetts.

Agenda Dunod pour 1913 : chimie, par E. JAVET, directeur du Laboratoire municipal de Bône. — 1 vol. de 450 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, Quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 3 francs. — On trouve, condensées dans cet agenda, les notions essentielles de physique, de chimie générale et analytique, des explications pratiques et une foule de tables et formules usuelles d'une utilisation facile. Entre autres additions apportées à l'édition nouvelle, nous avons surtout remarqué le développement donné aux chapitres de l'analyse des vins, les essais des chaux et des ciments, ainsi qu'une table alphabétique très détaillée.

Agenda Lumière-Jouglé. — 1 vol. de 526 pages (Gauthier-Villars, éditeurs, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 1 fr. — Cet agenda contient une documentation complète concernant les opérations photographiques. A ce titre, il sera consulté avec fruit par tous ceux qui s'intéressent à ces opérations.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Analyse des matières colorantes organiques. — La Sous-commission XI de la Commission internationale des analyses, chargée d'étudier la question de l'analyse des matières colorantes organiques, a examiné si l'unification des méthodes analytiques employées en était possible et si elle pouvait présenter quelque utilité.

Elle a fait, dans ce but, une enquête dans les divers pays, et le rapporteur est arrivé à conclure que l'unification générale des méthodes analytiques présenterait des difficultés insurmontables dans l'état actuel de l'industrie des matières colorantes artificielles et ne saurait en outre conduire à un résultat pratiquement utile.

Il peut cependant se présenter des cas spéciaux pour lesquels une entente internationale pourrait avoir son utilité ; lorsqu'il s'agit, par exemple, de l'analyse de matières colorantes sur laquelle on se base pour l'application des tarifs douaniers, il pourrait certainement être utile, dans l'intérêt de l'exportateur, comme dans celui de l'importateur, afin d'éviter des contestations, que les méthodes fussent unifiées ; il peut en être de même dans l'industrie pour l'analyse de quelques colorants déterminés.

En conséquence, s'il n'est pas possible d'étudier l'unification des méthodes analytiques des colorants organiques dans leur ensemble, tout au moins pourrait-on faire une œuvre utile en cherchant à l'obtenir dans des cas spéciaux, pour un certain nombre de colorants.

La Commission internationale d'analyses, présidée par M. le professeur Lindet, à la suite du rapport qui lui a été présenté à ce sujet au VIII^e Congrès de chimie appliquée tenu à New-York en septembre 1912, a adopté la résolution suivante : « *La Sous-commission XI, dans le but de poursuivre ses travaux, s'enquerra des cas spéciaux pour lesquels l'unification des méthodes analytiques des matières colorantes organiques peut présenter un intérêt au point de vue international* ».

La Sous-commission prie donc les chefs des laboratoires officiels d'analyses, ainsi que ceux des laboratoires industriels et que tous les

chimistes qui s'occupent de ce domaine de la chimie, de signaler à son Président ou à l'un de ses membres les cas qui pourraient se présenter dans leurs services ou qui pourraient être parvenus à leur connaissance et pour lesquels ils estimeraient qu'une entente internationale serait désirable dans le sens que nous venons d'indiquer.

Adresser les renseignements au Docteur Frédéric Reverdin, président, 44, avenue de la Gare des Eaux-Vives, Genève ou aux membres pour la France, qui sont : MM. E. Ehrmann, Ch. Girard, G. Halphen et L. Lefèvre, de Paris.

Distinctions honorifiques. — Nous avons la satisfaction d'annoncer que M. Henri Martin, membre du Syndicat des chimistes, a été promu *Officier de l'Instruction publique* ; M. Thuau, également membre dudit Syndicat, a été nommé *Officier d'Académie*. Nous leur adressons nos sincères félicitations.

Nous sommes heureux de féliciter aussi M. Eug. Roux, directeur du service de la répression des fraudes, qui a été promu *Officier de la Légion d'honneur*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

A VENDRE Microscope Stiassnie n° 3 en parfait état. Oculaire 3 Huyghens et 6 compensateur. Revolver 4 objectifs 1, 4, 7 à sec, 1/25 à immersion homogène. Eclairage Abbe. Adresser les demandes au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales H.D.-86.

ON DEMANDE chimiste pouvant diriger une fabrication de produits chimiques spéciaux intéressant la pharmacie (phényl-diméthylpyrazolone et ses dérivés). — Très pressé. — Situation sérieuse et assurée. Envoyer lettre et renseignements à M. Vanneufville, pharmacien, 6, rue Saint-Jacques, Tourcoing (Nord).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Note sur le dosage du bioxyde d'azote,

Par MM. KÖHLER et MARQUEYROL.

MM. O. Baudisch et G. Klinger ont décrit, dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* du 23 novembre 1912, une nouvelle méthode de dosage du bioxyde d'azote. Ces auteurs font remarquer tout d'abord que les méthodes ordinaires : absorption par une solution concentrée de sulfate ferreux, par une solution acide de permanganate ou par une solution alcaline de sulfate de sodium ne sont pas applicables si, en même temps que le bioxyde d'azote, on a des gaz solubles dans l'eau. Le dosage par combustion en présence de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone laisserait aussi à désirer.

MM. O. Baudisch et G. Klinger ont mis à profit, pour doser le bioxyde d'azote, une remarque de Raschig, qui a montré que la transformation du bioxyde d'azote en peroxyde au contact de l'oxygène s'accomplit en deux phases. Dans la première phase, qui est extrêmement rapide, il y a formation d'un mélange de AzO et AzO^2 correspondant à l'anhydride azoteux Az^2O^3 . La seconde phase, transformation complète en AzO^2 , s'effectue beaucoup plus lentement. Si, dans le mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène, on introduit un corps capable d'absorber l'anhydride azoteux, la réaction s'arrête à la première phase, même en présence d'un excès d'oxygène ; de la contraction du volume gazeux on déduit alors la proportion de AzO qui existait dans le mélange primitif.

MM. Baudisch et Klinger ont eu recours, pour absorber Az^2O^3 au fur et à mesure de sa formation, à la potasse caustique solide. Ce choix ne nous paraît pas très heureux.

Nous avons eu, il y a quelque temps, à résoudre le même problème, soit pour analyser des mélanges gazeux contenant AzO , Az^2O , Az^2 , CO^2 , CO , soit pour étudier la pureté du bioxyde d'azote obtenu dans différentes méthodes de dosage des nitrates et des éthers nitriques. La méthode de MM. O. Baudisch et G. Klinger n'était pas applicable dans ces cas particuliers, car la potasse aurait absorbé CO^2 que contenaient nos mélanges gazeux ; de plus, il n'eut pas été facile, étant donnée la grande quantité de potasse solide employée, de recueillir le gaz restant après absorp-

MARS 1913.

tion de AzO. Nous avons résolu le problème en transformant AzO en Az²O³ et absorbant Az²O³ par une amine secondaire liquide, la monoéthylaniline.

Voici, à titre d'indication, le mode opératoire que nous avons adopté pour l'analyse d'AzO recueilli par le nitromètre de Lunge ou dans l'appareil Schlöesing.

Dans une cloche graduée, remplie de mercure et placée sur la cuve à mercure, on fait passer 80 cc. environ du gaz à analyser, puis 0cc.6 de monoéthylaniline; on ajoute, bulle à bulle, au moyen d'une pipette de Doyère, un volume d'oxygène tel qu'après absorption totale de AzO, il reste un excès d'oxygène de 5 cc. environ. Le gaz restant est alors séparé du liquide, mesuré, traité par 0cc.2 de potasse caustique (1) pour absorber CO², puis séparé de la potasse et mesuré à nouveau. La diminution de volume est égale au volume de CO². Un nouveau traitement à la potasse, identique au premier, sert à vérifier que CO² a été entièrement absorbé.

On fait alors passer dans la cloche 0cc.3 de KOH N/1 et un fragment de pastille obtenue en comprimant à la presse hydraulique de l'acide pyrogallique; on agite jusqu'à volume constant; on mesure le résidu et on l'analyse par les méthodes ordinaires.

Remarque I. — Pour absorber complètement 100 cc. d'AzO, nous avons employé, dans les conditions précédentes, 28 cc.3 d'oxygène (pour la transformation intégrale de AzO en Az²O³, la théorie exigerait 25 cc. d'oxygène); nous avons ajouté au volume *v* cc. de gaz employé pour l'analyse le volume (0,283 *v* + 5) cc. d'oxygène.

Remarque II. — Il est nécessaire d'ajouter un excès d'oxygène assez considérable par rapport au résidu, attendu que l'éthylaniline dissout un peu plus de son volume de CO² sous la pression atmosphérique et à la température de 15 à 20° (5 cc. d'éthylaniline ont absorbé 6cc.3, 6cc.5, 5cc.9, 5cc.9). Si la pression de CO² n'est que le 1/6 ou le 1/7 de la pression totale, le volume de CO² dissous sera très faible.

Expériences de contrôle de la méthode. — 1^o Volume d'AzO pur (obtenu en décomposant par la chaleur la nitrosodiphénylamine).

	69 cc.
CO ² ajouté	0cc.8
CO ² trouvé	0cc.6
Résidu non absorbable par le pyrogallate de potasse	0cc.0

(1) 100 gr. de potasse caustique en plaques pour 100 gr. d'eau.

2 ^o Volume d'AzO pur	72 cc.
CO ² ajouté	0cc.75
CO ² trouvé	0cc.68
3 ^o Volume d'AzO pur	75 cc.
CO ² ajouté	1cc.4
CO ² trouvé	1cc.2
Résidu non absorbable par le pyrogallate de potasse	0cc.0
4 ^o Volume d'AzO pur	74 cc.
CO ² ajouté	0cc.4
CO ² trouvé	0cc.33
Résidu non absorbable par le pyrogallate de potasse	0cc.0
5 ^o Volume d'AzO pur	76 cc.
CO ² ajouté	1cc.2
Az ² ajouté	1cc.5
CO ² trouvé	1cc.1
Résidu non absorbable par le pyrogallate de potasse	1cc.5

Les résultats obtenus par cette méthode ne laissent rien à désirer. Comme elle ne présente qu'un intérêt très spécial, nous avons cru inutile de la publier. La communication de MM. Baudisch et Klingler nous incite aujourd'hui à la faire connaître.

Contribution à l'étude des méthodes de dosage de l'azote dans les nitrocelluloses,

Par MM. KEHLER et MARQUEYROL.

Dans leur note sur le dosage de l'azote (1), MM. Marqueyrol et Florentin ont indiqué les principales conditions de l'emploi du nitromètre de Lunge modifié par Horn. Ces auteurs ont précisé l'influence du titre de l'acide sulfurique et de la durée de l'agitation. Les conclusions de leur travail donnaient la supériorité à la méthode nitrométrique sur la méthode Schlœsing modifiée, supériorité basée sur ce fait que l'application de la méthode Schlœsing est très délicate en raison des multiples causes d'erreurs systématiques qu'elle comporte et qui n'arrivent pas toujours à se compenser.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence qu'exerce dans la méthode nitrométrique la durée du séjour des matières (nitro-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 245.

cellulose et SO^4H^2) dans l'ampoule de l'appareil. Nous avons été conduits en même temps à comparer le degré de pureté des gaz dégagés dans le nitromètre et dans l'appareil Schlœsing modifié.

Nous avons utilisé, dans tous nos essais, un même échantillon de nitrocellulose purifiée, rendue bien homogène par pulpage et mélange soigneux. Nous appellerons cet échantillon nitrocellulose A. La quantité de nitrocellulose nécessaire à chaque essai a été séchée à 60° jusqu'à poids constant.

Cet échantillon a donné, pour le dosage d'azote par les méthodes nitrométrique, Schlœsing modifiée, Kjeldahl et Devarda modifiée, les résultats suivants, exprimés en cc. d' AzO par gramme de matière.

Méthode nitrométrique :

213,7 ; 213,3 ; 213,3 ; 213,8 ; 213,3 ; 213,2 : 213,0,
en moyenne 213,4.

Méthode Schlœsing modifiée :

207,0 ; 207,4 ; 208,0, en moyenne 207,6.

Méthode Kjeldahl :

211,7 ; 211,8 ; 211,2, en moyenne 211,6.

Méthode Devarda modifiée :

212,1 ; 212,5 ; 212,4 ; 212,0, en moyenne 212,3.

Les déterminations nitrométriques ont été faites après un séjour de 2 à 5 heures des matières dans l'ampoule de l'appareil. Les nombres relatifs à la méthode nitrométrique sont les résultats bruts des lectures, ramenés à 1 gr. de nitrocellulose et corrigés de la solubilité d' AzO dans SO^4H^2 (2 cc. d' AzO par gr. de nitrocellulose).

Analyse des gaz du nitromètre et du Schlœsing modifiée. — (Pour le mode opératoire, voir la note précédente).

a) *Nitromètre.* — 1^o Durée totale du dosage de l'azote : 2 heures environ.

AzO	99,56 p. 100
CO^2	0,22 —

Résidu insoluble dans le pyrogallate de potasse	0,22 —
---	--------

2^o Durée du séjour des matières dans l'ampoule : 5 heures et demie (cc. de gaz par gramme de nitrocellulose, corrigés de la solubilité d' AzO dans SO^4H^2 : 213,2 ; 213,0, moyenne 213,1).

AzO	99,25 p. 100
CO ²	0,50 —
Résidu insoluble dans le pyrogallate de potasse	0,25 —

b) *Schlesing modifié*. — Le gaz a été préalablement séché sur SO⁴H² (1 cc. de SO⁴H² pour 77 cc. de gaz).

AzO	98,74 p. 100
CO ²	0,29 —
Résidu insoluble dans le pyrogallate de potasse	0,97 —

Le AzO du nitromètre est donc plus pur que celui du Schlesing.

Influence de la durée du séjour des matières dans l'ampoule du nitromètre. — 1^o Durée du séjour : 27 heures (cc. de gaz par gramme de nitrocellulose, corrigés : 212,9 ; 213,7, moyenne 213,3).

AzO	98,06 p. 100
CO ²	1,52 —
Résidu insoluble dans le pyrogallate de potasse	0,42 —

2^o Durée du séjour : 48 heures (cc. de gaz par gramme de nitrocellulose, corrigés : 212,6 ; 212,3, moyenne 212,4).

AzO	98,15 p. 100
CO ²	1,46 —
Résidu insoluble dans le pyrogallate de potasse	0,39 —

3^o Durée du séjour : 192 heures (cc. de gaz par gramme de nitrocellulose, corrigés : 212,3).

AzO	97,21 p. 100
CO ²	2,28 —
Résidu insoluble dans le pyrogallate de potasse	0,51 —

Les résultats bruts donnés par le nitromètre varient donc peu quand on laisse les matières jusqu'à 27 heures et même 48 heures dans l'ampoule.

SO² prend naissance, comme l'ont constaté MM. Marqueyrol et Florentin, lorsqu'on soumet à des agitations répétées le contenu du tube à réaction, et, dans ce cas, l'odeur de SO² et son absorption par PbO² mettent nettement ce gaz en évidence. On n'en

trouve pas dans les opérations normales avec l'acide à 94-94,5 de SO^4H^2 .

Le dégagement de CO et CO^2 par action prolongée de SO^4H^2 concentré sur la nitrocellulose a été signalé par Otto Poppenberg et Erich Stephan (1). Nous avons fait à ce sujet les essais suivants :

α) Un petit ballon contenant 2gr.59 de nitrocellulose A et 80gr. d'acide sulfurique à 94,3p.100 de SO^4H^2 a été soudé à une trompe à mercure ; on a commencé par faire le vide, puis on a recueilli chaque jour, en faisant fonctionner la trompe, les gaz qui s'étaient produits. En 15 jours, on a recueilli 95cc. de gaz formés de CO^2 , de CO et d'une très faible proportion (1 à 1,5p.100) de gaz non absorbables par KOH ou Cu^2Cl^2 acide. On n'y a pas trouvé de AzO . Le gaz contient environ 50p.100 de CO^2 et 50p.100 de CO .

β) On a dissous 0gr.35 de nitrocellulose A dans 8cc. de SO^4H^2 à 94,3p.100, et l'on a abandonné le mélange, avant de procéder au dosage nitrométrique, pendant 15 jours dans un récipient ouvert. On a trouvé :

cc. de gaz par gramme de nitrocellulose, corrigés : 200,8 ; 203,4, moyenne 202,0.

AzO	99,03 p. 100
CO ²	0,52 —
Résidu insoluble dans le pyrogallate de	
potasse	0,45 —

γ) Des mélanges de SO^4H^2 et de AzO^3H , abandonnés pendant 48 heures dans l'ampoule du nitromètre, ont donné AzO pur. Par conséquent, le graissage normal des robinets n'apporte aucune perturbation.

Enfin on s'est assuré que les robinets des nitromètres ne fuyaient pas.

Ces essais montrent bien que CO et CO^2 prennent naissance dans l'action prolongée de SO^4H^2 sur la nitrocellulose, c'est-à-dire dans l'ampoule du nitromètre et non dans le tube à réaction. Il n'y a pas de gaz azotés avec CO et CO^2 . Le CO^2 que contient le gaz du nitromètre a donc été dissous par l'acide de l'ampoule, et il y a par suite intérêt à employer, pour dissoudre la nitrocellulose, le moins de SO^4H^2 possible et à augmenter le volume de l'ampoule du nitromètre.

Les dosages nitrométriques effectués dans les conditions nor-

(1) *Zeits. f. das gesammte Schiess und Sprengstoffwesen*, 1909, p. 350.

males et ceux pour lesquels la durée de séjour des matières dans l'ampoule a été portée à 5 heures et demie et à 24 heures donnent des résultats sensiblement identiques. La proportion des impuretés d'AzO dégagé s'élève parallèlement. Ces résultats ne s'expliquent qu'en admettant la formation de produits azotés ne dégageant pas leur azote au nitromètre, en même temps qu'il se forme CO et CO²; il s'ensuit une compensation telle que les résultats bruts restent à peu près constants.

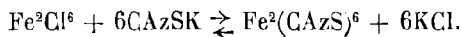
Dosage du fer dans les eaux,

Par M. E. TASSILLY.

Les méthodes de dosage du fer basées sur l'estimation de la coloration que les sels ferriques donnent avec le sulfocyanure de potassium ont été l'objet de nombreuses publications, dont la lecture ne permet pas de se faire une opinion bien nette sur la véritable valeur du procédé. Les objections portent, tantôt sur l'instabilité du sulfocyanure ferrique, tantôt sur l'incertitude des mesures colorimétriques.

C'est ainsi que, d'après Riban (1), les solutions de sulfocyanure ferrique éprouvent une dissociation progressive du sel colorant dissous.

De même, les déterminations colorimétriques de Magnanini (2) l'ont conduit à admettre un état d'équilibre.



Pour Krüss et Moraht (3), la coloration rouge n'est pas proportionnelle à la teneur en fer; elle passe par un maximum lorsque le fer et le sulfocyanure sont en proportions équivalentes.

La coloration est due à un composé (CAzS)⁶Fe²18.CAzSK ou Fe(CAzS)¹²K², dédoublable par l'eau en donnant 12CAzSK et le composé (CAzS)⁶Fe²6CAzSK ou Fe(CAzS)⁶K³.

Ces deux combinaisons ont été isolées par les auteurs, la première cristallisant avec 8H²O.

Cependant Lapieque (4), d'une part, et Tatlock (5), d'autre

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1890-1892, 3, p. 959; 6, p. 897, 946; 7, p. 81, 499.

(2) *Att. Acad. Linc.*, 1891, 4, p. 406.

(3) *Ann. Chem.*, 260, p. 493.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1889-1892, 2, p. 493, 295; 3, p. 459; 7, p. 82, 413.

(5) *Chem. Ind.*, 6, p. 276.

part, estiment qu'en se plaçant dans des conditions spéciales, le dosage est possible.

Plus récemment, Stokes et Cain (1) ont publié un long mémoire aboutissant aux mêmes conclusions. Pour éviter la dissociation du sulfocyanure ferrique, ces auteurs, comme Tatlock, dissolvent ce composé, aussitôt formé, dans un solvant organique, et c'est cette solution qui est examinée comparativement au colorimètre.

D'après Rosenheim et Cohn (2), qui ont discuté les formules données par Küss et Moraht, le composé $\text{Fe}(\text{CSAz})^{12}\text{K}^9 + 4\text{H}^2\text{O}$ serait en réalité $\text{Fe}(\text{CSAz})^6\text{K}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$. En outre, la réaction génératrice doit être effectuée en milieu légèrement acide, le sulfocyanure ferrique étant hydrolysé en milieu neutre.

C'est dans ces conditions que se sont placés Jolles (3), puis Oerum (4), pour effectuer la détermination colorimétrique du fer dans le sang.

Le dernier employait le colorimètre de Meissling (5), caractérisé par l'addition d'un appareil de polarisation permettant de créer à volonté presque toutes les couleurs du spectre et de les prendre pour base de comparaison avec le liquide à doser.

Principe de la méthode. — La méthode que nous proposons repose sur l'emploi du spectrophotomètre de Ch. Féry ; elle ne présente aucune difficulté en ce qui concerne les mesures, la précision de cet appareil dépassant de beaucoup celle qu'on peut atteindre avec les colorimètres employés ordinairement.

Il y avait lieu, en outre, de déterminer dans quelles conditions il fallait se placer au point de vue des quantités respectives de fer et de réactif pour obtenir des mesures régulières, c'est-à-dire pour éviter les phénomènes secondaires pouvant entacher d'erreur les mesures effectuées.

Dans ce but, on a recherché comment se comporte, au point de vue de l'absorption, une solution aqueuse de chlorure ferrique additionnée d'une solution aqueuse de sulfocyanure de potassium en proportions variables.

Chaque solution de sulfocyanure ferrique ainsi constituée a été examinée au spectrophotomètre de Ch. Féry, dans une cuve

(1) *Amer. Chem. Soc.*, 1907, 29, p. 409-443.

(2) *Zeits. anorg. Chem.*, 1901, 27, p. 280-303.

(3) *Zeits. anal. Chem.*, 1897, 36, p. 547.

(4) *Zeits. anal. Chem.*, 1904, 43, p. 447, 537.

(5) *Zeits. anal. Chem.*, 1904, 43, p. 137.

en verre de 2 centim. d'épaisseur, l'absorption due à l'eau étant compensée par une cuve en verre de même épaisseur contenant de l'eau et placée sur le trajet du deuxième faisceau.

La partie visible du spectre, fournie par un bec Auer, étant divisée en 26 régions au moyen d'un micromètre à 250 divisions (la raie D étant à la division 80), on a examiné pour chaque solution colorée l'absorption dans chacune de ces régions, de manière à déterminer le maximum d'absorption pour chaque solution et les variations de ce maximum d'une solution à l'autre.

Pour les essais, on a employé une solution de chlorure ferrique contenant 1 gr. de fer par litre et un excès de chlore libre. Après s'être assuré que la présence du chlore ne modifiait pas les résultats, on s'est dispensé de chasser ce gaz par ébullition de la solution, et l'on s'est borné à ramener par dilution le titre de cette solution à 0 gr.1 par litre au moment d'en faire usage.

D'autre part, la solution de sulfocyanure contenait d'après le titrage 17 gr.017 par litre, la réaction étant représentée par la formule suivante :



il fallait, pour précipiter 1 litre de solution ferrique contenant 0 gr.1 de fer, 30 cc.5 de solution de sulfocyanure, que, pour plus de sensibilité, on a ramené au dixième, soit alors 305 cc.

En résumé, il faudra, pour 10 cc. de la solution de fer, employer 3 cc.05 de sulfocyanure, ou tout simplement 3 cc., l'erreur comise de ce fait n'étant pas appréciable pratiquement.

Cela posé, on a, dans une première série de mesures, étudié l'absorption produite par des solutions contenant une quantité constante de fer (10 cc.) et des quantités de sulfocyanure allant en croissant à partir de 3 cc. Le volume total de la solution étant toujours ramené à 50 cc., les solutions mises en expérience contenaient donc invariablement 0 gr.02 par litre et des quantités croissantes de sulfocyanure 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42 cc., soit au total 16 solutions.

Pour chacune de ces solutions, on a fait 26 mesures dans les différentes régions du spectre, repérées comme il a été dit antérieurement.

L'erreur sur chaque mesure est de 1 à 2 divisions du spectrophotomètre, suivant la région du spectre utilisée.

Voici les résultats obtenus pour les trois régions les plus intéressantes :

DIVISIONS du micromètre	RÉSULTATS DES LECTURES															
	faites en examinant des solutions contenant 10 cc. de solution ferrique et les quantités de sulfocyanure mentionnées ci-dessous en centimètres cubes.															
	3	4	5	6	10	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	42
0.5	36	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
115-125	36	34	34	33	31	30	30	28	28	27	25	23	23	22	24	22
155-165	32	32	29	28	26	24	24	22	20	17	17	16	15	16	16	17
205-218	28	26	25	23	21	18	18	16	16	14	14	13	11	12	11	11
	Divisions du spectrophotomètre.															

Avec ces chiffres, on a construit trois courbes en portant en abscisses les molécules-grammes de sulfocyanure correspondant à une molécule-gramme de fer (c'est-à-dire le nombre de fois 3cc. de la solution de sulfocyanure) et en ordonnées les divisions du spectrophotomètre.

Si l'on examine une de ces courbes, par exemple celle portant le n° 1 et correspondant aux divisions 115-125 du micromètre, on voit qu'elle se compose des trois droites AB, BC, CD; l'absorption varie donc trois fois sur la longueur de cette courbe. De plus, les droites ainsi déterminées se coupent sur une ordonnée, correspondant à un nombre exact de molécules-grammes de sulfocyanure (fig. 1).

Cela semble indiquer qu'il y aurait trois combinaisons possible de sulfocyanure ferrique et de sulfocyanure de potassium correspondant aux systèmes $FeCl^3 + (CAzSK)^3 - FeCl^3 + 2(CAzSK)^3 - FeCl^3 + 11(CAzSK)^3$.

A un point E, intermédiaire entre B et C, correspondrait un état d'équilibre entre les deux combinaisons représentées par ces deux points B et C.

Au delà du point C, la courbe devient parallèle à l'axe des x; autrement dit, l'absorption demeurerait constante à partir de la concentration en sulfocyanure correspondant au point C.

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement en effectuant

une nouvelle série de mesures sur des solutions de teneur cons-

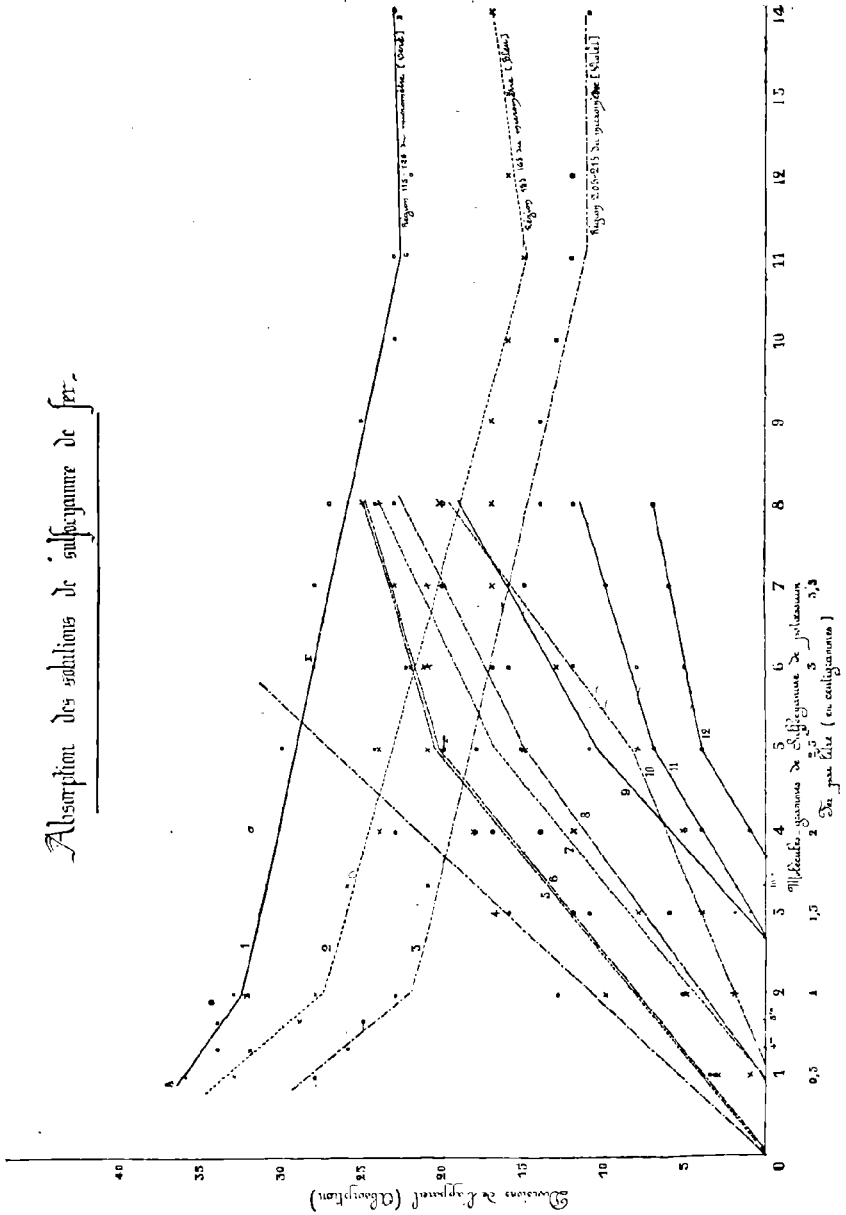


Fig. 1.

tante en fer additionnées de proportions de sulfocyanure allant en croissant jusqu'à atteindre 120 molécules.

Maximum d'absorption et maximum de sensibilité. — Les courbes établies en portant en abscisses les divisions du micromètre et en ordonnées celles de l'appareil, permettent de déterminer le maximum de l'absorption pour chaque solution (fig. 2).

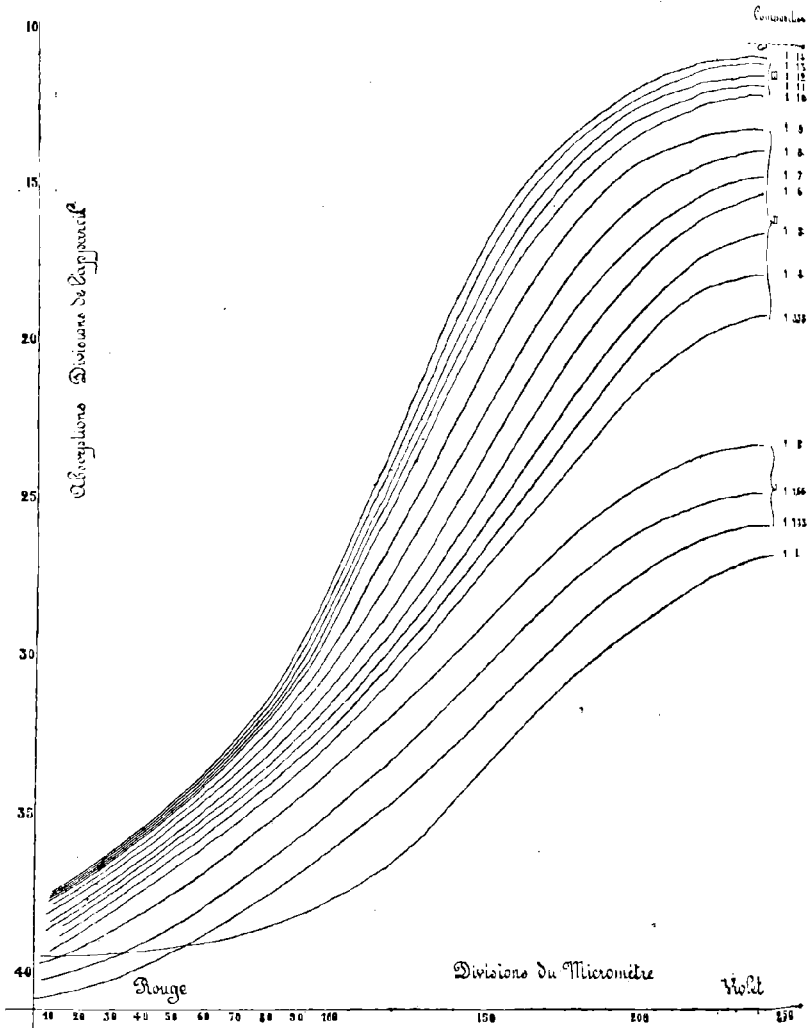


Fig. 2.

Ces courbes se partagent entre trois groupes correspondant aux trois systèmes en équilibre précédemment signalés. On constate que le *maximum de l'absorption* se trouve dans le bleu-violet

et ne correspond pas au *maximum de sensibilité*, lequel se trouve dans le vert.

Pour une nouvelle série de mesures, on a pris des solutions contenant des proportions de fer allant en croissant de 5 à

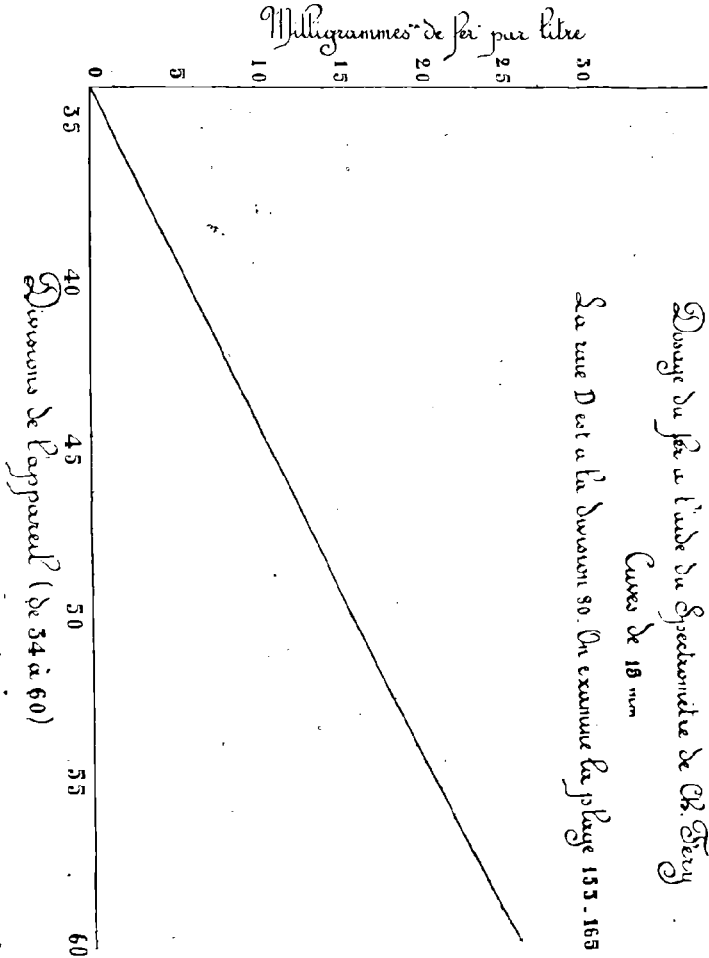


Fig. 3.

40 milligr. par litre, et l'on a réalisé, pour chacune d'elles, les trois combinaisons précédemment indiquées, en y ajoutant les quantités de sulfocyanure correspondantes et en étendant chaque fois avec de l'eau pour faire 50 cc. Les mesures ont été effectuées dans les trois régions du spectre comprises entre les divisions 115-125, 155-165 et 205-215 du micromètre.

On a porté en abscisses les chiffres lus diminués de 35 (courbes n° 2 à n° 12, fig. 1). L'allure des courbes semble indiquer que l'eau intervient en dehors des trois points précédemment repérés. Au delà de la concentration limite, ces phénomènes cessent de se produire, et l'absorption devient proportionnelle à la teneur en fer si l'on a soin d'opérer en présence d'un excès suffisant de sulfocyanure, ainsi qu'il résulte des mesures dont le détail est exposé dans le tableau ci-dessous :

Solution de fer 0gr.1 par litre.
 Solution de CAzSK 17gr.017 par litre.

Mesures effectuées

Solution de CAzSK	Fer, par litre	Lectures
10 cc.	0,0000	34
10 —	0,0080	40
10 —	0,0100	44
10 —	0,0150	49
10 —	0,0200	54
10 —	0,0250	59

Soit, en résumé, 17 centigr. de CAzSK pour 2centigr.5 de fer au plus.

La courbe (fig. 3) met en évidence la proportionnalité.

Donc il résulte de tout ce qui précède que, *en présence d'un grand excès de sulfocyanure, les absorptions mesurées au spectrophotomètres sont proportionnelles aux quantités de fer contenues dans la solution colorée.*

Actions perturbatrices. — Avant d'appliquer la méthode au dosage du fer dans les eaux, il convient d'examiner quelles peuvent être les actions perturbatrices.

Les acides sont sans action. Au contraire, on doit toujours opérer en milieu rendu acide par l'acide chlorhydrique.

Les nitrates ont une faible action rendue négligeable par la minime proportion de ces sels existant dans les eaux.

On arrive à une conclusion identique pour les chlorures.

Les sulfates ont une action très sensible, mais qui s'atténue notablement lorsqu'on a soin d'opérer en milieu chlorhydrique.

On a préparé, par exemple, des solutions contenant par litre 15 milligr. de fer et des doses *n* de sulfates en solution aqueuse contenant par litre 100 gr. de SO⁴Na² et 100 gr. de SO⁴Mg.

Valeur de <i>n</i> en cc.	Lectures
0.	48
20.	43
50.	40,5
100.	40,5
150.	40,5

Si, dans la solution pour laquelle $n = 150$, on remplace 30 cc. d'eau par 30 cc. d'HCl, on obtient comme résultat 45 à 46, nombres très voisins du chiffre normal 48.

Donc, en milieu très fortement chlorhydrique, l'influence des sulfates peut diminuer au point de devenir négligeable.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 250 cc. environ, on introduit 100 cc. d'eau et 20 cc. d'HCl, qu'on porte à l'ébullition; on ajoute de 0 gr.5 à 1 gr. de chlorate de potasse, et l'on continue à chauffer jusqu'à cessation de dégagement de chlore.

Après refroidissement, on ajoute 20 cc. de la solution de sulfocyanure à 17 gr. par litre, puis on complète le volume à 100 cc. dans une fiole jaugée, et l'on examine au spectrophotomètre.

Pour avoir la teneur en fer, on se reporte à la courbe précédemment établie.

En cas de dépôt dans la bouteille, rincer celle-ci avec HCl, réunir le liquide acide à l'eau et évaporer pour ramener au volume primitif.

Voici les nombres obtenus pour quelques eaux minérales choisies dans les divers groupes :

Eaux de :	Lectures	Fer correspondant	Fer dosé chimiquement
Orezza	44,5	0,0110	0,009
Spa	41,5	0,0075	»
Bussang	37	0,0035	0,0038
Reine du fer .	41	0,0063	0,0065
Vals	38	0,0040	»
Vittel.	37 (1)	0,0045	0,0045

Dans ces essais, les teneurs en fer déterminées par notre méthode ont été conformes aux proportions généralement admises comme normales; mais, pour obtenir plus de certitude, on a eu soin, dans quelques cas, de doser le fer par les méthodes chimiques ordinairement en usage : méthode gravimétrique pour l'eau d'Orezza, méthode volumétrique pour les autres. Dans chaque cas, la concordance a été satisfaisante.

Il est donc possible de doser le fer, tout au moins dans les eaux, en ayant recours à la coloration que donne le chlorure ferrique en présence du sulfocyanure, si l'on se place dans les conditions que nous avons indiquées et si l'on emploie comme instrument de mesure le spectrophotomètre.

Le dosage du fer dans les eaux présente à l'heure actuelle une certaine importance. On a tendance, en effet, particulièrement en Allemagne, à rechercher, pour l'alimentation en eau des villes, des eaux profondes le plus souvent ferrugineuses, qu'on

(1) Mesure effectuée sur l'eau réduite de 50 p. 100 par évaporation.

soumet avant usage à la *déferrisation*. Il importe donc de déterminer, par une méthode précise et rapide, la teneur en fer avant et après la déferrisation. Nous estimons que notre procédé peut rendre des services dans les laboratoires où s'effectue d'une manière régulière le contrôle des eaux d'alimentation.

Dosage du cuivre dans les conserves alimentaires,
Par M. E. TASSILLY.

La méthode que nous proposons est basée sur l'emploi du spectrophotomètre, la solution colorée étant obtenue par l'action du

Divisions des prismes compensateurs

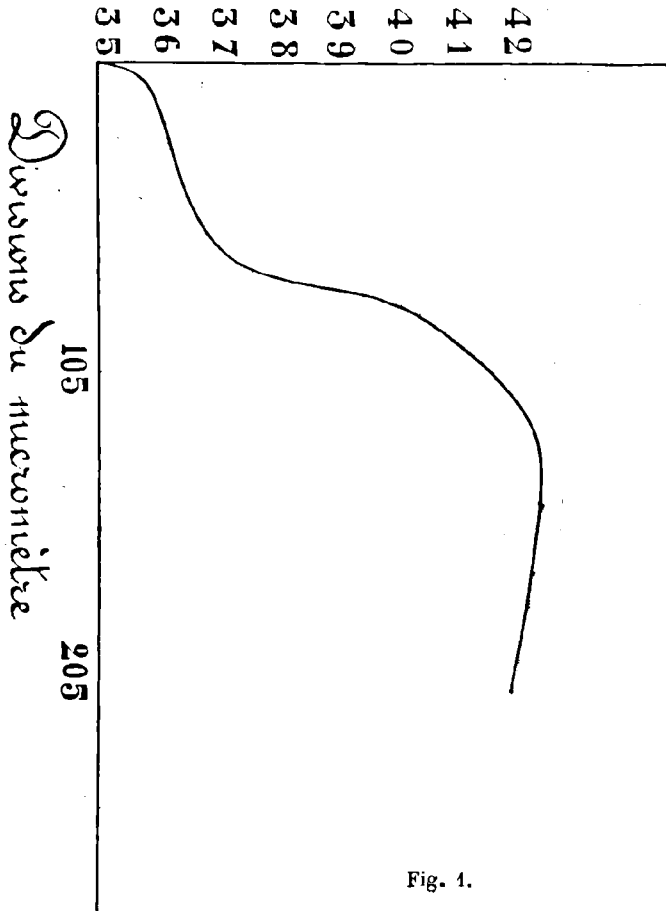


Fig. 1.

ferrocyanure de potassium sur le sulfate de cuivre résultant du traitement de la matière première.

On étudiera successivement :

1° L'action du ferrocyanure de potassium sur le sulfate de cuivre au point de vue de l'absorption ;

2° L'extraction du cuivre des conserves et son dosage au spectrophotomètre.

Etude spectrophotométrique du ferrocyanure de cuivre. — On a employé une solution A de sulfate de cuivre contenant 0gr.01 de

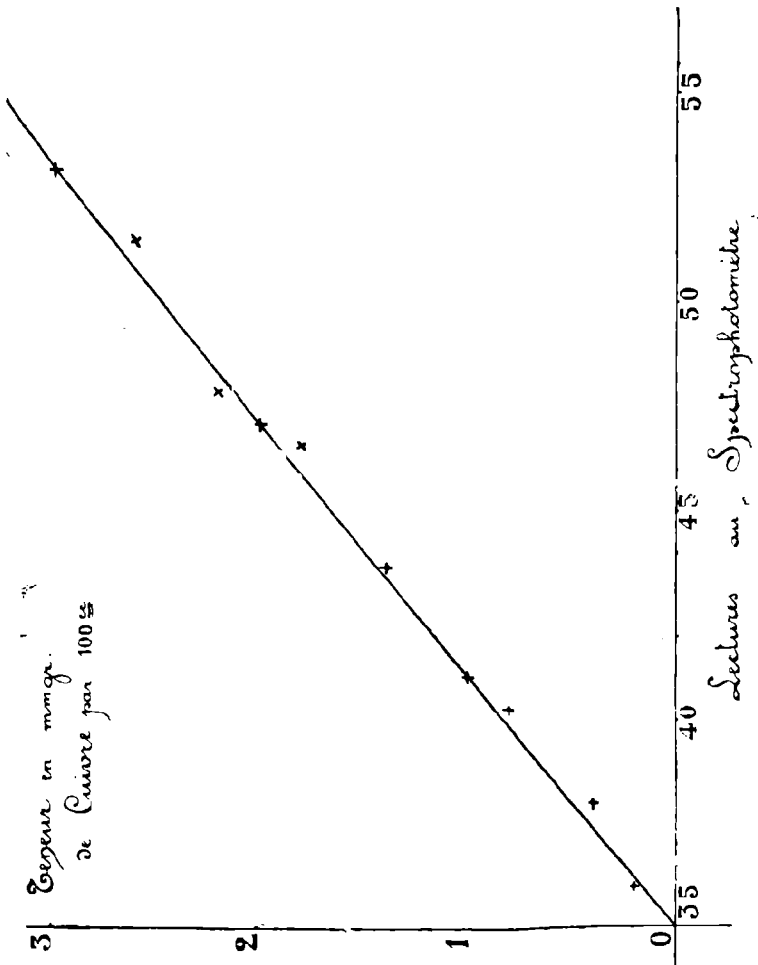


Fig. 2.

cuiivre par cc., et une solution B de ferrocyanure contenant, par cc., 0gr.07 de $\text{FeCy}^6\text{K}^3\text{H}^3\text{O}$, de telle sorte que, en vertu de la

réaction, il est nécessaire d'employer 1 cc. de solution B pour 2cc. de solution A.

On a d'abord recherché la région du spectre donnant le maximum de sensibilité, et l'on a adopté la plage située dans le vert et correspondant aux divisions 115-125 du micromètre, la raie D étant à la division 80 (fig. 1).

Pour graduer l'appareil, on a employé une solution C de cuivre préparée avec 10 cc. de solution A, qu'on a dilués à 500 cc.

On a pris de cette solution, contenant par cc. 0gr.0002 de cuivre, des doses croissantes de 0 à 15 cc., en ajoutant chaque fois 2 cc. de solution B, le mélange étant finalement étendu d'eau pour obtenir 100 cc., et l'on a fait les lectures au spectrophotomètre.

Voici le résultat de ces mesures :

Nombre de cc. de la solution C.	Milligr. de cuivre par 100 cc.	Lectures faites à l'appareil	
0.	0	35	35
1.	0,2	36	36
2.	0,4	38	38
4.	0,8	40	40,5
5.	1,0	41	42
7.	1,4	43	43,5
9.	1,8	46,5	46,5
10.	2	47	47
11.	2,2	47,5	48
13.	2,6	51	52
15.	3	53	53

Avec ces chiffres, on a tracé une courbe qui montre que l'absorption est proportionnelle à la teneur en cuivre de la solution (fig. 2).

Pour étudier la variation de la teinte en fonction de la quantité de ferrocyanure, on a employé 5 cc. de la solution de cuivre contenant 0gr.001 de cuivre, et l'on a ajouté des proportions variables de ferrocyanure à l'aide d'une solution D, comprenant un volume de 25 cc. de solution B étendu à 500 cc.

Nombre de cc. de la solution D.	Lectures au spectrophotomètre
1.	37
4.	40,5
5, 10, 20, 50	41
95.	41,5

Somme toute, à partir de 4 cc., on peut admettre que l'absorption est constante jusqu'à 95 cc. (fig. 3).

Il en résulte que l'erreur porte sur les dixièmes de milligr. ; la quantité de cuivre mise en expérience étant de 0gr.001, on trouvera des nombres variant entre 0,00090 pour 40.5 et 0,0011 pour 41.5, ce qui fait un écart de 0,0002 entre les deux déterminations extrêmes, écart correspondant à une division de l'appareil et qui est de l'ordre des erreurs d'expérience.

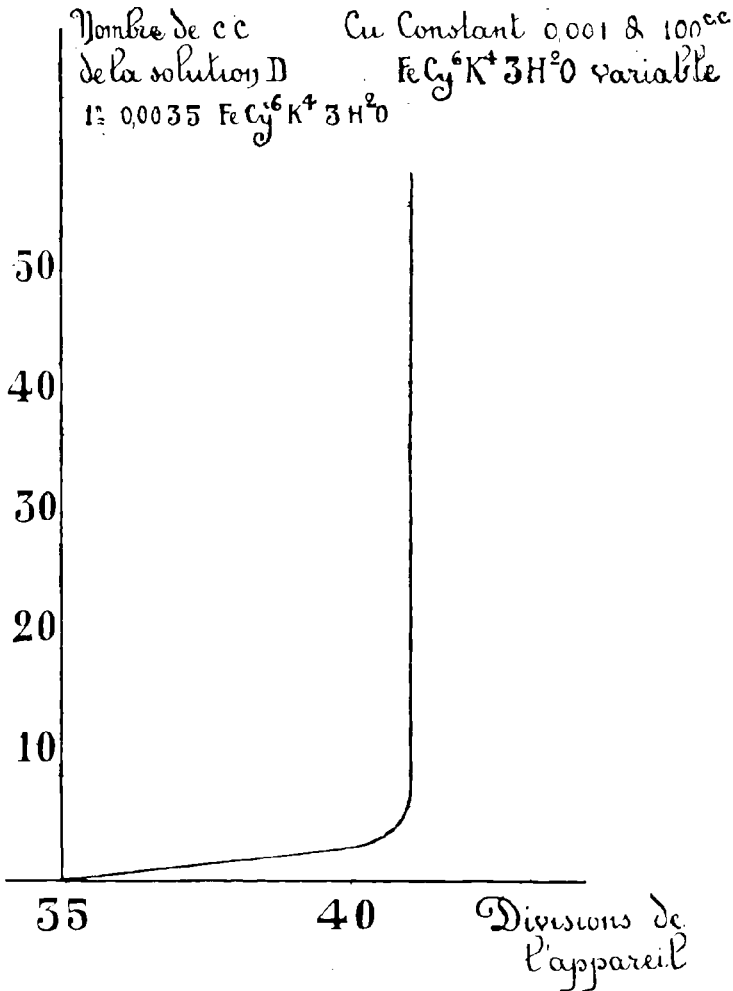


Fig. 3.

En ce qui concerne les actions perturbatrices, on a examiné plus spécialement l'action des acides, à cause du mode de destruction des matières organiques utilisé.

Les acides modifient la teinte du ferrocyanure de cuivre d'autant plus nettement que la solution est plus fortement acide.

C'est en milieu sulfurique étendu que la réaction est le plus facilement réalisable sans cause d'erreur.

Dosage du cuivre dans les conserves. Mode opératoire. — On part de 10 à 15 gr. de la conserve à examiner ; on sèche au bain-marie, puis à l'étuve ; on calcine légèrement, de manière à obtenir un résidu charbonneux ayant gardé la forme des légumes.

Après refroidissement, on reprend au bain-marie par 2 à 3 cc. de SO^4H^2 , et on laisse digérer pendant une à trois heures en triturant de temps en temps ; finalement, on ajoute de l'eau ; on filtre et on lave le résidu.

Pour séparer le fer du cuivre, on précipite ce dernier par l'hyposulfite de soude à l'ébullition ; après filtration et lavage suivant la technique généralement employée, on sèche, puis on calcine avec précaution dans un creuset de porcelaine.

Le résidu est repris par 1 à 1 1/2 cc. de SO^4H^2 et quelques gouttes d' AzO^3H ; on chauffe pour faciliter la dissolution, et l'on évapore AzO^3H et l'excès de SO^4H^2 .

Après reprise par l'eau, la solution, additionnée de 2 cc. de solution B, est amenée à 100 cc. et examinée au spectrophotomètre.

Afin de vérifier l'exactitude du procédé, on a opéré sur des conserves de légumes ne contenant pas de cuivre ; on y a incorporé une proportion de cuivre connue, et l'on a appliqué la méthode.

Dans les expériences effectuées, on a trouvé 0gr.0019 au lieu de 0gr.002. Il s'ensuit que le procédé de dosage du cuivre que nous proposons peut permettre d'évaluer avec une précision très suffisante les petites quantités de cuivre contenues dans les conserves alimentaires et d'apprécier, par suite, si leur teneur en cuivre n'est pas supérieure à celle qui est admise.

Analyse de l'acide vanadique commercial,

Par M. G. CHESNEAU, professeur d'analyse minérale et directeur du Bureau d'essais de l'Ecole des mines de Paris. (1)

L'industrie minière livre actuellement par tonnes aux métallurgistes de l'acide vanadique destiné à la fabrication du ferovanadium et des nombreux alliages vanadifères de plus en plus

(1) Congrès international de chimie appliquée de New-York, septembre 1912.

employés dans les constructions mécaniques. Ces acides vanadiques commerciaux contiennent environ 15 à 20 p. 100 d'impuretés, provenant soit des minerais (oxydes de fer et de manganèse, alumine, silice, arsenic, phosphore, etc.), soit des réactifs employés dans le traitement (notamment de la soude, qui est entraînée en quantité considérable avec l'acide vanadique, lorsque celui-ci a été obtenu au moyen du vanadate sodique produit par fusion du minerai avec le carbonate de soude). Si l'acide vanadique a été simplement desséché, il est facilement attaqué par les acides, et l'analyse ne présente pas d'autres difficultés que celles, d'ailleurs très grandes, de la séparation habituelle du vanadium d'avec les autres éléments ; mais, comme il contient alors près de 10 p. 100 d'eau, les fabricants d'acide vanadique trouvent préférable en général de le calciner pour le rendre anhydre, de façon à augmenter sa teneur en acide vanadique pur et à le rendre directement utilisable dans les traitements métallurgiques. Or, une fois calciné, l'acide vanadique commercial n'est plus que partiellement attaqué par les acides, et son analyse complète offre alors de grandes difficultés : il me paraît donc intéressant de faire connaître la méthode à laquelle m'a conduit leur étude.

1. *Humidité ; perte au feu.* L'humidité se détermine sur 1 gr. chauffé à 120°, et la perte au feu sur la même prise d'essai, calcinée au rouge au moufle en capsule de platine tarée ; il peut y avoir *gain* au lieu de *perte* au feu, si le produit commercial a été chauffé en atmosphère réductrice ou en présence de corps réducteurs ayant donné des oxydes inférieurs du vanadium.

2. *Acide vanadique ; silice ; fer ; manganèse ; chaux ; magnésie.* 4 gr. du produit bien pulvérisé est fondu en creuset de platine avec 2 à 3 gr. de carbonate de soude mélangé de 1/10 de nitre. La masse refroidie est reprise par l'eau bouillante : V_2O_5 , SiO_2 et Al_2O_3 passent en solution, tandis que les oxydes de fer et de manganèse restent insolubles avec les carbonates de chaux et la magnésie.

Le résidu insoluble, lavé sur filtre, est redissous par HCl et analysé par les méthodes habituelles ; le peroxyde de fer obtenu et le filtratum final de la magnésie contiennent quelques milligrammes d'acide vanadique entraîné ; on reprend le peroxyde de fer par fusion au carbonate de soude et lessivage à l'eau chaude, qu'on ajoute, après l'avoir acidifiée par AzO^3H , au filtratum de la magnésie également acidifié ; on concentre, et, dans la liqueur réduite à un petit volume, on dose colorimétriquement à l'eau oxygénée cette trace d'acide vanadique.

- La solution alcaline contenant V_2O_5 , SiO_2 et Al_2O_3 est acidifiée par l'acide azotique, évaporée à siccité pour insolubiliser la silice, puis reprise par AzO^3H ; on filtre la silice, puis le filtratum est rendu faiblement ammoniacal et chauffé ; s'il se produit un précipité d'alumine (ou de PO^3Al et AsO^3Al), on le filtre ; on le calcine, et l'on pèse, puis on dose comme ci-dessus colorimétriquement les traces de V_2O_5 entraîné.

Dans le filtratum ammoniacal bouillant, on précipite l'acide vanadique au moyen du nitrate de baryum par la méthode de A. Carnot (1) donnant le corps $V_2O_5 \cdot 2BaO$, qui, calciné, contient 37,24 p.100 de V_2O_5 . Le précipité n'est pas, il est vrai, rigoureusement complet, mais cette méthode offre, ainsi que je l'ai constaté, le très grand avantage, sur d'autres utilisant des vanadates plus insolubles, que le corps obtenu a une composition bien constante, et que, la méthode n'ayant introduit dans la solution que des sels incolores, il est très facile, après avoir concentré et acidifié la liqueur, d'y doser colorimétriquement à l'eau oxygénée les quelques milligrammes de V_2O_5 restés en solution.

Du poids de vanadate de baryum obtenu, on doit, le cas échéant, retrancher sous forme de phosphate et d'arséniat de baryum trimétallique les quantités correspondant aux teneurs de P_2O_5 et As_2O_5 obtenues plus loin (et dépassant celle qui a pu être entraînée par l'alumine précipitée ci-dessus).

3. *Soude.* La soude est dosée aisément par la méthode classique de Lawrence Smith (2) sur un 1 gr., mais en ayant soin d'ajouter au mélange de carbonate de chaux (8 gr.) et de chlorhydrate d'ammoniaque (1 gr.) 3 gr. de carbonate de baryum pour retenir sûrement l'acide vanadique dans le résidu insoluble ; on obtient ainsi du chlorure de sodium pur et des filtrats sans trace appréciable d'acide vanadique.

4. *Arsenic et phosphore.* On fait fondre 5 gr. du produit avec 10 gr. de carbonate de soude ; la masse est reprise par l'eau bouillante ; on acidifie par HCl ; on traite à froid par SO_2 pour réduire l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux ; on chasse SO_2 par la chaleur, puis on fait passer à froid un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on dose enfin l'arsenic dans le précipité par les méthodes ordinaires.

On porte à l'ébullition le filtratum afin d'expulser H_2S ; on le

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, t. CIV, 1887, p. 1803.

(2) *American Journal of science and art*, t. I, 1871, p. 269.

traite par 2 à 3 cc. de SO_4H^2 pur, puis on concentre à chaud jusqu'à fumées blanches de SO_4H^2 pour expulser HCl ; on a ainsi un petit volume de liqueur bleue contenant le vanadium à l'état d'acide hypovanadique, auquel on ajoute son volume de réactif molybdique et quelques grammes de nitrate d'ammoniaque, puis on chauffe pendant 2 heures à 40° ; comme, à cette température, l'acide hypovanadique n'est oxydé que très lentement par AzO^3H étendu, tout le phosphore est précipité sans que la liqueur cesse d'être bleue, et le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque n'entraîne pas de quantités appréciables d'acide vanadique.

Cette méthode, appliquée à un échantillon d'acide vanadique commercial, prélevé sur un millier de kilogrammes, m'a donné les résultats suivants :

Acide vanadique (V^2O^5)	84,9 p. 100
Soude (Na^2O)	9,6 —
Peroxyde de fer (Fe^2O^3).	3,9 —
Oxyde de manganèse (Mn^3O^4).	0,2 —
Chaux (CaO)	0,6 —
Magnésie	traces
Silice (SiO^2)	0,5 —
Acide arsénique (As^2O^5).	0,65 —
Acide phosphorique (P^2O^5).	0,02 —
Humidité	0,2 —
Total.	100,57
Gain à la calcination.	0,3

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du phosphore dans la lécithine. — M. FREUNDLER (*Bull. de la Soc. chimique de France* du 20 décembre 1912, p. 1041). — L'auteur décrit une modification de la méthode proposée par M. Bordas pour le dosage du phosphore dans la lécithine (1).

Au lieu de saponifier préalablement celle-ci par la soude alcoolique et d'éliminer les acides gras avant de procéder à l'oxydation du résidu glycérophosphorique, l'auteur oxyde directement au bain-marie la lécithine (3 à 4 gr.) par AzO^3H fumant (50 cc.) ; ce traitement permet d'obtenir, après addition d'un égal volume

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 134, p. 1592.

d'eau, une solution limpide, débarrassée de la majeure partie des matières organiques et se prêtant fort bien à l'oxydation permanganique (1); on emploie en moyenne 10 à 12 parties de $KMnO_4$ pour 1 partie de lécithine; afin d'éliminer le manganèse, il suffit de laver le précipité de phosphomolybdate, par décantation, avec 500 cc. de solution de nitrate d'ammoniaque à 7,5 p. 100.

L'auteur s'est assuré que ce mode opératoire fournit des résultats constants, qui concordent avec ceux fournis par la méthode de M. Bordas ou par la méthode au nitrate.

Recherche et caractérisation de la pilocarpine en présence de la quinine. — M. G. MEILLÈRE (Communication faite le 3 juillet 1912 à la Société de pharmacie de Paris). — La pilocarpine est fréquemment associée à la quinine dans les préparations cosmétiques, pommades ou lotions capillaires. Sa recherche en pareille circonstance est assez délicate, car la quinine plus ou moins pure, entrant dans ces préparations, et les nombreuses substances qui s'y trouvent associées ne peuvent pas toujours être suffisamment séparées pour que la réaction indiquée par le Codex (bichromate, eau oxygénée et chloroforme) puisse se produire régulièrement et être interprétée sans hésitation.

Le procédé qui a donné à l'auteur les meilleurs résultats est le suivant, basé sur la solubilité du chromate de quinine dans le chloroforme, alors que le chromate de pilocarpine est à peu près insoluble dans ce dissolvant.

Les deux alcaloïdes étant en solution très légèrement acide, on ajoute du bichromate de potasse tant que ce dernier réactif donne un précipité, puis on agite avec du chloroforme tant que ce dernier réactif se colore. Lorsque la quinine est en très grand excès, le chromate de cet alcaloïde peut être séparé en majeure partie par centrifugation ou filtration.

Le chloroforme chargé de chromate de quinine étant séparé, on ajoute du chloroforme à l'essai, puis de l'eau oxygénée, et la coloration qui caractérise la présence de la pilocarpine s'obtient alors sans difficulté.

Le chloroforme chargé de chromate est simplement dépouillé de l'acide chromique qu'il renferme par agitation avec un peu d'eau ammoniacale. On peut ensuite caractériser l'alcaloïde demeuré en solution dans le chloroforme.

Réactions et dosage du néosalvarsan. — MM. DENIGÈS et LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1912). — MM. Denigès et Labat ont déjà fait connaître

(1) MARIE. *Bull. de la Soc. chimique de France*, t. 23, p. 44.

le moyen de caractériser le salvarsan ; l'un des réactifs employés pour cette caractérisation était le couple sulfate de cuivre et eau oxygénée, qui, dans les conditions que nous avons indiquées (1), donne une coloration verte passant au rouge au contact des acides forts.

MM. Denigès et Labat avaient constaté que les oxydants, entre autres le perchlorure de fer, l'eau chlorée ou bromée, donnaient une coloration rouge-violet avec le salvarsan ; après avoir été oxydé par le permanganate de potasse, le salvarsan donne, avec le réactif de Bougault, un trouble brun-rougeâtre, suivi d'un dépôt de même couleur après refroidissement.

Ces diverses réactions se reproduisent avec le néosalvarsan.

Les acides chlorhydrique et acétique constituent de bons réactifs pour la différenciation des deux salvarsans ; avec le premier de ces acides, le néosalvarsan donne un précipité qui se dissout à l'ébullition et qui réapparaît après refroidissement. Dans les mêmes conditions, le salvarsan ne donne pas de précipité.

Avec l'acide acétique, le néosalvarsan donne un léger trouble, qui s'accroît par la chaleur et qui, après quelques instants d'ébullition, s'agglomère en grumeaux, puis en un précipité jaune. Par refroidissement, le liquide se trouble par insolubilisation du produit à l'état colloïdal. Le salvarsan ne donne rien de semblable.

Par ébullition en milieu légèrement chlorhydrique, comme il a été dit ci-dessus, le néosalvarsan s'hydrolyse, et son groupe méthylénique se détache en régénérant du formol, qu'on met en évidence avec le réactif de Schiff (fuchsine bisulfitee) ; il se forme alors une coloration violette qui vire au bleu par addition d'HCl. Le salvarsan ne donne rien dans ces conditions, parce qu'il ne renferme pas de groupement méthylénique.

En mettant dans un tube à essai gros comme une tête d'épingle de néosalvarsan, 1/2 cc. d'eau et 1 cc. de réactif de Bougault, et en portant le tube pendant 4 ou 5 minutes au bain-marie bouillant, il se forme un trouble, puis un précipité arsenical organique de couleur jaunâtre clair. Le salvarsan donne, dans les mêmes conditions, des précipités de couleur jaune-orangé.

On peut doser le néosalvarsan par le permanganate de potasse en milieu sulfurique, comme le salvarsan ; on prend dans une capsule de porcelaine 10 cc. de solution de néosalvarsan à 1,50 p. 1000 ; on ajoute 10 cc. d'eau, puis 1 cc. de SO_4H^2 concentré pur ; on porte le mélange à 60-70° ; on enlève du feu et l'on ajoute par goutte la solution de permanganate de potasse N/10. Il se forme, comme avec le salvarsan, une coloration rougeâtre, qui décroît et finit par disparaître ; à ce moment, chaque goutte de permanganate de potasse ajoutée communique au liquide une

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 309.

coloration rose persistant d'abord pendant quelques secondes, puis pendant un temps plus long ; on arrête l'affusion lorsque la coloration persiste pendant une minute environ ; à ce point, on a versé environ 10 cc. 2 ou 10 cc. 3 de réactif ; on peut alors dire que chaque cc. de permanganate de potasse N/10 correspond très sensiblement à 1 milligr. 5 de néosalvarsan.

Dosage de la caséine et du lactose dans le lait de vache. — M. MALENFANT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} novembre 1912). — Le dosage exact de la caséine présente de grandes difficultés, et les chimistes effectuent ce dosage soit par la méthode de Kjeldalh, soit par différence, sans cependant obtenir ainsi des résultats satisfaisants.

M. Malenfant parvient à obtenir la caséine, non pas à l'état grumeleux ou cailleboté, mais à l'état pulvérulent.

Dosage de la caséine. — Conformément au procédé de MM. Bordas et Touplain, M. Malenfant précipite la caséine au moyen de l'alcool à 65° acidifié avec un millième environ d'acide acétique cristallisable, et il la lave ensuite avec l'alcool à 50°, qu'il préfère à l'alcool à 35° prescrit dans le guide officiel, parce qu'il donne ordinairement des résultats plus réguliers.

Le guide officiel est muet sur le poids des pastilles de bichromate de potasse qu'on doit ajouter, dans le but d'assurer leur conservation, aux échantillons de lait de 250 cc. prélevés ; comme on trouve dans le commerce des pastilles à 25 et 50 centigr. et à 1 gr., les experts sont exposés à rencontrer des échantillons plus ou moins colorés. Si l'échantillon est simplement jaune pâle, M. Malenfant ajoute 2 gouttes d'acide acétique à 25 cc. d'alcool à 65° ; il en ajoute 3 gouttes si le lait a une couleur jaune d'or dans le but de réduire plus rapidement le bichromate et d'amener conséquemment une décoloration plus rapide du petit-lait.

En second lieu, M. Malenfant précipite la caséine dans un flacon dit col droit, bouché au liège et non dans un vase à précipiter ; pour opérer la précipitation, il compte d'abord 2 ou 3 gouttes d'acide acétique dans le flacon, et il ajoute 25 cc. d'alcool à 65° ; à l'aide d'une pipette, il mesure 10 cc. de lait, qu'il laisse écouler sur l'alcool acidifié ; il bouche et agite vigoureusement pendant 1/2 minute environ ; après 15 minutes de repos, il verse le coagulum pulvérulent sur un filtre Berzélius sans plis, taré avec un autre filtre et convenablement égoutté après imbibition avec l'alcool à 65° ; l'entonnoir avec son filtre est placé sur un matras jaugé de 100 cc., dans lequel s'écoulent le lactosérum et les liquides de lavage de la caséine.

Pour enlever les fragments de caséine qui adhèrent aux parois du flacon, M. Malenfant coupe sur un tube de caoutchouc une hauteur de 6 à 7 millimètres, ce qui constitue un anneau qu'il promène avec le doigt à l'intérieur du goulot ; cet anneau, qui

doit être d'un diamètre tel qu'il ne puisse sortir du flacon lorsqu'il y a pénétré, est introduit dans le flacon ; M. Malenfant met dans le flacon 10 cc. d'alcool à 50° ; il bouche, agite dans tous les sens et verse le liquide sur le coagulum de caséine parfaitement égoutté, en ayant soin d'arroser sur toute leur surface le filtre et son contenu ; il renouvelle cette opération plusieurs fois avec 10 cc. d'alcool à 50° ; il essuie avec précaution la bague de caoutchouc sur le bord du filtre ; finalement, il prend encore 10 cc. d'alcool à 50°, avec lequel il rince le bouchon, le goulot et la bague de caoutchouc et qu'il verse également sur le filtre ; il laisse alors égoutter ; il complète avec l'eau distillée les 100 cc. du matras ; il bouche celui-ci et le porte à la cave pour donner au lactosérum le temps de se décolorer ; ce lactosérum servira ultérieurement au dosage du lactose ; il dispose ensuite le filtre et l'entonnoir sur un flacon quelconque, et il procède à l'extraction de la matière grasse, la caséine ayant été complètement privée du lactose, lequel a été entraîné par les lavages réitérés avec l'alcool à 50°.

Pour extraire la matière grasse, M. Malenfant arrose la caséine à diverses reprises avec 10 cc. d'alcool à 95° bouillant ; lorsque l'alcool est égoutté, il lave la caséine et filtre à deux reprises avec 10 cc. d'acétone bouillante ; après égouttage de l'acétone, il lave à trois reprises successives chaque fois avec 20 cc. d'éther à 65° bouillant ; après chaque affusion d'éther, il regarde si une ou deux gouttes de liquide d'épuisement laissent sur un fragment de papier Berzelius une tache ou un cercle visible à la loupe par transparence. Lorsqu'il ne se forme plus de tache, M. Malenfant laisse d'abord la caséine sécher dans l'entonnoir, puis il achève la dessiccation au moyen d'un séjour à l'étuve à 100° pendant 7 heures. Le filtre taré est séché en même temps ; il ne reste plus qu'à laisser refroidir dans l'exsiccateur et à peser la caséine.

Le poids trouvé représente celui de la caséine augmenté du poids des sels insolubles qu'elle retient ; afin d'avoir le poids de la caséine seule, on multiplie, comme le conseillent MM. Bordas et Touplain, le chiffre obtenu par 0,925, en tenant compte des réserves formulées par ces deux auteurs.

La caséine ainsi isolée est pulvérulente, non grumeleuse ; lorsque la matière grasse est totalement enlevée, on voit déjà à froid la caséine se rétracter graduellement sur le filtre à mesure que l'éther s'évapore ; elle se détache ensuite de ce liquide, ce qu'on n'observe pas lorsque la caséine n'a pas été complètement dégraissée.

On sait avec quelle énergie la caséine précipitée retient une certaine proportion des liquides employés pour la laver ; aussi M. Malenfant estime-t-il qu'il n'est pas excessif de laisser la caséine à l'étuve pendant 7 heures.

D'après M. Malenfant, son procédé offre l'avantage d'être aussi expéditif et plus économique que ceux qui exigent l'emploi des centrifugeuses ou des appareils à épuisement continu.

M. Malenfant n'est pas partisan des procédés comportant le dosage du beurre, du lactose et de la caséine sur la même prise d'essai; avec cette façon d'opérer, on risque d'avoir un chiffre de beurre trop faible et un chiffre de caséine trop élevé ou bien l'inverse; or le dosage du beurre est trop important pour qu'on ne l'effectue pas avec la plus grande précision.

D'autre part, le dosage exact de la caséine a son intérêt pour le calcul de la constante de Cornalba (1), qui, sans présenter un caractère de précision bien rigoureux, constitue néanmoins un précieux moyen de contrôle dans le calcul du mouillage.

M. Malenfant préfère donc doser le beurre à part, au moyen de la méthode de M. Meillère, qui permet de peser directement et exactement la matière grasse; il se borne à doser dans la même prise de lait la caséine et le lactose.

Dosage du lactose. — Le dosage du lactose est effectué sur les 400 cc. de liquide portés précédemment à la cave. A la condition d'ajouter à 10 cc. de liqueur de Fehling ordinaire 5 cc. de lessive de soude à 36° et 50 cc. d'eau distillée, de chauffer sur une petite flamme, et de verser goutte à goutte le liquide lactosé, le dosage est très simple. Malheureusement, pour l'expression du résultat en lactose, il y a désaccord entre les auteurs; les uns prétendent que 10 cc. de liqueur de Fehling représentent 0 gr. 0708 de lactose hydraté; d'autres indiquent 0 gr. 0675; pour le guide officiel, ce serait 0 gr. 06925. On constate les mêmes différences chez les auteurs qui expriment les résultats en lactose anhydre: 0 gr. 0635, 0 gr. 0695, 0 gr. 0647.

Il serait bon qu'on se mît d'accord sur le point de savoir quel est le nombre qui représente le rapport réel existant entre le pouvoir réducteur du glucose et celui du lactose hydraté ou anhydre, puisque c'est sur ce rapport qu'on se base pour calculer le poids de lactose que représentent les 10 cc. de liqueur de Fehling. Sans doute, les écarts qui viennent d'être signalés n'entraînent pas des différences considérables dans les résultats; il n'en est pas moins vrai qu'il existe là un point sur lequel l'accord serait souverainement désirable.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode rapide de dosage du soufre dans les blanches grillées. — M. C. C. NITCHE (*Zeits. f. analyt. Chemie*,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 159.

1913, p. 4, d'après *J. Ind. eng. Chem.*, 1912, p. 30). — Le contrôle permanent du grillage des blendes n'est pas possible en raison du temps demandé par la méthode gravimétrique habituelle; on doit se borner à l'examen de l'échantillon moyen de la production journalière. La méthode proposée par l'auteur permet d'avoir le résultat demandé en 10 minutes, et elle donne la facilité de contrôler toutes les charges; on chauffe à 1.000° 1 gr. de matière dans un courant d'air débarrassé d'acide carbonique dans un four électrique à combustion. Les extrémités du tube de quartz sont refroidies par l'eau. SO^2 et SO^3 sont recueillis dans une lessive normale de soude.

On reconnaît la fin de la réaction à ce qu'il ne se forme plus de vapeurs d'oxyde de zinc.

On titre en retour l'excès de lessive par SO^4H^2 en présence de la phénolphthaléine.

Le soufre combiné à l'état de sulfate de chaux n'est pas déplacé, et l'on peut le calculer approximativement d'après la teneur en chaux du minerai. E. S.

Simplification dans le dosage de l'azote. — M. R. NEUMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 3, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 613). — Dans les distillations où l'on travaille avec un réfrigérant, il est superflu de recueillir le distillatum dans une solution acide, car, en évitant cette opération, il n'y a pas de perte d'ammoniaque appréciable. L'ammoniaque recueillie peut être titrée directement en choisissant judicieusement l'indicateur. Celui qui convient le mieux est la teinture de tournesol préparée d'après les prescriptions de Mohr. Pour le dosage de l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux; dosage dans lequel le déplacement se fait par la magnésie, l'auteur utilise avec avantage la cochenille. E. S.

Recherche et dosage colorimétrique du plomb, du cuivre et du zinc dans les eaux des concessions. — M. L. W. WINKLER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 38). — Pour la recherche du plomb, l'auteur recommande de faire les deux essais ci-après.

I. — A 100 cc. d'eau fraîchement prélevée on ajoute 2 cc. d'acide acétique à 10 p. 100; on dissout dans le liquide 2 gr. de chlorure d'ammonium, puis on ajoute 2 à 3 gouttes de solution de sulfure de sodium (solution au dixième de sulfure cristallisé pur, qui ne doit pas être colorée en jaune par des polysulfures). Éviter de mettre une quantité plus grande, qui aurait pour effet de donner une précipitation de soufre susceptible de contrarier la réaction; la quantité indiquée suffit d'ailleurs largement pour déceler les quantités de plomb que peuvent contenir les eaux des concessions.

II. — Une autre prise d'essai de 100 cc., fraîchement recueillie, ne contenant en conséquence que du fer au minimum, est additionnée de 2 à 3 gouttes de solution à 10 p. 100 de cyanure de potassium. Si l'eau contient des quantités notables de fer, il y a coloration en jaune-brun pâle, mais celle-ci disparaît au bout d'une demi-minute, le fer étant transformé en ferrocyanure. On attend encore pour plus de sécurité pendant 2 à 3 minutes; on dissout dans le liquide 2 gr. de chlorure d'ammonium; on ajoute 5 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100 et enfin 2 à 3 gouttes de la même solution de sulfure de sodium.

Si, dans les deux cas, le liquide est brunâtre, on peut être certain de la présence du plomb; en l'absence du cuivre, la coloration est à peu près égale dans les deux essais; en présence du plomb et du cuivre, l'essai I est plus foncé. Enfin, s'il n'y a pas de plomb, mais du cuivre, l'essai II est sans coloration. Dans l'essai I, il se produit, en présence du zinc en assez grande quantité (quelques milligr. par litre), un trouble blanchâtre; dans l'essai II, des quantités de zinc encore plus grandes ne gênent pas.

La réaction perd de sa sensibilité si l'on emploie trop de cyanure de potassium.

L'essai II doit être fait sur de l'eau absolument limpide, ne contenant pas d'hydroxyde ferrique en suspension en liqueur ammoniacale, cet oxyde n'étant pas transformable en ferrocyanure. Si l'on fait l'épreuve avec l'eau contenant de l'hydroxyde ferrique, la réaction n'est d'abord pas troublée, mais, après quelque temps, le liquide prend une coloration vert-bleuâtre due au sulfure ferreux colloïdal. On ne peut pas simplement filtrer l'eau pour opérer, car, au début de la filtration, le papier retient une partie du plomb; il faut passer une grande quantité d'eau sur le filtre pour atteindre un état d'équilibre où l'eau passe non modifiée.

Pour le dosage du plomb, on prépare les solutions suivantes qui se conservent facilement :

a) 100 gr. de chlorure d'ammonium, 10 cc. d'acide acétique concentré pur, et eau distillée q. s. par faire un volume de 500 cc.

b) 100 gr. de chlorure d'ammonium dissous dans l'ammoniaque à 5 p. 100 en quantité suffisante pour faire un volume de 500 cc.

Pour établir les types, on se sert d'une solution de nitrate de plomb dont 1 cc. = 0 milligr. 1 de Pb.

On fait le dosage comme suit : 1° dans deux bechers de 200 cc. on verse 100 cc. de l'eau à examiner, limpide, et 100 cc. d'eau distillée, puis dans chacun 10 cc. de la solution a, et 2 gouttes de solution de sulfure de sodium. On verse ensuite dans l'essai à

blanc, au moyen d'une burette, de la solution de nitrate de plomb jusqu'à égalité des deux colorations.

2° On fait deux autres prises de 100 cc. de l'eau à examiner et d'eau distillée ; on ajoute 2 à 3 gouttes de solution de cyanure de potassium. Après 2 à 3 minutes, on verse 10 cc. de la solution *b*, et l'on continue comme ci-dessus. Si l'on emploie moins de solution de plomb que dans le premier essai, c'est qu'il y a du cuivre, et le résultat le plus faible est le seul exact.

Ces essais doivent se faire sur l'eau fraîchement sortie de la distribution, c'est-à-dire sur place. S'il n'est pas possible d'opérer dans ces conditions, on risque de ne pas retrouver le plomb que l'eau peut contenir en quantités notables. On passe la totalité de l'échantillon sur un tampon de 0gr.1 d'ouate préalablement humecté d'eau pure. On passe dans la bouteille et sur ce tampon HCl dilué et chaud ; cette solution est additionnée de quelques gouttes d' AzO^3H et évaporée à siccité au bain-marie dans une petite capsule de verre. Le résidu est dissous avec l'acide tartrique, et la solution est traitée par H^2S comme pour la recherche de petites quantités de Pb et de Cu.

Il est à remarquer que le plomb est séparé en presque totalité lorsque l'eau contient de l'hydroxyde ferrique ou de l'alumine en suspension ; on peut même utiliser ce fait pour débarrasser pratiquement une eau du plomb qu'elle contient.

Pour rechercher le cuivre en présence du plomb et du fer, on additionne une prise d'essai de 100cc. d'eau contenue dans un becher, sans acidifier, de 2 à 3 gouttes de solution récente de ferrocyanure de potassium à 1 p. 100, et l'on compare la coloration obtenue avec celle que fournit l'eau pure. Si l'eau essayée ne contient pas d'hydrocarbonates (eau de pluie ou distillée), il faut y dissoudre préalablement 0,2 p. 100 de K ou NaHCO^3 . La réaction est déjà très nette avec 1 milligr. de Cu par litre, et l'on peut en retrouver 0 milligr. 5.

L'essai suivant est plus sensible et peut se faire en présence du fer, du zinc et du plomb ; on verse dans deux bechers semblables 100 cc. de l'eau à examiner ; au premier on ajoute 2 à 3 gouttes de ferrocyanure de potassium (à 1 p. 100) ; au deuxième on ajoute autant de la solution de KCy , puis, encore au premier, 2 à 3 gouttes de cette même solution de KCy , et enfin au second 2 à 3 gouttes de ferrocyanure. S'il y a du cuivre, le premier essai se colore en jaune-verdâtre ; le deuxième, qui sert de comparaison, n'est pas coloré ; on obtient la réaction avec 0 milligr. 2 à 0 milligr. 3 de cuivre par litre. Si l'on opère dans de hauts bechers sur 1000 cc. d'eau, la limite de sensibilité atteint 0 milligr. 1.

On peut baser le dosage colorimétrique du cuivre sur la coloration rougeâtre du ferrocyanure de cuivre, étant entendu que l'eau contient des hydrocarbonates.

On trouve rarement 0 milligr. 5 de cuivre par litre d'eau ; par contre, il y en a toujours des quantités plus minimales : 0 milligr. 05 à 0 milligr. 1. Le procédé de dosage suivant est recommandé pour les faibles quantités de Pb et Cu : 500 cc. d'eau sont additionnés, dans un flacon d'Erlenmeyer, de 1 gr. de AzH^3Cl , de 2 gouttes de la solution de Na^2S $9\text{H}^2\text{O}$ et enfin de 0 gr. 1 d'alun. On chauffe au bain-marie pendant 15 minutes en agitant souvent, jusqu'à ce que le précipité devienne floconneux ; on laisse reposer pendant 5 minutes ; on passe sur un tampon d'ouate de 0 gr. 2 mouillé par de l'eau pure ; on ne fait couler le précipité qu'en dernier lieu, pour que la filtration aille vite, et l'on évite de laisser trop refroidir ; il est superflu de laver le précipité.

Dans la fiole de précipitation, on verse environ 20 cc. d' HCl pur à 10 p. 100 ; on chauffe au bain-marie ; on ajoute un peu d'eau de brome, et l'on jette le tout sur le précipité, qui a été préalablement humecté aussi d'eau de brome ; on recueille dans une capsule en verre de 100 cc. et l'on recommence l'opération une ou deux fois ; on agite même le tampon de ouate dans le liquide chaud pour favoriser la dissolution du précipité ; on ajoute quelques gouttes d' AzO^3H pur, et l'on évapore à siccité au bain-marie.

Le résidu absolument sec est dissous dans 0 gr. 5 d'acide tartrique et 0 gr. 1 d'acétate de sodium cristallisé dissous dans 5 cc. d'eau chaude ; la solution est reçue dans un flacon d'Erlenmeyer de 50 cc. ; la capsule est lavée avec 5 cc. d'eau et 10 cc. d'eau saturée de H^2S . S'il n'y a ni cuivre, ni plomb, ni fer, la solution reste limpide et incolore ; en présence de Cu ou Pb, le liquide se colore en brun ; 0 milligr. 1 de Cu ou de Pb donne déjà une réaction nette. On laisse reposer pendant un jour ou deux ; les sulfures métalliques sont entraînés avec le soufre précipité ; on filtre sur un tout petit entonnoir, garni de 0 gr. 02 d'ouate, et on lave avec 20 cc. d'eau sulfhydrique. Le précipité contenu dans l'ouate est humecté d'eau de brome et dissous dans AzO^3H (10 p. 100) ; la solution, recueillie dans une petite capsule en verre, additionnée de 1 à 2 gouttes d' HCl et de 0 gr. 10 de K^2AzO^3 , est évaporée à siccité. Le résidu, redissous dans 10 cc. d'eau, additionné de KHCO^3 , sert au dosage du cuivre, puis du plomb, comme il a été dit précédemment.

Pour doser le zinc dans l'eau en présence de Pb, Cu, Fe et Mn, on traite 1 litre d'eau exactement comme il vient d'être dit pour le dosage de Pb et de Cu ; si l'on a affaire à une eau très douce, on ajoute dès le début 0 gr. 5 du KHCO^3 pur. Le précipité recueilli sur le tampon d'ouate est dissous dans l'eau de brome et HCl ; la solution, additionnée de quelques gouttes d' AzO^3H , est évaporée à siccité au bain-marie ; on redissout le résidu dans HCl et l'on évapore à nouveau à siccité au bain-marie jusqu'à cessation complète de dégagement d'acide ; on redissout dans 1 cc. d' HCl ; on

verse la solution dans une petite fiole ; on lave la capsule refroidie avec 10cc. d'eau très chargée de H^2S ; on bouche et on laisse en contact pendant une nuit. Les rapports de concentration indiqués doivent être scrupuleusement observés. On filtre le lendemain sur un très petit filtre dans une fiole de 50 cc. ; on lave avec 10cc. d'eau sulfhydrique récente ; le filtratum est acidifié avec 2cc. de $C^2H^4O^2$ concentré, additionné de 2 à 3 cc. de solution d'acétate d'ammonium à 15 p. 100. Le sulfure de zinc précipite aussitôt. En présence de 1 milligr. de zinc, le liquide est déjà fortement troublé ; la limite de sensibilité est à 0 milligr. 1. En l'absence de zinc, le liquide reste limpide même après une demi-heure.

Afin d'évaluer la quantité de zinc, on laisse reposer pendant quelques heures ; on filtre ; on lave avec une solution d' AzH^4Cl à 1 p. 100 dans l'eau sulfhydrique. Il faut laver complètement pour éliminer le chlorure d'aluminium. On redissout le précipité dans HCl , qui ne doit donner aucun résidu fixe. La solution est évaporée dans une capsule en quartz ou en verre, et le résidu est séché avec 1 à 2cc. d' AzO^3H concentré et pur ; enfin, on reprend par le moins d'eau possible et 1 à 2 gouttes d' AzO^3H ; on évapore la solution dans un creuset de platine, et l'on transforme le résidu en oxyde de zinc par une calcination prudente ; enfin, on pèse.

Comme contrôle, on transforme cet oxyde en chlorure et l'on redissout dans l'eau pour doser le chlore par la liqueur d'argent.

Lorsque la quantité de zinc est inférieure à 0 milligr. 5 par litre, on peut apprécier la quantité d'après l'importance du trouble obtenu, en comparant avec des types.

E. S.

Sur la préparation des échantillons de minerais pour l'analyse. — *Communication de la Commission chimique du « Vereins deutscher Eisenhüttenleute » (Zeits. f. angewandte Chemie, 1913, p. 1, d'après Stahl und Eisen, 1912, p. 1408).* — Une des causes principales de l'irrégularité des divers échantillons d'un même minerai réside dans l'insuffisance du mélange et surtout dans le broyage trop sommaire de la prise d'échantillon. En pratique, on se borne souvent à réduire l'échantillon final en grains de 1 millim., le produit broyé étant passé sur un tamis à 80-90 mailles au centimètre carré. Suivant la dureté du minerai, on a dans le mélange une plus ou moins grande proportion de poussière fine, qu'il est très difficile d'incorporer régulièrement au reste de l'échantillon.

Pour obtenir des échantillons suffisamment réguliers, on doit pousser le broyage assez loin pour que la *totalité* de l'échantillon passe au tamis de 493 mailles au centimètre carré (n° 60). Pour de gros échantillons, on recommande de se servir d'une machine

à mélanger. Enfin, on signale encore une source d'erreur dans l'emploi de petits tubes fermés à un bout pour conserver et peser les échantillons ; il se produit dans ce cas un classement. On recommande, pour la conservation des échantillons finis, les vases à fond rond en verre, en caoutchouc durci ou en celluloid, dans lesquels on peut faire la prise d'essai dans toutes les parties au moyen d'une petite cuillère en aluminium ou en platine.

E. S.

Dosage volumétrique du thorium en présence des autres terres rares. — MM. F. J. METZGER et F. W. ZONS (*Journ. Ind. eng. Chem.* 1912, p. 493, d'après *Journ. of. Soc. of chem. Industry*, 1912, p. 772). — La méthode proposée est basée sur le fait que, dans des conditions convenables de température et d'acidité, le thorium est précipité quantitativement sous forme de molybdate de thorium $\left[\frac{\text{Th}}{\text{Mo}} = \frac{1}{2,017} \text{ ou } \frac{1}{2,03} \right]$ par le molybdate d'ammonium, tandis que les autres terres rares ne sont pas précipitées.

A la température ordinaire, la solution contiendra 20 cc. d'acide acétique cristallisable dans 300 cc. d'eau, puis on ajoutera 1 gr. d'acétate de sodium pour neutraliser tout acide présent.

On constate le terme du titrage avec la solution de molybdate d'ammonium (environ 20 gr. par litre) par des essais à la goutte faits avec une solution de diphénylcarbazide comme indicateur (0 gr.5 diphénylcarbazide dissous dans 200 cc. d'alcool à 95° et mis en repos au moins pendant deux semaines).

Analyse des sables monazités. — 1 gr. du produit pulvérisé est chauffé pendant plusieurs heures avec 10 à 15 cc. de SO^{H^2} concentré, dans un creuset de porcelaine ; après refroidissement, le mélange est versé dans environ 700 cc. d'eau refroidie à 0° ; après repos d'une nuit, la solution est filtrée, et le résidu est lavé à l'eau froide, puis le filtratum est presque neutralisé par AzH^3 et traité par 50 cc. d'une solution froide et saturée d'acide oxalique ; on laisse reposer pendant une nuit ; on filtre les oxalates, qu'on lave avec une solution diluée d'acide oxalique ; le filtre et son contenu sont transférés dans un becher et chauffés à l'ébullition avec 20 à 25 cc. de solution de potasse caustique concentrée ; après dilution et filtration, les hydrates sont lavés à l'eau chaude et dissous dans AzO^3H dilué et chaud ; on évapore la solution à siccité au bain-marie ; on humecte le résidu avec de l'eau, et l'on évapore de nouveau à siccité ; on reprend le résidu par 300 cc. d'eau et 20 cc. d'acide acétique cristallisable, avec addition de 1 gr. d'acétate de sodium, puis on titre au molybdate jusqu'à coloration rose à la diphénylcarbazide.

Préparation de la diphénylcarbazide. — Un mélange de 23 gr. de phénylhydrazine et de 7 gr. d'urée est chauffé au réfrigé-

rant à reflux pendant 6 heures à 160-170°; après refroidissement, le produit est chauffé avec 50 cc. d'éther pendant une heure, puis l'éther est décanté; le résidu est chauffé de nouveau avec 50 cc. d'éther pendant 2 heures, et l'éther est encore décanté.

La diphenylcarbazide résiduelle est dissoute dans l'alcool, puis reprécipitée par l'eau. On répète deux fois ces opérations. La diphenylcarbazide est alors lavée, puis séchée à 103°. Tout l'appareil doit être tenu scrupuleusement propre, la moindre trace d'impureté colorant en rose cet indicateur.

P. T.

Dosage du chrome dans les bronzes contenant de l'étain et de l'antimoine. — M. H. SCHILLING (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2325, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 697).

— Le titrage d'après la méthode de Knorre est simple et rapide, mais on ne réussit qu'après séparation préalable du cuivre, qui trouble le titrage par la coloration qu'il donne à la solution. On dissout dans l'eau régale; on chasse celle-ci par SO^2H^2 ; on précipite le cuivre et l'antimoine par le fer métallique, et l'on oxyde dans le filtratum le chrome avec du persulfate. L'excès de ce dernier est détruit par ébullition avec HCl , et l'on titre l'acide chromique au moyen du sulfate ferreux.

E. S.

Réaction de l'acide tétrathionique avec les sels cuivreux. — M. A. DE BOURNONVILLE (*Annales de pharmacie de Louvain*, juillet 1912). — Les sels cuivreux présentant de grandes analogies avec les sels mercurieux, l'auteur a recherché s'ils produisent, au contact de l'acide tétrathionique (S^4O^{6-2}), un précipité semblable à celui qu'on obtient avec les sels mercurieux, et si ce précipité est un oxysulfuré.

M. de Bournonville a préparé l'acide tétrathionique en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution d'acide sulfureux jusqu'à disparition complète de l'odeur d'acide sulfureux; on a ainsi une solution d'acide tétrathionique contenant des quantités variables d'acide sulfureux ou d'acide sulfhydrique n'ayant pas réagi et tenant en suspension un précipité de soufre. On chauffe pendant deux jours au bain de vapeur pour chasser l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique, en ayant soin de remplacer l'eau évaporée, et l'on filtre à plusieurs reprises pour séparer le soufre. On obtient ainsi l'acide tétrathionique.

La solution cuivreuse a été préparée en dissolvant dans un flacon à l'émeri 5 gr. de chlorure cuivreux dans 100 cc. d'une solution contenant 20 gr. de chlorure d'ammonium et 5 gr. d' HCl , et en ajoutant quelques gouttes d'alcool pour réduire les traces de sel cuivrique qui aurait pu se former. Cette solution se conserve sans altération si le flacon est complètement rempli.

Au contact de la solution d'acide tétrathionique, cette solution

cuvreuse donne un précipité brun ; le précipité obtenu a été lavé par décantation, puis sur filtre d'abord avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium jusqu'à élimination du sel cuivreux, puis avec de l'eau jusqu'à élimination du chlorure d'ammonium ; ensuite il a été desséché.

En chauffant ce précipité avec HCl (D = 1.36) dilué des deux tiers de son volume d'eau, il s'est partiellement dissous en donnant une solution verte ; la partie insoluble, traitée par AzO^3H , a donné une solution verte et un précipité de soufre, qui a disparu par oxydation. M. de Bournonville considère donc le précipité brun comme un mélange d'oxyde cuivrique soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et de sulfure cuivrique insoluble.

Guidé par cette expérience, M. de Bournonville a entrepris le dosage du cuivre, du soufre et de l'oxygène contenus dans le précipité brun. A cet effet, il a dissous 1 gr. de ce précipité avec 25 cc. d' AzO^3H fumant ; après dissolution complète, il a évaporé à siccité au bain-marie ; il a repris par l'eau, et il a ainsi obtenu une solution verte contenant le soufre à l'état de SO^4H^2 et le cuivre à l'état de nitrate. Il a alors dosé le cuivre et le soufre ; la différence a donné l'oxygène.

Pour doser le cuivre, il a précipité par la soude une quantité déterminée de la solution ci-dessus obtenue ; il a recueilli le précipité d'oxyde de cuivre CuO , l'a lavé, desséché et pesé.

Le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryte dans le filtratum et les eaux de lavage du dosage précédent, réunis et acidulés par HCl.

Ces dosages ont donné les résultats suivants :

	Cu	S	O
A	0.719	0.1815	0.096
B	1.723	0.4795	0.0975
C	0.721	0.1805	0.0985

Les proportions de chacun des éléments donnent une composition centésimale correspondant à la formule CuO, CuS .

M. de Bournonville a fait l'expérience de contrôle suivante : il a traité par HCl dilué 1 gr. de précipité brun jusqu'à ce que rien ne parût se dissoudre ; il a séparé le résidu, et il a dosé le cuivre dans ce résidu et dans la solution ; il a ainsi obtenu les chiffres suivants :

Dans la solution	0gr.361
Dans le résidu	0gr.358

ce qui justifie la formule CuO, CuS .

Dosage du fer dans l'eau. — M. O. MAYER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2325, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 552). — L'auteur indique deux procédés, basés sur la réaction du sulfocyanure et ne nécessitant pas la préparation de liqueur de com-

paraison. Dans le premier, une quantité déterminée d'eau est concentrée dans une capsule en porcelaine avec de l'acide bromhydrique ; le résidu est additionné d'HCl et de sulfocyanure et porté à un volume connu (20 à 100 cc.) avec de l'eau distillée. Dans une seconde capsule on verse les mêmes quantités de réactifs et de l'eau, puis une solution d'alun de fer (1 cc. = 0 milligr. 025 de Fe) jusqu'à ce que les teintes soient à peu près égales ; on règle alors exactement au même volume que pour l'épreuve et l'on termine l'ajustage des teintes. Lorsqu'on fait une série d'essais, on commence évidemment la comparaison avec l'eau la moins riche, de façon à pouvoir faire tous les titres avec le même type, qu'on règle progressivement selon les teintes croissantes en intensité.

Dans la seconde méthode, 100 cc. d'eau sont additionnés d'acide bromhydrique, puis de sulfocyanure et d'un mélange d'alcool amylique et d'éther ; le sulfocyanure ferrique passe en solution dans ce dissolvant. Si l'alcool ne prend aucune coloration, l'eau est pratiquement exempte de fer. On peut ainsi déceler 0 milligr. 001 de fer, soit 0 milligr. 01 par litre d'eau. Les eaux à 0 milligr. 1 de fer par litre prennent déjà une coloration nettement rose par l'addition du réactif ; lorsque la teneur est supérieure à 0 milligr. 2, la solution aqueuse est elle-même colorée en rose. Pour le dosage quantitatif, on opère dans les mêmes conditions avec de l'eau distillée à laquelle on ajoute une solution d'alun de fer (1 cc. = 0 milligr. 01 de Fe) jusqu'à égalité de teinte. On dose ainsi le fer total ; si l'on ne traite pas par l'acide bromhydrique, on n'a que le fer au maximum. E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie inorganique, par A. F. HOLLEMAN, professeur de chimie à l'Université d'Amsterdam. 1^{re} édition française, par E. H. RACINE, 1 vol. de 526 pages. (Geisler, éditeur, 1, rue de Médecis, Paris). Prix : 16 fr. — Le lecteur sera certainement séduit par le nouveau mode d'exposition employé par l'auteur et qui consiste à introduire graduellement, à propos de faits caractéristiques, les lois fondamentales de la chimie physique, sans restreindre la partie purement descriptive.

Cette opinion est excellemment exprimée par M. le professeur Ph. A. Guye dans la préface qu'il a consacrée à cette traduction.

« En terminant l'étude de ce livre excellent, dit-il, le lecteur aura l'impression d'avoir revu toutes les observations principales et tous les faits saillants des traités classiques de chimie, et de posséder en plus un corps de doctrines relativement simples, embrassant beaucoup de faits et en faisant prévoir un plus grand nombre encore ; dans le même temps où l'on n'apprenait autrefois que la partie descriptive de la chimie inorganique, il se sera mis au courant de toute la chimie

physique moderne dans ses parties essentielles, de telle sorte que l'étude d'un ouvrage plus complet, relatif à cette discipline, qui se serait présentée pour lui, suivant la didactique ancienne, comme un travail ardu et rébarbatif, lui apparaîtra comme un simple travail de classement. »

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Prix de la Société chimique de France pour 1913.

— *Prix du Syndicat des huiles essentielles* (Fondation PILLER) (Valeur du prix pour la solution de l'une des questions, 300 fr.). — 1^o Etude de la solubilité des huiles essentielles dans l'alcool éthylique ramené à divers degrés (de 30° à 95°).

2^o Etude comparative des huiles essentielles et parfums naturels et de leurs succédanés synthétiques ou artificiels (amandes amères, bergamote, jasmin, néroli, rose, violette, musc, coumarine, vanille, etc.). Caractérisation et dosage des mélanges et des falsifications.

Le Syndicat impose la condition que le prix ne pourra être accordé que pour un travail ayant été publié dans le *Bulletin*, en un ou plusieurs fragments.

Prix de la Pharmacie centrale de France (Fondation BUCHER) (250 fr.). — Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques (250 fr.). — Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits nettement pharmaceutiques (préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc.).

(Secrétariat du Syndicat, 24, rue d'Aumale).

Prix de la Chambre syndicale des corps gras (Prix pour chacune des questions, 250 fr.). — 1^o Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses, aussitôt après l'abatage des animaux, et qui peuvent influencer le goût et l'odeur des *premiers jus* servant à la fabrication de l'oléo-margarine.

2^o Etude des procédés permettant, pendant la clarification des *premiers jus*, une élimination complète des impuretés en suspension, gouttelettes d'eau et membranes, celles-ci devenant, en peu de temps, des centres d'altération.

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'Inspection spéciale.

(Secrétariat du Syndicat, 40, rue du Louvre).

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines (200 fr.). — Trouver un procédé pratique et rapide, basé sur une réaction chimique, pour reconnaître le degré de blutage d'une farine (Cette question offre un intérêt spécial pour le contrôle des farines présentées à l'apurement des comptes d'admission temporaire, ainsi que de celles destinées à l'alimentation de l'armée et qui, d'après une décision récente, doivent être blutées à 70 p.100).

(Secrétariat du Syndicat, à la Bourse de Commerce).

Prix de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris (Valeur du prix pour la solution de l'une ou l'autre des questions, 500 fr.). — 1^o Rapport entre les différents extraits, c'est-à-dire extrait à 100^o, extrait densimétrique, extrait dans le vide, l'extrait sec ayant pratiquement une très grande importance dans les transactions et dans l'interprétation de l'analyse.

2^o Procédé nouveau pour le dosage de la glycérine dans les vins, et spécialement dans les vins sucrés.

3^o Recherche de l'acide tartrique ajouté aux vins.

4^o Méthode simple et générale pour découvrir les matières colorantes artificielles dans les vins.

5^o Procédés et appareils nouveaux permettant un dosage plus rapide ou plus exact des éléments du vin : alcool, acide tartrique, tannin, glycérine, acides volatils, etc..

6^o D'une façon générale, toute recherche constituant un progrès fait en science œnologique et utile au commerce des vins.

(Secrétariat du Syndicat : 2, rue du Pas-de-la-Mule).

Prix du Syndicat des négociants en miel en gros (Valeur du prix pour la solution de l'une ou l'autre des questions, 1 000 fr.). — 1^o Caractérisation du sucre industriellement inverti, ajouté frauduleusement au miel.

2^o Dosage pratique du saccharose, en évitant l'emploi d'appareils coûteux (une dose de saccharose supérieure à 6 ou 10 p.100 indiquant que les abeilles ont été nourries au sucre).

3^o Caractérisation des dextrines, qui, par leur présence, indiquent une addition de glucose commercial.

S'adresser pour toute communication et pour échantillons à MM. Lefebvre et Cie, 99, rue de la Verrerie.

Prix Chevreul (3.000 fr.). — Ce prix est destiné à encourager ou à récompenser des recherches faites dans le but d'obtenir un procédé industriel de préparation de la glycérine à partir d'autres produits que les corps gras.

Le prix de revient ne devra pas dépasser deux francs le kilo pour la *glycérine pure*.

Le mémoire n'aura pas besoin d'avoir été publié; il sera soumis dans les conditions ordinaires à l'appréciation de la Commission des prix.

Conditions générales. — Les membres étrangers à la Société peuvent concourir pour ces prix.

Les candidats, dont les travaux n'ont pas été publiés au *Bulletin*, devront envoyer, avant le 1^{er} octobre 1913, deux exemplaires de leur mémoire aux bureaux de la Société, 44, rue de Rennes. L'un de ces exemplaires sera transmis au Syndicat intéressé.

Les travaux seront jugés par la Commission des prix, dans laquelle siègera, avec voix délibérative, le donateur ou le président du Syndicat donateur.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront aux concurrents qui en feront la demande les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux.

Les récompenses accordées donneront droit au titre de lauréat de la Société chimique de France.

3^e Congrès international du froid. — Le 3^e Congrès international du froid, organisé par l'Association internationale du froid, se réunira cette année aux Etats-Unis et durera du 14 au 24 septembre.

L'emploi du temps et le programme élaboré assureront aux congressistes européens qui feront le déplacement un voyage aussi instructif qu'intéressant.

Les congressistes doivent se trouver réunis le 14 septembre à New-York, pour aller à Washington, où aura lieu, le 15 septembre, l'ouverture officielle du Congrès et où les congressistes étrangers seront présentés au président des Etats-Unis.

Les travaux du Congrès commenceront effectivement à Chicago le 17 septembre.

La journée du 23 septembre sera employée à une excursion à Milwaukee, et, durant tout le Congrès, aura lieu une Exposition de matériel frigorifique et de conservation des denrées périssables.

Le voyage en sleeping de New-York à Washington et Chicago et retour à New-York par les chutes du Niagara sera gratuit pour les membres titulaires du Congrès venant d'Europe.

Les conditions d'admission au Congrès sont les suivantes ; les membres titulaires paient une cotisation de 4 dollars ; les membres associés faisant partie de la famille des membres titulaires paient une cotisation de 2 dollars. *Exception* : les membres de l'Association internationale du froid ne paient qu'une cotisation de 2 dollars pour être inscrits comme membres titulaires du Congrès.

Adresser toutes les adhésions et demandes de renseignements concernant le Congrès au Secrétaire de l'Association internationale du froid, 9, avenue Carnot, à Paris.

Distinction honorifique. — Nous apprenons que M. Lacombe, de Lille, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé Officier d'Académie. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle électrode pour l'analyse électrolytique,

Par M. L. BERTIAUX,

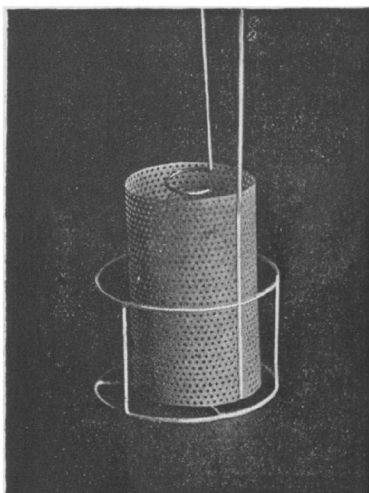
chef du laboratoire central de la Compagnie française des métaux.

Le côté original de cette électrode consiste dans la suppression de la toile de platine et son remplacement par une feuille de platine iridié à 10p.100, perforée mécaniquement.

Elle est constituée par un cylindre en feuille perforée, auquel est soudé à l'autogène une tige suffisamment rigide, également en platine iridié à 10p.100 ; la spirale qui va avec cette électrode est à peu près la même que celle de l'appareil de M. Hollard, avec cette différence qu'elle a une forme plus cylindrique.

On peut également se servir des spirales de l'appareil de M. Hollard, en redressant les trois montants soutenant la bête extérieure et modifiant les spires intérieures en les rendant plus cylindriques.

Cette nouvelle électrode, qui convient très bien pour tous les dosages (cuivre, plomb, fer, nickel, cobalt, zinc, antimoine, bismuth, cadmium, etc.) possède tous les avantages de l'électrode en toile de platine et en supprime les nombreux inconvénients (déformation et détérioration rapides, réparation presque impossible) ; de plus, les fils de la toile sont plus ou moins bien soudés au bâti de l'appareil, ce qui peut donner lieu à des pertes de platine, très légères il est vrai, mais cependant très ennuyeuses au cours d'une analyse.



AVRIL 1913.

Dimensions de l'appareil :

Electrode perforée.	Millim.	Spirale.	Millim.
Hauteur du cylindre	63	Diamètre du fil (1)	1
Diamètre	40	Diamètre extérieur de la partie cylindrique formée par les spires	14
Epaisseur	0,15	Hauteur totale de la partie cylindrique formée par les spires	70
Diamètre des trous	1	Diamètre de la spirale	56
Ces trous sont séparés les uns des autres par un espace de	1	Hauteur des 3 supports maintenant la bête supérieure	35
Epaisseur de la tige (diamètre) (1)	1,5	Hauteur totale de la spirale	243
Hauteur totale de l'électrode	235		

Outre ces appareils grand modèle, on peut se servir d'appareils de plus petit modèle, dont nous donnons ci-dessous les dimensions :

Electrode perforée.	Millim.	Spirale.	Millim.
Hauteur du cylindre	42	Diamètre du fil (3)	1
Diamètre	30	Diamètre extérieur de la partie cylindrique formée par les spires	12
Epaisseur	0,15	Hauteur de cette partie cylindrique	45
Dimensions des trous (diamètre)	1	Diamètre de la spirale	38
Ces trous sont séparés les uns des autres par un espace de	1	Hauteur des 3 supports maintenant la bête supérieure	25
Epaisseur de la tige (diamètre) (2)	1,25	Hauteur totale de la spirale	220
Hauteur totale de l'électrode	210		

Oxydation du chlorure stanneux à l'air en présence du chlorure ferreux,

Par MM. T. WARYNSKI et W. TOWKIEWICZ.

Nous avons recherché si la présence de substances minérales ou organiques peut exercer une action catalysante sur la vitesse d'oxydation à l'air de solutions chlorhydriques de chlorure stanneux, solutions qui, on le sait, sont extrêmement oxydables.

(1) A l'extrémité supérieure de la spirale, le fil doit être renforcé sur une longueur de 40 millim. environ et avoir 1 millim.5 de diamètre; c'est, en effet, cette partie qui fatigue le plus par le serrage de l'électrode avec le vis du pont.

(2) La tige, légèrement aplatie à son extrémité inférieure, est soudée à l'autogène sur toute la hauteur de la génératrice du cylindre perforé.

(3) Même observation qu'en (1); la tige doit être renforcée sur une longueur de 35 millim. environ et avoir 1 millim.25 de diamètre.

Nous avons procédé comme suit : dans des flacons cylindriques de verre blanc de même provenance et de mêmes dimensions, nous avons introduit des volumes connus de solution de chlorure stanneux, que nous avons laissés exposés à l'air pendant des temps connus ; nous avons compensé dans la mesure du possible les erreurs inhérentes à la méthode par le nombre de déterminations indépendantes faites par une même série d'expériences ; nous avons opéré, en général, avec des solutions de chlorure stanneux M/50, contenant M/2 de HCl ; nous avons suivi les progrès de l'oxydation par des dosages volumétriques à l'iode du chlorure stanneux résiduel.

Sur 28 sels minéraux étudiés, un seul s'est montré *actif* : le chlorure ferreux ; celui ci exerce sur le processus d'oxydation, une action très nettement *accélératrice*. Cette action croît d'abord avec la concentration du catalyseur, puis elle passe par un maximum et décroît. C'est ce qui ressort des tableaux suivants où les progrès de l'oxydation du chlorure stanneux sont représentés en p. 00 de sel oxydé.

Ce maximum correspond à la concentration du chlorure ferreux M/5000 dans une solution de chlorure stanneux M/50.

TABLEAU I.

Solutions étudiées	SnCl ² oxydé en 2 jours
SnCl ² M/50 témoin.	16,84 p. 100
id. + FeCl ² M/50000	26,23 —
id. + id. M/10000	75,20 —
id. + id. M/5000	84,80 —
id. + id. M/1000	75,25 —
id. + id. M/500	68,14 —

TABLEAU II.

	Après 1 jour
SnCl ² M/50 témoin.	8,74 p. 100
id. + FeCl ² M/10000	33,04 —
id. + id. M/7000	39,54 —
id. + id. M/5000	40,73 —
id. + id. M/3000	40,62 —
id. + id. M/1000	36,7 —

TABLEAU III.

	Après 2 jours
SnCl ² M/50 témoin.	16,58 p. 100
id. + FeCl ² M/20000	68,81 —
id. + id. M/10000	84,1 —
id. + id. M/5000	87,5 —
id. + id. M/1000	81,3 —
id. + id. M/400	50,2 —

- Les chiffres fournis pour chaque série d'expériences sont la moyenne d'au moins trois analyses concordantes.

Nous avons expérimenté avec des concentrations en FeCl^2 croissant jusqu'à M/1; nous avons constaté qu'à partir du maximum, l'activité du catalyseur continue à décroître.

Dans des expériences de courte durée (une heure), avec de grandes surfaces d'oxydation, nous avons constaté que le rapport entre les quantités de chlorure stanneux oxydées en l'absence du chlorure ferreux et de celles oxydées en présence du catalyseur était à peu près constant. Soit $x_1, x_2, x_3 \dots$ le p. 100 d'oxydation en l'absence du catalysant; $y_1, y_2, y_3 \dots$ le p. 100 d'oxydation en présence du catalysant. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

$$\begin{cases} x_1 = 16,53 \\ y_1 = 68,94 \end{cases} \quad \frac{y_1}{x_1} = 4,17$$

$$\begin{cases} x_2 = 12,5 \\ y_2 = 53,75 \end{cases} \quad \frac{y_2}{x_2} = 4,29$$

$$\begin{cases} x_3 = 13,82 \\ y_3 = 60,88 \end{cases} \quad \frac{y_3}{x_3} = 4,33.$$

La réaction était ici à peu près quatre fois plus rapide en présence du catalysant.

Au cours de nos essais, nous avons en outre observé les faits suivants :

1° AzO^3H , même à très forte concentration, n'exerce aucune action catalysante sur le chlorure stanneux ;

2° HCl exerce d'abord une légère action retardatrice; plus tard, la concentration augmentant, l'action devient accélératrice ;

3° SO^4H^2 exerce une légère action retardatrice ;

4° Les chlorures de cuivre, de cadmium, de palladium accélèrent légèrement la réaction. Pour le chlorure de palladium, l'activité croît avec la concentration en catalysant.

Nous avons évidemment tenu compte du pouvoir réducteur du chlorure de palladium.

Conclusion. — Le résultat le plus net de nos expériences est l'énergique action accélératrice du chlorure ferreux sur le processus d'oxydation à l'air des solutions chlorhydriques de chlorure stanneux. Cette action varie avec la concentration du catalysant; elle passe par un maximum, qui correspond à M/5000 de chlorure ferreux pour une solution M/50 de chlorure stanneux, c'est-à-dire pour le rapport de 100 molécules de chlorure stanneux à 1 molécule de chlorure ferreux.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'École de chimie de Genève).

Observations sur la méthode de W. Winkler pour la détermination de l'acide carbonique dans les eaux,

Par MM. J. CASARES et S. PINA DE RUBIES.

La détermination de CO_2 total dans les eaux offre toujours certaines difficultés. Le procédé de Fresenius, fondé sur l'emploi de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, exige que ce réactif soit exempt de CO_2 , ou bien il faut savoir quelle quantité il en renferme, ce qui n'est pas facile à cause de la non-homogénéité de la masse, qui contient toujours de petits morceaux de carbonate non transformés en chaux caustique.

La méthode proposée par Treadwell (1) est sans doute la meilleure, mais elle exige un appareil compliqué et très lourd, qu'il est très difficile de transporter dans certaines régions, si l'on veut faire les essais sur place.

Pour cette raison, la méthode de L. W. Winkler (2) nous a paru très commode et très ingénieuse; aussi l'avons-nous employée dans quelques expériences, mais les résultats obtenus n'ont pas été complètement satisfaisants.

Nous avons alors contrôlé cette méthode par une série d'essais faits avec des quantités de CO_2 rigoureusement connues.

Le dispositif adopté dans nos essais est celui que Winkler décrit dans son mémoire (3). L'eau employée a toujours été bouillie afin de chasser CO_2 , et le zinc a été traité par HCl pour détruire les traces de CO_3Zn qui pouvaient éventuellement le recouvrir.

Le gaz CO_2 a été absorbé dans des tubes en U contenant de la chaux sodée et, dans d'autres expériences, il a été absorbé dans un appareil à potasse.

Nous avons préparé une série de solutions de différentes concentrations, en partant du carbonate de soude chimiquement pur.

On a fait d'abord quatre expériences à blanc avec de l'eau distillée non bouillie et en prolongeant le courant d'hydrogène pendant 12 heures. Les tubes en U, de même que l'appareil à potasse augmentèrent de poids. Les résultats obtenus furent :

TABLEAU I.

Appareil à potasse	1 ^{er} essai	2 ^e essai	Tubes à chaux sodée	3 ^e essai	4 ^e essai
	0,0023	0,0013		0,0009	0,0012

(1) TREADWELL. *An. Ch.*, 5 Auf., 1914, 327.

(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, XLII, p. 735.

(3) *Loco citato*.

Répétant ensuite l'expérience avec de l'eau distillée et bouillie, l'augmentation observée fut nulle dans un essai et négligeable dans le deuxième (0gr.0002).

Sûrs de l'appareil et de la pureté des réactifs, nous avons procédé à quatre essais en prenant des quantités de carbonate semblables à celles employées par L. Winkler.

Voici les chiffres obtenus :

TABLEAU II.

	CO ² Na ²	CO ² théorique	CO ² trouvé	Différence
Appareil à potasse	0,2959	0,1227	0,1252	+ 0,0025, soit 2 p.100
	0,3699	0,1534	0,1562	+ 0,0028, — 1,9 —
Tubes à chaux sodée	0,2959	0,1227	0,1167	- 0,0060, — 4,8 —
	0,3699	0,1534	0,1559	+ 0,0025, — 1,6 —

Si nous comparons le tableau II avec le tableau III emprunté à la note de Winkler (1), nous voyons que les erreurs commises par nous sont beaucoup plus grandes.

TABLEAU III.

CO ² HK	CO ² théorique	CO ² trouvé	Différence
0,4436	0,1949	0,1910	- 0,0009, soit 0,4 p.100
0,3018	0,1326	0,1339	+ 0,0013, — 0,9 —
0,3287	0,1444	0,1446	+ 0,0002, — 0,1 —
0,2969	0,1304	0,1297	- 0,0007, — 0,5 —
0,2788	0,1225	0,1229	+ 0,0004, — 0,3 —

Nous avons répété les expériences avec des quantités plus petites de carbonate, et les erreurs obtenues sont encore plus fortes.

TABLEAU IV.

	CO ² Na ²	CO ² théorique	CO ² trouvé	Différence
Potasse	0,0860	0,0356	0,0311	- 0,0045, soit 12,6 p.100
	0,1068	0,0443	0,0484	+ 0,0041, — 9,2 —
	0,1720	0,0713	0,0666	+ 0,0147, — 20,6 —
Chaux sodée	0,2219	0,0920	0,0889	- 0,0031, — 3,3 —
	0,1068	0,0443	0,0465	+ 0,0022, — 4,9 —
	0,2219	0,0920	0,0935	+ 0,0015, — 1,6 —

(1) *Zeits. f. analyt. Chemie*, XLII, p. 737.

Dans le but de connaître l'influence exercée par le courant d'hydrogène, nous avons, dans les essais suivants, laissé passer ce gaz pendant 12 heures, et, dans les résultats obtenus, nous n'avons pas remarqué d'écart notable, comparés avec les résultats précédents, comme on peut s'en rendre compte par l'examen des tableaux suivants et des tableaux IV et VI :

TABLEAU V.

	CO ² Na ²	CO ² théorique	CO ² trouvé	Différence
Potasse	0,0427	0,0177	0,0188	+ 0,0011, soit 6,3 p.100
	0,1068	0,0443	0,0487	+ 0,0044, — 9,9 —
Chaux sodée	0,0427	0,0177	0,0191	+ 0,0014, — 7,9 —
	0,1068	0,0443	0,0420	- 0,0023, — 5,1 —

Si nous prenons maintenant de très petites quantités de CO²Na², les erreurs seront considérables, comparées à la quantité de substance prise :

TABLEAU VI.

	CO ² Na ²	CO ² théorique	CO ² trouvé	Différence
Potasse	0,0213	0,0088	0,0125	+ 0,0037, soit 42 p.100
	0,0427	0,0177	0,0148	- 0,0029, — 16,3 —
	0,0427	0,0177	0,0278	+ 0,0101, — 57 —
Chaux sodée	0,0213	0,0088	0,0057	- 0,0031, — 35,2 —
	0,0427	0,0177	0,0263	+ 0,0086, — 48,5 —
	0,0427	0,0177	0,0212	+ 0,0035, — 19,7 —

Bien qu'ayant scrupuleusement suivi les indications de Winkler, nous ne sommes pas arrivés aux mêmes résultats ; nous avons eu des erreurs d'autant plus importantes que la quantité de CO² était plus faible.

Pour nous en rendre compte, nous avons résumé toutes nos expériences dans le tableau VII :

TABLEAU VII.

CO ² Na ²	CO ² théorique	CO ² trouvé	Différences
0,0213	0,0088	0,0125	+ 0,0037, soit 42 p.100
0,0213	0,0088	0,0057	- 0,0031, — 35,2 —
0,0427	0,0177	0,0278	+ 0,0101, — 57 —
0,0427	0,0177	0,0253	+ 0,0086, — 48,5 —
0,0427	0,0177	0,0212	+ 0,0035, — 19,7 —
0,0427	0,0177	0,0148	- 0,0029, — 16,3 —
0,0427	0,0177	0,0191	+ 0,0014, — 7,9 —
0,0427	0,0177	0,0188	+ 0,0011, — 6,3 —
0,0860	0,0356	0,0311	- 0,0045, — 12,6 —
0,1068	0,0443	0,0487	+ 0,0044, — 9,9 —
0,1068	0,0443	0,0484	+ 0,0041, — 9,2 —
8,1068	0,0443	0,0420	- 0,0023, — 5,1 —
0,1068	0,0443	0,0465	+ 0,0022, — 4,9 —
0,1720	0,0713	0,0566	- 0,0147, — 20,6 —
0,2219	0,0920	0,0889	- 0,0031, — 3,3 —
0,2219	0,0920	0,0935	+ 0,0015, — 1,6 —
0,2959	0,1227	0,1167	- 0,0060, — 4,8 —
0,2959	0,1227	0,1252	+ 0,0025, — 2 —
0,3699	0,1534	0,1562	+ 0,0028, — 1,8 —
0,3699	0,1534	0,1559	+ 0,0025, — 1,6 —

Les conclusions que nous pouvons tirer de ce qui précède, c'est que la méthode de L. Winkler, lorsqu'il s'agit de déterminer de très petites quantités de CO² dans les eaux, donne des écarts beaucoup trop forts et qu'elle est par conséquent inapplicable dans ce cas.

Si l'on peut se contenter de résultats approximatifs à 4 milligr. près, elle est encore susceptible d'être employée.

(Laboratorio de química analítica de la Junta para ampliacion de Estudios de Madrid).

Appareil pour la mesure des gaz,

Par M. P. NICOLARDOT.

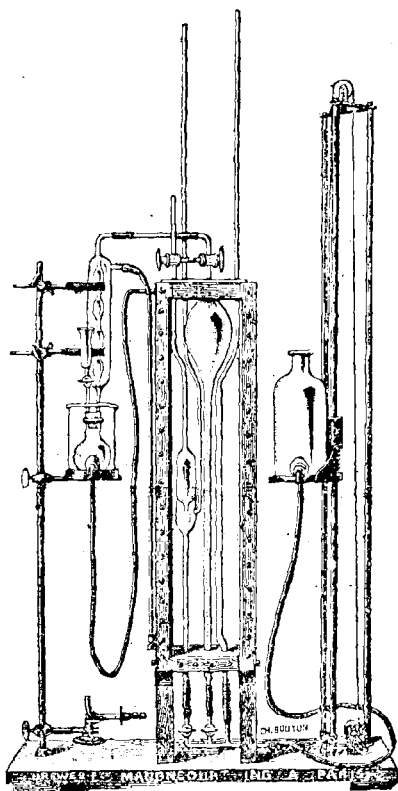
L'aluminium et les alliages d'aluminium renferment de l'alumine. Cet oxyde n'est peut-être pas la cause principale de l'altération des métaux constituant ces alliages ; mais il peut en être un des facteurs, et il est toujours une cause d'hétérogénéité ; en outre, il entraîne une diminution de la résistance. Son dosage peut être effectué au moyen de deux réactifs gazeux, le chlore et l'acide chlorhydrique, dont Sainte-Claire Deville a proposé le premier l'emploi. J'ai toujours pu retrouver de l'alumine dans les aluminiums et fort souvent aussi du calcium à l'aide de l'un et l'autre réactif.

Une autre méthode consiste à mesurer ou à peser l'hydrogène

dégagé pendant l'attaque de l'aluminium. Le premier mode de détermination, qui est très rapide, a été employé, il y a une quinzaine d'années par M. Ducru. Il utilisait l'appareil Wiborgh, qui sert à doser le carbone (1) ; mais, à cause du faible volume du tube gradué (100cc. environ), M. Ducru ne pouvait opérer que sur 80 milligr. de matière, et les erreurs relatives devenaient importantes. Par cette méthode, M. Ducru put montrer néanmoins que, dans l'aluminium altéré, quelques centièmes seulement du métal étaient oxydés.

Ayant eu à examiner des ustensiles d'aluminium, j'ai été conduit à donner, parmi toutes les méthodes, la préférence, à cause de sa rapidité, à la détermination de l'hydrogène en volume ; mais il était nécessaire, d'une part, d'opérer sur une prise d'essai assez forte, 1 gr. au moins, d'autre part, d'éviter toutes les causes d'erreur que présente l'appareil Wiborgh, appliqué à la mesure d'un gaz remplissant tout l'appareil. La température est loin d'être égale en tous les points et, chose plus grave, elle peut varier du commencement à la fin de la réaction.

Le volume d'hydrogène dégagé par 1 gr. d'aluminium pur est voisin de 1.240cc. Il est donc nécessaire d'augmenter le volume de l'ampoule surmontant le tube mesurcur et de donner à l'ensemble une capacité d'un litre et demi environ. L'appareil que j'ai fait construire rappelle l'appareil de Wiborgh ; le liquide employé est du mercure ou de l'eau, à cause de la très faible solubilité de l'hydrogène.



(1) Et aussi l'acide carbonique des carbonates.

Dans l'appareil Wiborgh, le tube mesureur est noyé dans l'eau pour égaliser la température au moment des lectures (avant et après absorption de l'acide carbonique). L'eau est enfermée dans un manchon cylindrique, qui rend les lectures difficiles ou même incertaines à cause des réfractions inégales. En outre, le tube qui permet de ramener à la pression atmosphérique les gaz contenus dans le mesureur se trouve placé en dehors du manchon et assez loin du tube mesureur. Pour obvier à ces divers inconvénients, j'ai groupé l'un à côté de l'autre le tube mesureur et le tube qui communique avec l'atmosphère. Les deux tubes sont placés côte à côte dans un vaste récipient rempli d'eau courante provenant de la canalisation de la ville. Deux parois parallèles, formées de glaces, rendent les lectures faciles. Elles sont plus précises parce que les inégalités de réfraction ne les altèrent plus. La température est rigoureusement la même dans les deux tubes communicants.

La température des autres parties de l'appareil a été rendue constante et égale à celle du réservoir. Pour cela, l'eau de la canalisation passe dans le réfrigérant, qui sert à condenser l'eau au-dessus du ballon où a lieu l'attaque ; elle s'écoule ensuite dans le récipient à glace et revient dans un vase cylindrique en verre, d'où elle s'échappe dans la vidange. S'il est nécessaire de chauffer le ballon pour amorcer ou pour terminer l'attaque, on laisse l'appareil se refroidir quand tout dégagement de gaz a cessé. On soulève ensuite le vase cylindrique de manière à noyer le ballon et le tube jusqu'au réfrigérant. Au bout de quelques minutes, tout l'appareil est à la même température, sauf l'espace très étroit qui relie l'extrémité du réfrigérant à la partie supérieure du mesureur.

Quoique l'égalité de la température fût ainsi réalisée et les lectures rendues plus précises, l'appareil ne me paraissait pas encore complet. Le jaugeage d'une grosse ampoule n'étant pas chose facile, son volume ne pouvait pas être vérifié par l'opérateur comme peut l'être une boîte de poids.

Il peut arriver, en outre, que l'aluminium essayé dégage un volume d'hydrogène plus faible que celui prévu ; l'écart entre les poids maximum et minimum est en effet assez faible, puisque la partie graduée n'est que de 100cc., correspondant à peu près à 80 milligr. Il aurait fallu tâtonner, perdre du temps et du métal. J'ai songé à adjoindre à l'appareil une partie qui n'existe pas dans l'appareil Wiborgh ; elle modifie complètement le caractère du nouvel appareil, qui jusqu'ici n'était qu'une amélioration d'un appareil existant.

En lui adjoignant une pipette (de 100 cc. au plus) d'une capacité inférieure à celle de la partie graduée du tube mesureur, il est possible d'opérer sur une prise d'essai quelconque, inférieure au poids d'aluminium pur fournissant la quantité d'hydrogène capable de remplir le tube (1.200 milligr. environ). Si le gaz produit ne remplit pas l'ampoule, on refoule dans l'ampoule, à l'aide d'une manœuvre facile à comprendre, une quantité d'air connue, mesurée exactement à la pression atmosphérique au moyen de la pipette auxiliaire. L'opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire pour amener le niveau du mercure dans la partie graduée. La pipette est noyée dans l'eau courante et placée à côté du mesureur.

Pour éviter toute erreur de lecture, la pipette est coupée à son extrémité. Elle se remplit exactement d'air et toujours de la même manière. Le liquide, soulevé par le récipient, refoule l'air dans le mesureur. Il n'est pas nécessaire que la pipette soit exactement jaugée; il suffit que son volume jusqu'au robinet soit inférieur à celui du mesureur. Cette pipette automatique permet, non seulement d'utiliser l'appareil avec des prises d'essai trop faibles, mais encore elle sert à jauger la pipette et l'ampoule en fonction des graduations, comme les poids d'une balance en fonction du gramme ou du poids étalon. En remplissant l'ampoule jusqu'au boisseau du robinet, on refoule l'air au moyen de la pipette, jusqu'à ce qu'on atteigne une division du mesureur; on introduit alors une nouvelle prise, et l'on obtient la graduation de la pipette et de l'ampoule. On peut encore vérifier un certain nombre de divisions du tube, si le volume de la pipette est voisin de 50 cc., en remplissant le mesureur à des hauteurs inégales.

Lorsque l'attaque est terminée, on analyse, si l'on veut, les gaz dégagés en les refoulant. Entre le réfrigérant et l'ampoule, on peut aussi placer des tubes pour déposer l'arsenic ou le silicium et les ramener à la température ordinaire. Le résidu de l'attaque, renfermé dans le ballon, est analysé, et ainsi s'applique à l'analyse des aluminiums le principe auquel j'attache une grande importance pour l'étude des substances, et que je me suis efforcé de réaliser dans toutes les méthodes analytiques que j'ai proposées : doser sur une même prise d'essai tous les éléments constituants ou tout au moins le plus grand nombre possible d'entre eux. On peut alors établir nettement l'hétérogénéité de la substance et déterminer la proportion relative de ses éléments, par suite, leur influence.

Pour utiliser l'appareil, on remplit le tube mesureur jusqu'au

robinet du haut. La prise d'essai est placée dans le ballon, et le réactif, enfermé dans un récipient en verre, est introduit à côté. Ce récipient n'est renversé qu'après fermeture du ballon et de tous les robinets, et lorsque l'équilibre de température est atteint. Le ballon est chauffé, s'il est nécessaire, après avoir ouvert le robinet du mesureur et abaissé le vase en verre qui permettait d'obtenir par circulation d'eau la même température en tous les points de l'appareil.

Cet appareil s'applique naturellement à la mesure du dégagement des gaz très peu solubles dans l'eau ou sans action sur le mercure et à l'analyse des autres métaux : magnésium, zinc, calcium, sodium, ou à la détermination de leur poids atomique.

Recherche et caractérisation de petites quantités de beurre de vache ou de beurre de coco dans les graisses alimentaires,

PAR M. ALEXANDRE LEYS.

Les graisses alimentaires offertes à la consommation sont généralement à base d'oléo-margarine. On les additionne parfois de margarine végétale pour leur donner plus de liant, d'onctuosité ; on y ajoute en outre du beurre de vache ou du beurre de coco en faibles proportions.

De pareils mélanges donnent un produit qui se rapproche du beurre véritable, dont il emprunte une partie des qualités gustatives et culinaires.

On les vend tels qu'on les obtient ou après les avoir barattés au préalable avec du lait.

Quoi qu'il en soit, l'analyse des graisses alimentaires comporte nécessairement la recherche des acides volatils et solubles.

On déterminera donc l'indice Reichert-Meißl et l'indice Planchon sur le corps gras fondu et filtré. Un indice Reichert supérieur à 2, un indice Planchon dépassant 0,25 avertiront l'opérateur de la présence d'une graisse renfermant des acides volatils et solubles.

Ce premier résultat obtenu, il s'agit de déterminer la nature du produit additionné.

Comment distinguer le beurre de vache du beurre de coco ?

La chose est malaisée, car ces graisses ne s'y trouvent qu'en petite quantité et mélangées à une grande masse d'oléo-margarine ; aussi les méthodes dont on se sert habituellement se trouvent-elles toutes en défaut.

Nous sommes arrivé à résoudre le problème en nous appuyant

sur la faculté d'entraînement des acides gras par la vapeur d'eau.

Cet entraînement se fait avec plus ou moins de facilité suivant les matières grasses auxquelles on s'adresse, et l'on parvient de la sorte à augmenter considérablement la différence pondérale des acides classés comme acides volatils insolubles. On peut alors en prendre le poids et les caractériser par leur indice de neutralisation.

L'aspect des acides insolubles obtenus par entraînement varie beaucoup. Ils se présentent sous forme de gouttelettes liquides pour le beurre de coco, de gouttelettes qui ont une tendance à cristalliser pour le beurre de vache et enfin d'une masse solide, volumineuse, plissée, blanchâtre, pour l'oléo-margarine et le saindoux.

A première vue, ces derniers acides semblent entrer dans le mélange en proportion notable; en réalité, le poids en est fort minime. Ils se condensent dans le réfrigérant sous forme de voile à la surface de la couche aqueuse. Ce voile s'accumule dans le bas, où il se plisse et prend un aspect volumineux spécial.

Pour que cette apparence se maintienne, il est nécessaire que l'oléo-margarine ou le saindoux soient à l'état de pureté; s'ils sont mélangés de beurre de coco ou de beurre de vache, les acides volatils insolubles ne se solidifient plus dans le réfrigérant et s'écoulent de celui-ci sous forme de gouttelettes liquides.

Pour produire l'entraînement des acides gras, voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté.

On prend l'indice Reichert-Meißl sur 5 gr. de matière grasse, suivant le mode souvent adopté : saponification aqueuse, décomposition du savon par l'acide phosphorique; on recueille les 110 cc. de distillatum dans une éprouvette jaugée surmontée d'un petit filtre où tombent directement les gouttelettes qui s'écoulent du réfrigérant; ce volume obtenu, on arrête pendant un moment l'opération; on verse dans le ballon à distillation 50 cc. d'eau tiède, et l'on fait ensuite barboter un courant de vapeur d'eau, de manière à recueillir 500 cc. de distillatum; celui-ci est reçu dans un ballon jaugé surmonté du petit filtre dont nous venons de parler.

L'opération terminée, on dissout les acides volatils insolubles dans l'alcool bouillant, qu'on recueille dans un cristalliseur taré; on lave également le réfrigérant, puis on évapore au bain-marie en retirant le cristalliseur dès qu'on ne perçoit plus les vapeurs de l'alcool; on prend le poids des acides volatils insolubles, puis on

détermine leur indice de neutralisation suivant la méthode habituelle.

Voici une série de déterminations que nous avons faites sur des échantillons divers :

Numéro de l'échantillon	Poids des acides volatils insolubles pour 3 gr.	Indice de neutralisation
<i>Beurre de coco</i>		
1	0,866	303
2	0,766	300
3	0,846	300
4	0,786	302
5	0,818	306
6	0,862	303
<i>Beurre de vache</i> isolé par nous-même de laits mélangés.		
1	0,433	252
2	0,498	260
<i>Margarine</i>		
1	0,056	200
Les moyennes sont :		
Pour le beurre de coco	0,824	302
Pour le beurre de vache	0,165	256
Pour la margarine	0,056	200

Les différences entre les 3 matières grasses sont donc fortement accusées et rendent possible un calcul de mélange.

Nous allons nous appuyer sur ces résultats pour l'examen des graisses alimentaires.

Prenons un échantillon dont l'analyse donne les résultats suivants :

Indice Reichert-Meissl	4,0
Indice de saponification	195
Indice Planchon	0,52

Glycérides concrets.

Aspect	gros flocons en suspension
Point de fusion	55°2
Pourcentage	8,30

Nous sommes en présence d'une graisse à base d'oléo-margarine renfermant de petites quantités d'acides volatils et solubles.

Comme l'indice Planchon est en moyenne de :

4,13 pour le beurre de vache.

1,13 pour le beurre de coco.

0,21 pour la margarine.

L'excédent par rapport à la margarine est de :

3,92 pour le beurre de vache.

0,92 pour le beurre de coco,

et, pour l'échantillon sur lequel nous opérons, il est de $0,32 - 0,21 = 0,31$.

Que signifie ce dernier excédent ?

Est-il dû à du beurre de vache ou à du beurre de coco ?

Évalué en beurre de vache, il en représente 7,9 ou 8 p.100 en chiffres ronds ; évalué en beurre de coco, il en représente 33,6 ou 34 p.100 en chiffres ronds.

Pour faire la distinction, soumettons l'échantillon à l'opération que nous avons décrite (prise de l'indice Reichert-Meissl suivie du barbotage de vapeur) et recueillons les acides volatils insolubles.

Nous trouvons :

Poids des acides volatils insolubles	Indice de neutralisation
0,070	216

soit, en se rapportant aux moyennes que nous venons de déterminer, un excédent par rapport à la margarine de 0gr.014 d'acides volatils insolubles.

Or nous savons, d'après le calcul fait sur l'indice Planchon, que nous sommes en présence soit de 8p.100 de beurre de vache, soit de 34 p.100 de beurre de coco.

Une graisse à 8 p.100 de beurre de vache donnerait en acides volatils insolubles 0gr.009 d'excédent par rapport à la margarine.

Une graisse à 34 p.100 de beurre de coco donnerait en acides volatils insolubles 0gr.261 d'excédent par rapport à la margarine pure.

Il est donc manifeste que notre échantillon ne renferme pas de beurre de coco, mais du beurre de vache.

Ajoutons que, si nous étions en présence du beurre de coco, l'indice de neutralisation serait de 290, puisque nous aurions obtenu un poids d'acides volatils insolubles de 0gr.316 :

$$\frac{34}{100} \times 0,824 = 0,280$$

$$\frac{66}{100} \times 0,056 = \frac{0,036}{0,316}$$

et que l'indice de neutralisation est de 302 pour les $\frac{280}{316}$ et de 200 pour les $\frac{36}{316}$

$$\frac{280}{316} \times 302 = 267,5$$

$$\frac{36}{316} \times 200 = \frac{22,7}{290,2}$$

tandis que, pour le beurre de vache, l'indice de neutralisation n'est que de 211, puisque nous obtenons un poids d'acides volatils insolubles de 0gr.064

$$\frac{8}{100} \times 0,165 = 0,013$$

$$\frac{92}{100} \times 0,056 = \frac{0,051}{0,064}$$

et que l'indice de neutralisation est de 256 pour les $\frac{13}{64}$ et de 200 pour les $\frac{51}{64}$

$$\frac{13}{64} \times 256 = 52$$

$$\frac{51}{64} \times 200 = \frac{159,3}{211,3}$$

Ces derniers chiffres sont voisins de ceux que nous avons trouvés pour l'échantillon en expérience :

Ogr.070 d'acides volatils insolubles
216 d'indice de neutralisation.

On ne peut exiger de plus grande précision pour une méthode où l'on est obligé de faire intervenir des moyennes, ce qui est le cas général dans l'analyse des matières alimentaires.

(Travail effectué au laboratoire municipal de Paris).

Dosage de l'acide oxalique dans les produits végétaux,

PAR MM. Ach. GRÉGOIRE, directeur, et E. CARPIAUX, assistant de la station de chimie et de physique agricoles de l'Etat à Gembloux (Belgique).

L'acide oxalique est un corps tellement répandu dans les produits végétaux qu'il fut découvert dès le xvii^e siècle. Dans la suite, on a reconnu la présence de cristaux d'oxalate calcique dans les grains d'aleurone (Radklofer, Tschirch, Pfeffer, Kohl, Lüdke) et dans les membranes cellulaires. Ce corps se rencontre non seulement dans les plantes supérieures, mais aussi chez les plantes inférieures, les algues, les champignons, les lichens et les fougères.

Quelques espèces renferment de l'oxalate de magnésium. D'autres contiennent de l'oxalate acide de potassium (*Oxalis*, *Rumex*, *Spinacea oleracea*, etc.). Ailleurs, on rencontre le sel de soude correspondant (*Salicornia* et *Salsola*). L'acide libre peut certainement exister aussi en petite quantité, mais sa présence n'a pas encore été prouvée avec certitude (1).

L'acide oxalique est plus rare dans les produits d'origine animale où il se rencontre surtout sous forme de sel calcique. On l'a trouvé dans l'urine de l'homme, du porc, du lapin. Chez l'homme, il apparaît parfois en forte quantité dans l'urine. Salkowski a constaté sa présence dans le foie en petite quantité et dans les muscles à l'état de traces (2).

Dans ces conditions, il est certainement étonnant que le dosage d'un corps aussi répandu ait relativement peu occupé le chimiste ; généralement celui-ci s'est contenté de la réaction qualitative et même de la simple identification, par le microscope, des cristaux d'oxalate calcique.

C'est le dosage de l'acide oxalique dans les urines qui a le plus occupé les chimistes ; Neubauer (3), Czapeck (4), Schultzen (5), Mills (6), Nickel (7), Salkowski (8), ont étudié la question en détail. Dans la méthode élaborée par ce dernier, on traite 200 cc. d'urine, réduits au tiers par évaporation, par 20 cc. d'HCl

(1) Czapek, *Biochemie der Pflanzen* (Fischer, Jena), 1905, tome II, p. 447.

(2) Hoppe-Seyler Thierfelder, *Physiologisch und pathologisch-chemische Analyse* (Hirschwald, Berlin), p. 71.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 8, p. 521.

(4) *Ibid.*, 8, p. 473.

(5) *Ibid.*, 8, p. 521.

(6) *Ibid.*, 24, p. 476.

(7) *Ibid.*, 26, p. 400.

(8) *Ibid.*, 38, p. 394.

(D = 1,12), puis on agite à trois reprises avec 200 cc. d'éther renfermant 5 à 10 p.100 d'alcool ; on précipite par l'acétate de calcium l'acide oxalique dans l'extrait obtenu, débarrassé d'éther au préalable. L'emploi de cette méthode fut ensuite étendu par son auteur (1) à l'examen des tissus animaux. Ceux-ci sont simplement épuisés à chaud par l'eau seule ou par l'eau acidulée, et l'extrait obtenu est traité comme ci-dessus. Berthelot et André se sont plus spécialement occupés du dosage de l'acide oxalique dans les produits végétaux (2). L'extrait obtenu, en traitant la substance à examiner, soit par l'eau, soit par l'eau acidulée par HCl, est porté à l'ébullition et filtré. On le rend alors ammoniacal, ce qui produit un précipité impur d'oxalate de chaux ; on ajoute en excès une solution d'acide borique, qui empêche la précipitation des citrates, tartrates, etc., ou qui redissout ces corps ; on acidule par l'acide acétique ; on ajoute de l'acétate de calcium ; on chauffe pendant une heure (sans ébullition), puis on filtre après dépôt. Il faut parfois répéter l'opération deux ou trois fois pour obtenir un précipité bien pur. Afin de déterminer le poids du précipité, les auteurs l'attaquent par SO^2H^2 et mesurent l'oxyde de carbone dégagé.

Plus tard (3) Lindet a indiqué un mode de séparation des acides organiques qui se rencontrent dans les plantes, basé sur l'emploi des sels de quinine et de cinchonine, mais il ne s'agit pas là d'un véritable procédé de dosage.

De son côté, Hebebrand (4) opère comme suit : la matière dégraissée et finement moulue est mise à digérer avec HCl dilué, puis additionnée d'un fort excès de carbonate de soude et chauffée pendant une heure au bain-marie bouillant ; on filtre ; on acidule le filtratum par l'acide acétique, et l'on précipite par l'acétate de calcium ; le précipité est recueilli sur un filtre, traité à chaud par l'acide acétique dilué, calciné et pesé ; on détermine l'acide phosphorique dans le précipité, et l'on en déduit le montant du poids obtenu en premier lieu. L'auteur reconnaît lui-même que ce procédé manque de précision.

Tout récemment Johannes Otto (5) a opéré comme suit pour la détermination de l'acide oxalique dans les aiguilles des conifères : 3 à 4 gr. de substance réduite en poudre sont additionnés de 150 cc. d'HCl à 1 p.100 et chauffés pendant 1/2 heure au bain-marie

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 39, p. 604.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 104, p. 354.

(3) *Ibid.*, 122, p. 1133.

(4) *Landw. Vers. Stat.*, LI, 1899, p. 55.

(5) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 51, 1912, p. 266.

bouillant. Le tout est filtré sur un filtre Buchner et lavé à l'eau ; le filtratum est réduit à 200-250 cc. par ébullition, puis filtré ; on rend la solution légèrement acétique, puis on précipite par l'acétate de calcium ; comme le précipité est impur, on le calcine, et l'on dose la chaux dans le résidu de la calcination.

Nous avons à doser l'acide oxalique dans des tourteaux de sésame, substance à la fois riche en acide phosphorique, en chaux et en substances albuminoïdes. Ces diverses substances viennent singulièrement compliquer l'opération.

La digestion avec HCl, nécessaire pour dissoudre l'acide oxalique a, en effet, pour conséquence de faire passer également en solution la totalité des phosphates, des bases alcalino-terreuses et une forte proportion de substances albuminoïdes. D'une part, celles-ci viennent troubler toutes les opérations et, d'autre part, la séparation complète de l'acide phosphorique n'est pas facile à réaliser, car le phosphate monocalcique est très peu soluble dans l'acide acétique.

C'est ce qui nous a amené à utiliser, comme Salkowski l'avait fait avant nous, la solubilité de l'acide oxalique dans l'alcool et l'éther.

Un essai d'extraction par l'alcool acidulé à l'aide d'HCl nous a d'abord fourni un résultat négatif. Il en a été de même d'un essai d'épuisement fait à l'extracteur, au moyen d'éther agissant sur une bouillie de tourteau et d'eau acidulée par HCl. Par ces deux opérations, on n'arrivait à extraire qu'une très faible proportion de l'acide oxalique présent. Après différents autres tâtonnements, nous sommes arrivés au mode opératoire suivant :

5 gr. de tourteau en poudre, tel quel ou dégraissé préalablement par l'éther, sont mis en digestion au bain-marie avec 20 cc. d'HCl à 4 p.100 pendant une heure ; on ajoute alors au liquide une petite quantité de sulfate de soude sec, destiné à assurer la précipitation de la chaux, puis après refroidissement, environ 100 cc. d'alcool à 94° ; après dépôt, on filtre et on lave à l'alcool. Cette opération élimine une forte proportion de substances azotées. On ajoute au filtratum un léger excès d'ammoniaque ; on chasse l'alcool ; on reprend par l'eau acidulée à l'aide d'HCl et l'on filtre ; on précipite ensuite l'acide oxalique par l'acétate de chaux en solution légèrement acétique ; après dépôt, on filtre ; on lave sommairement, et l'on redissout le précipité par HCl ; on évapore presque à siccité ; on ajoute quelques gouttes de SO_4H^2 à 25 p.100 et une quantité de sulfate de soude anhydre suffisante pour obtenir une masse sèche. Celle-ci est épuisée par l'éther à cinq ou six reprises. La solution étherée, rendue légèrement

ammoniacale, est évaporée; le résidu est repris par l'eau, et l'acide oxalique est précipité par l'acétate de chaux en solution légèrement acétique.

Le précipité est calciné, et la chaux vive obtenue est pesée.

Le précipité d'oxalate de chaux obtenu de cette manière est très pur.

Dans un essai sur le tourteau de sésame, on a obtenu les poids suivants d'oxalate de chaux cristallisé pour 5 gr. de substance :

Digestion de 1 heure . . .	0 gr. 1467
Digestion de 2 heures. . .	0 gr. 1461
Digestion de 4 heures. . .	0 gr. 1475

Les précipités réunis ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour C ² O ³ Ca.aq
Eau de cristallisation . . .	12,72	12,32
Acide oxalique anhydre . . .	48,71	49,28
Chaux	38,39	38,40
	<u>99,82</u>	<u>100,00</u>

Ce même essai montre que les résultats sont d'une grande régularité. Les résultats donnés par cette méthode offrent donc toutes garanties d'exactitude.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'acide nitreux dans les eaux. — M. PRIMOT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de septembre 1912). — M. Primot a essayé comparativement la benzidine, l'orthotoluidine et la dianisidine pour la recherche de l'acide nitreux dans les eaux; il a préparé une solution de chacun de ces trois réactifs contenant de 1 gr. à 1 gr.50 de substance pour 100 gr. d'alcool à 30° ou 40°.

Pour rechercher la présence de l'acide nitreux dans une eau, il a pris 10 cc. de cette eau, dans laquelle il a versé 4 à 5 gouttes de réactif; il a agité, puis il a acidulé avec 5 à 6 gouttes d'acide acétique pur et exempt d'acide minéral libre; il a agité de nouveau et examiné le tube par le haut. Avec une eau contenant 1 milligr. d'acide nitreux par litre, il se produit presque immédiatement une légère coloration jaune, qui va en augmentant et qui passe au jaune-orangé pour la benzidine et à l'orangé-rougeâtre pour l'orthotoluidine et la dianisidine. La coloration a atteint

son maximum au bout de 30 minutes et s'est maintenue pendant 2 heures. Avec plus de 1 milligr., la coloration a été instantanée; avec moins de 1 milligr., elle ne s'est manifestée qu'après plusieurs minutes.

La benzidine est moins sensible que la dianisidine, qui elle-même est légèrement moins sensible que l'orthotoluidine.

La coloration est plus facile à percevoir lorsque la lumière du jour vient d'en haut.

La limite de sensibilité est inférieure à 1 centième de milligr. d'acide nitreux par litre; elle permet donc de retrouver, sans concentration préalable, 1 gr. d'acide nitreux dans 100 mètres cubes d'eau. Pour ces cas limites, il est bon d'opérer par comparaison avec un tube témoin.

On sait que les sels de benzidine sont précipités par les sulfates: M. Primot a recherché si la réaction se produirait dans une eau sulfatée, et il a constaté qu'avec la benzidine, après acidulation, il se forme un précipité, sans coloration; avec l'orthotoluidine et la dianisidine, après acidulation, il se forme un louche et la coloration a lieu. Donc, si l'on opère avec la benzidine sur une eau sulfatée, il faut préalablement précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et tenir compte de la dilution de l'eau.

On peut doser l'acide nitreux par colorimétrie en utilisant les tubes de MM. Grandval et Lajoux; on compare alors les colorations en regardant les tubes par le haut.

Pour que la réaction se produise dans de bonnes conditions, l'absence d'acide minéral libre est indispensable.

Méthode rapide pour la recherche de l'acide salicylique. — M. STÖCKLIN (*Annales des falsifications* de mai 1912). — La recherche de l'acide salicylique dans les substances alimentaires à l'aide des méthodes ordinairement pratiquées est souvent fort longue, lorsqu'il n'existe dans ces substances qu'en minime proportion et surtout lorsqu'il se trouve en présence de certains éléments qui gênent la réaction, entre autres le tannin contenu dans les vins.

M. Stœcklin ayant l'habitude de salicyler les substances alimentaires qu'il doit analyser, afin d'empêcher leur altération, il devenait indispensable de voir tout d'abord si ces substances contenaient de l'acide salicylique en entrant au laboratoire, et, pour faire cet essai, il importait d'avoir à sa disposition une méthode simple et rapide. La méthode qu'il a imaginée exige simplement l'emploi d'un tube à essais et d'un petit tube en U; elle consiste à prendre environ 10 cc. du liquide à analyser, de vin, par exemple, qu'on additionne de 1 cc. d'HCl concentré; on mélange; on ajoute 5 cc. de dichlorure d'éthylène, dissolvant qu'on trouve dans le commerce sous le nom de *diétène*. Ce dissolvant, répondant à la formule $C_2H_2Cl_2$, est très volatil et bout à 52°;

sa densité est de 1,278 ; son indice de réfraction est de 1,425 à 15° ; il est ininflammable, presque insoluble dans l'eau ; son odeur rappelle celle du chloroforme, mais il n'est ni anesthésique, ni toxique ; il dissout un grand nombre de substances organiques, notamment l'acide salicylique, pour lequel il a une avidité considérable ; par contre, il ne dissout pas le tannin, d'où il résulte qu'il convient parfaitement pour séparer l'acide salicylique d'avec le tannin.

Après avoir versé dans le tube le liquide à analyser, l'acide chlorhydrique et le dichlorure d'éthylène, on obture le tube avec le pouce, et on le retourne une quarantaine de fois, sans agiter, de manière à éviter l'émulsion ; les deux liquides se séparent ; la couche inférieure est constituée par la diéline, qui a enlevé l'acide salicylique au vin analysé ; au moyen d'un petit tube à décantation, en forme d'U, d'un diamètre intérieur de 2 millimètres environ, et dont une des branches à 3 centimètres de longueur de plus que l'autre, on élimine par siphonage le vin ainsi traité ; on ajoute de l'eau distillée, pour laver la diéline ; on retourne le tube une dizaine de fois sans agiter, et l'on sépare encore ce liquide par décantation ; on procède à un nouveau lavage ; on siphonne de nouveau, mais pas complètement ; on laisse une faible portion de la couche aqueuse, dans laquelle, au moyen d'une baguette de verre, on touche avec un peu de solution diluée de perchlorure de fer ; on agite, et l'on observe la coloration de la couche aqueuse, qui se colore en violet si le liquide essayé contenait de l'acide salicylique ; on peut retrouver ce corps même à la dose de 5 centièmes de milligr. L'opération ne dure pas plus de cinq minutes.

Deux lavages à l'eau suffisent pour éliminer les dernières traces d'HCl, dont la présence risquerait d'entraver la réaction.

Avec les vins rouges, le dichlorure d'éthylène conserve, même après plusieurs lavages, une teinte faiblement rosée, due à la matière colorante du vin ; mais ces traces de matière colorante, après addition de perchlorure de fer, se séparent sous forme de laque insoluble qui se dépose à la jonction des deux couches de liquide et ne contribue pas à colorer la couche aqueuse.

L'essai est qualitatif, mais on peut le rendre quantitatif en opérant avec des volumes bien mesurés et en faisant des comparaisons avec des solutions aqueuses d'acide salicylique de titre connu.

Les résidus de dichlorure d'éthylène provenant des essais sont réunis, lavés à l'eau alcaline et distillés, de manière à récupérer le dichlorure d'éthylène.

La caractérisation de l'acide salicylique à l'aide du perchlorure de fer, bien que caractéristique, n'est pas à l'abri de toute critique, car on sait que le maltol donne la même réaction que l'acide salicylique. Pour le vin, il n'y a aucune chance qu'il ren-

ferme du maltol, mais il n'en est pas de même pour la bière, le pain, les pâtisseries.

Si, pour ce genre d'aliments, la réaction a été positive, il est prudent de la confirmer par la réaction de Jorissen, qui ne se produit pas avec le maltol ; pour appliquer cette réaction, on peut procéder à une deuxième extraction de l'échantillon en opérant comme il a été dit plus haut ; après lavage de la diéline, on la dessèche avec le sulfate de soude anhydre ; on filtre et l'on évapore le dissolvant ; on reprend le résidu par 5 à 10 cc. d'eau distillée ; on ajoute 4 ou 5 gouttes de solution de nitrite de potasse au dixième, 2 ou 3 gouttes d'acide acétique et une goutte de solution de sulfate de cuivre au dixième ; on chauffe jusqu'à l'ébullition ; si le liquide à essayer contenait de l'acide salicylique, on obtient, suivant la quantité de ce corps, une coloration qui varie du rose au rouge sang. Le maltol ne donne pas de coloration.

Si l'on ne dispose que d'un échantillon de faible volume, et si l'essai au perchlorure de fer a donné un résultat positif, on peut extraire à nouveau l'acide salicylique du salicylate de fer obtenu pour le soumettre à la réaction de Jorissen ; on acidifie par HCl, et l'on continue l'opération comme il vient d'être dit. De cette façon, une seule prise d'essai peut servir aux deux réactions.

Le dichlorure d'éthylène peut également servir à la recherche de l'acide benzoïque, mais on est obligé d'opérer sur une plus grande quantité de liquide ; par évaporation de la solution éthylénique, après extraction, on obtient l'acide benzoïque à l'état de cristaux, et on l'identifie à l'aide du microscope ou par la réaction de Mohler.

Recherche du pyramidon dans l'urine. — M. DELLUC (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mai 1912). — Les auteurs, entre autres MM. Grimbert et Guiart, admettent que l'urine des malades ayant absorbé du pyramidon prend une coloration rouge qui passe, par agitation, dans le chloroforme ; Jaffé pense que cette coloration est due à un produit de transformation du pyramidon auquel il donne le nom d'acide rubazonique.

M. Delluc a examiné les urines d'un assez grand nombre de malades ayant pris du pyramidon, et il a constaté que ce médicament s'élimine par les urines. On peut le déceler quelques heures après l'absorption d'un cachet de 0 gr.50. La quantité retrouvée dans les urines, nulle chez les individus sains, est assez élevée chez les fébricitants.

La recherche du pyramidon dans l'urine s'impose donc au même titre que celle des autres médicaments, d'autant plus que sa présence peut nuire à certaines réactions, notamment à celle de Maréchal pour la détermination des pigments biliaires, et

aussi à la recherche de l'indoxyle, les oxydants donnant, avec le pyramidon, une coloration bleu-violacé plus ou moins intense.

Pour caractériser le pyramidon dans l'urine, il faut renoncer à recourir au perchlorure de fer, qui donne un précipité avec les urines normales, qui colore en violet les urines chargées de salicylate, et en rouge celles qui contiennent de l'antipyrine ou de l'acide acétylacétique. On doit employer de préférence le persulfate de potassium ou d'autres oxydants, la solution iodoiodurée ou la liqueur de Labarraque, par exemple, qui, lorsque l'urine contient du pyramidon, lui communiquent une coloration bleu-violacé, qui vire successivement au rouge-violacé, au rose et finalement au jaune. Ces changements de coloration sont d'autant plus rapides qu'on y ajoute une plus grande quantité de réactif. La liqueur de Labarraque est le réactif qui donne les meilleurs résultats.

Nouvelle méthode de dosage de l'acide tartrique total dans les tartres et les lies. — MM. KLING et FLORENTIN (*Annales des falsifications* de novembre 1912).

— La plupart des méthodes de dosage de l'acide tartrique dans les tartres et les lies ne sont que des modifications du procédé de Berthelot et Fleurieu, qui consiste à précipiter l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse en milieu alcoolique ou éthéro-alcoolique. Or, dans les solutions un peu complexes, la précipitation de l'acide tartrique n'est jamais complète, surtout en présence des oxydes de fer et d'alumine ; d'autre part, le milieu alcoolique dans lequel se fait la réaction favorise la précipitation de tartrates métalliques neutres ; enfin, certains acides, l'acide malique par exemple, peuvent donner naissance à des sels acides (tartromalates) peu solubles, qui se précipitent avec le bitartrate de potasse et qu'on évalue avec celui-ci lors du titrage alcalimétrique.

M. Kling a déjà indiqué un procédé donnant des résultats plus exacts en conseillant de précipiter par l'acide tartrique gauche, en présence de l'acétate de chaux, à l'état de racémate de chaux, l'acide tartrique droit, qui est le seul qu'on trouve dans les produits naturels (1). De concert avec M. Florentin, il a perfectionné cette méthode de manière à la rendre applicable aux cas où la liqueur contient des métaux capables de fournir des émétiques avec l'acide tartrique, ce qui est le cas des solutions de tartres ou de lies, qui renferment toujours des proportions notables de fer ou d'alumine.

La méthode nouvelle que préconisent MM. Kling et Florentin consiste toujours à précipiter l'acide tartrique droit à l'aide de l'acide tartrique gauche, en présence de l'acétate de chaux, mais

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 209.

ils font intervenir une quantité suffisante d'acide citrique ou de citrate d'ammoniaque, qui contribue à obtenir une précipitation complète du racémate de chaux. Il se sont préalablement assurés que l'acide citrique ou le citrate d'ammoniaque, *même à dose élevée*, ne gênait pas la précipitation du racémate de chaux ; ils ont encore constaté que leur nouvelle méthode donnait de bons résultats en présence des sels de fer, d'alumine ou de cuivre, et qu'elle permettait le dosage rigoureux de l'acide tartrique dans l'émétique d'antimoine.

Pour appliquer cette méthode, on utilise les solutions suivantes :

1° Une solution aqueuse de citrate d'ammoniaque à 50 gr. par litre.

2° Un solution de tartrate gauche d'ammoniaque pur et exempt de tartrate droit, contenant 20 gr. de tartrate par litre et 5 à 6 cc. de formol destiné à assurer la conservation.

3° Une solution acétique d'acétate de chaux contenant par litre 16 gr. de carbonate de chaux chimiquement pur et 120 gr. d'acide acétique cristallisable.

4° Une solution d'HCl renfermant 40 gr. d'acide à 22° B par litre.

5° Une solution renfermant 5 gr. de carbonate de chaux, dissous dans 20 gr. d'acide acétique, et 100 gr. d'acétate de soude par litre.

6° Une solution de permanganate de potasse à 16 gr. environ par litre, qu'on titre exactement à l'aide d'une solution d'acide tartrique pur de titre connu (déterminé volumétriquement par la potasse N/10 en présence de la phénolphthaléine).

Mode opératoire. — On dissout dans l'eau tiède acidulée par quelques gouttes d'HCl la quantité de tartre ou de lies qu'on suppose renfermer approximativement 0 gr. 20 d'acide tartrique (soit environ 0 gr. 30 de tartre ou 2 gr. 50 de lies). On filtre la solution après refroidissement sur un filtre sans plis, au-dessus d'un vase à précipiter ; on lave le filtre avec soin, et l'on ramène, s'il y a lieu, par évaporation au bain-marie, le volume du filtratum à 150 cc. environ ; on l'additionne de 15 à 20 cc. de solution de citrate d'ammoniaque, et l'on neutralise à l'aide de l'ammoniaque la majeure partie de l'acidité (s'il se produit un léger trouble dû à la précipitation de l'alumine, on ajoute une nouvelle quantité de citrate) ; on verse dans la liqueur 25 cc. de solution de tartrate gauche d'ammoniaque et 20 cc. de solution acétique d'acétate de chaux ; on agite ; après un repos de 12 heures, on jette le précipité de racémate de chaux sur un filtre sans plis ; on lave à l'eau froide ; on perce le filtre et, à l'aide d'un jet de pissette, on entraîne le racémate de chaux dans un vase à précipiter ; on le redissout, puis on le précipite de nouveau, afin de le débarrasser de la petite quantité de tartrate gauche de chaux qui

est toujours entraînée lors de la première précipitation ; on effectue donc la redissolution à l'aide de 20 cc. de la solution d'HCl avec laquelle on lave le filtre, afin d'en détacher les dernières traces de racémate de chaux ; la dissolution du racémate de chaux terminée, on étend la liqueur à 150 cc. et on l'additionne de 40 à 50 cc. de la solution n° 5, qui est une solution acétique d'acétate de chaux plus faible que la solution n° 3 ; après avoir chauffé à 80° au bain-marie, on laisse refroidir pendant plusieurs heures : on jette le précipité sur un filtre à l'aide d'une solution chaude d'acide sulfurique au dixième en volume ; on place la liqueur dans une capsule de porcelaine ; on porte à l'ébullition, et l'on titre à l'aide de la solution de permanganate de potasse.

Le nombre obtenu, divisé par 2, fournit celui qui correspond à l'acide tartrique droit dans la prise d'essai.

La méthode au racémate, avec adjonction de citrate d'ammoniaque destiné à détruire les complexes tartriques, permet le dosage rigoureux de l'acide tartrique total dans les produits naturels ou industriels, même en présence de l'alumine et de l'oxyde de fer.

Appliqué à l'analyse des tartres et des lies, elle fournit des résultats toujours plus élevés que ceux obtenus par les autres méthodes, telles que la méthode conventionnelle admise par le Congrès international de chimie appliquée de Londres.

Si l'on se propose de doser exactement, dans un tartre ou une lie, la quantité totale d'acide tartrique qui s'y trouve, c'est à la méthode au racémate-citrate qu'il convient de recourir.

Si, au contraire, on se propose de comparer entre elles des matières premières en vue de savoir quel rendement en acide tartrique elles peuvent fournir industriellement, les méthodes conventionnelles ordinaires suffisent.

Méthode biologique pour la recherche de la viande de cheval dans les produits de charcuterie.

— M. G. BLANC (*Annales des falsifications* de juin 1912). — Nous avons publié dans ce Recueil (1) le résumé d'un long article de M. Blanc faisant connaître dans tous ses détails une méthode biologique permettant de reconnaître la présence de la viande de cheval dans les produits de charcuterie ; cette méthode consiste à injecter à un lapin du sérum de cheval jusqu'à ce que le sérum de ce lapin, sérum qu'on appelle *antisérum*, ait acquis la propriété de déterminer la formation d'un précipité dans une macération de viande de cheval ou d'un mélange de viandes, dans lequel entrerait de la viande de cheval.

Dans cet article, M. Blanc indiquait le moyen de se rendre compte de l'activité de l'antisérum, et il recommandait de renou-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 387.

veler les injections de sérum de cheval au lapin jusqu'à ce que le sérum de ce lapin (antisérum) donnât lieu à un précipité dans du sérum de cheval dilué au vingt-millième.

M. Blanc n'a pas cessé de perfectionner sa méthode ; le liquide sur lequel on devait faire agir l'antisérum était une macération de la viande suspecte ; après une macération de 48 heures, on devait décanter, mettre la viande à la presse et centrifuger les liquides obtenus. M. Blanc a supprimé l'emploi de la presse et de la première centrifugation, ce qui diminue sensiblement la durée de l'essai.

En définitive, pour cette partie de l'opération, il procède de la façon suivante : la macération, après 48 heures de séjour à la glacière, est simplement décantée avec précaution, de façon à recueillir quelques cc. de liquide ; en général, notamment avec les produits secs, ce liquide est limpide ; on en prélève 1 cc., qu'on étend à 20 cc. avec de l'eau physiologique. Cette dilution, limpide à l'origine, se trouble par suite de la précipitation des globulines du muscle qui se trouvaient en solution dans un milieu riche en chlorure de sodium ; la macération est, en effet, constituée : 1^o par les albuminoïdes musculaires solubles ; 2^o par le chlorure de sodium incorporé au produit pendant sa fabrication. En supposant un saucisson salé à raison de 25 gr. de chlorure de sodium par kilogr., et en admettant qu'il renferme 50 p.100 de matières grasses, la macération, qui est composée de 25 à 30 gr. de muscle pour 40 cc. d'eau physiologique, titrera environ 3,75 p.100 de chlorure de sodium, ce qui n'est pas très loin de la concentration optima pour la dissolution de la sérum-globuline. C'est là, en effet, une des propriétés de ces albuminoïdes (sérum-globuline, myosine) d'être insolubles dans l'eau pure et dans les solutions salines saturées, mais solubles dans les solutions de chlorure de sodium à 5 p. 100.

La précipitation des globulines, par les solutions à 5 p. 100, de la macération primitive n'est pas instantanée ; néanmoins elle se produit assez rapidement pour qu'on n'ait pas à craindre par la suite la formation d'un léger trouble dans les tubes à séro-précipitation. Si d'ailleurs cette éventualité venait à se produire, étant donné que tous les examens sont faits en présence de tubes témoins, cela n'aurait aucune importance.

La séro-précipitation est pratiquée après centrifugation ; cette opération peut au besoin être supprimée ; il suffit de laisser à la glacière pendant 5 à 6 heures s'effectuer le dépôt des globulines ; au bout de ce temps, il est facile de prélever à l'aide d'une pipette stérile le liquide limpide nécessaire pour faire la séro-précipitation.

M. Blanc recommande instamment de se servir, pendant une série d'essais, du même antisérum, non seulement du même lapin, mais de la même saignée, au lieu d'employer alternativement

des antisérums de différentes provenances. Il est, en effet, à peu près impossible d'obtenir des sérums également actifs. Lorsqu'on a la bonne fortune de rencontrer un lapin réagissant bien, on a de grandes chances d'amener son sérum à une sensibilité convenable ; toutefois il y a lieu d'être très attentif aux accidents d'anaphylaxie qui détermineraient la mort rapide de l'animal. Par crainte de ces accidents, on peut hésiter à tenter d'obtenir des antisérums actifs au vingt-millième, qu'avait primitivement recommandés M. Blanc, et celui-ci utilise maintenant les antisérums actifs au huit-millième.

Etant donnée la spécificité de la séro-précipitation, il n'y a pas lieu de craindre de se tromper en concluant à la présence de la viande de cheval chaque fois qu'on obtient un précipité dans une macération de viande ; si M. Blanc conseille d'opérer le plus possible avec le même antisérum, c'est parce que, lorsqu'on a l'habitude de l'antisérum dont on fait usage, on se rend compte facilement de la proportion de viande de cheval à 10 ou 15 p. 100 près ; lorsqu'on a épuisé la provision d'antisérum et qu'on en emploie un nouveau, une nouvelle éducation de l'œil est nécessaire.

On a reproché à la méthode de M. Blanc sa sensibilité très grande, et l'on a été jusqu'à dire qu'un fabricant de saucissons utilisant des ustensiles ou appareils ayant servi à manipuler de la viande de cheval pourrait être incriminé s'il préparait dans ces ustensiles des produits de charcuterie avec la viande de porc sans addition de viande de cheval.

Ce raisonnement, imaginé par les fraudeurs, ne repose sur aucun fondement ; en effet, l'antisérum le plus sensible (celui au vingt-millième) décèle pour un œil exercé 5 p. 100 de viande de cheval ; la sensibilité des antisérums couramment utilisés, qui oscille autour du dix-millième, est insuffisante pour donner une séro-précipitation avec une viande à 5 p. 100. Les ustensiles dont se servent les charcutiers sont faits pour manipuler 300 kilos de viande ; s'il suffisait qu'il restât dans ces ustensiles assez de viande de cheval d'une opération antérieure pour donner lieu à une séro-précipitation, il faudrait admettre qu'il restât dans les recoins de l'appareil une quantité de viande de cheval égale à 5 p. 100, soit 15 kilos ; ce serait matériellement impossible.

En admettant qu'il puisse rester au maximum $\frac{1}{300}$ de viande de cheval dans les malaxeurs les plus mal construits et les moins bien nettoyés, chez un charcutier travaillant alternativement la viande de cheval et les viandes de porc ou de bœuf, une fraction aussi minime ne pourrait être décelée que si l'essai de séro-précipitation était pratiqué avec un antisérum exceptionnellement actif (au vingt-millième).

M. Blanc a eu l'occasion d'examiner dans son laboratoire 500 prélèvements de produits de charcuterie provenant de diffé-

rents points de la France, et chaque échantillon prélevé était anonyme; 50 de ces échantillons ont été reconnus comme fraudés; la suite donnée à l'analyse démontra que ces 50 échantillons avaient été saisis chez quatre fabricants. Il y a là une preuve indirecte de la rigueur de la méthode employée.

Les fraudeurs en question ont été poursuivis; les experts ont conclu dans le même sens que le laboratoire de M. Blanc, et ce qui tend à démontrer encore la fidélité de l'essai par la séro-précipitation, c'est que des échantillons prélevés ultérieurement chez ces mêmes fabricants étaient irréprochables.

Moyen de différencier l'essence de menthe et le menthol. — M. DURIEU (*Bulletin commercial* du 31 janvier 1913). — Il est quelquefois difficile de se prononcer sur la question de savoir si une solution alcoolique ayant l'odeur de la menthe doit cette odeur au menthol ou à l'essence de menthe.

M. Durieu propose de faire la différenciation à l'aide de la réaction suivante : si l'on verse goutte à goutte de la teinture d'iode dans une solution d'essence, la teinture se décolore au bout de quelques instants, l'iode se combinant à l'essence à tel point qu'il n'est plus décelable par les réactifs ordinaires. Au contact d'une solution alcoolique de menthol, la teinture d'iode ne se décolore pas.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche et dosage des halogènes en présence des cyanures au moyen de la formaldéhyde. — MM. K. POLSTORFF et H. MEYER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 601). — *Recherche qualitative.* — Une partie de la solution du corps étudié est rendue alcaline par la potasse ou la soude pure et, en agitant constamment, additionnée de solution commerciale de formaldéhyde jusqu'à ce que l'odeur en soit nettement perceptible; on acidifie par AzO^3H ; si, par l'addition de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, il y a présence de chlorures. Il est absolument nécessaire d'acidifier la solution après l'addition du formol, car la solution alcaline de formaldéhyde réduirait immédiatement le nitrate d'argent.

Dosage. — On dose les cyanures par la méthode de Liebig. Pour doser les corps halogènes, on dissout dans 100 cc. d'eau 0 gr.6 de substance; après addition de lessive de potasse ou de soude jusqu'à réaction alcaline, on verse 20 à 30 gouttes de solution de formaldéhyde à 35p.100 environ; on laisse reposer pen-

dant quelques minutes ; on acidifie prudemment par AzO^3H (il faut environ 5 cc. d'acide à 30 p. 100), et l'on dose ensuite les halogènes par le procédé Volhard.

Par ce mode opératoire, les auteurs ont pu démontrer que les cyanures les plus purs du commerce contiennent des traces de chlorures.

E. S.

Dosage des acides tantalique et niobique dans la tantalite, la columbite, l'yttrotalite et la ferugonite. Dosage colorimétrique du niobium. — M. E. MEIMBERG (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 83). — De toutes les méthodes proposées jusqu'ici pour la séparation des acides niobique et tantalique de leurs minerais, on ne peut tirer parti que de la séparation des fluorures doubles K^2TaF^7 et K^2NbF^7 en solution riche en acide fluorhydrique ; le premier de ces composés est difficilement soluble, alors que le deuxième l'est facilement.

Par cette méthode, on peut, avec des soins, atteindre une précision de 0,5 p. 100. La somme des deux acides ainsi dosés est un peu plus faible que le dosage des acides réunis. Au point de vue technique, cette différence n'a pas d'importance, mais, pour une étude précise, on peut en tenir compte et augmenter proportionnellement les dosages séparés des deux acides.

Il convient d'examiner le minerai qualitativement pour fixer approximativement la teneur en acide tantalique. La somme des deux acides dans les tantalites et les columbites atteint en moyenne 75 à 80 p. 100. Si la teneur en tantale diminue, celle en niobium augmente ; c'est d'ailleurs la différence principale constatée jusqu'ici entre les tantalites et les columbites. Pour les tantalites, la prise d'essai doit être de 15 à 25 gr. ; pour les columbites, elle est de 30 à 35 gr.

Il faut réduire l'échantillon en poudre aussi fine que possible afin d'avoir une attaque facile du minerai. Cette attaque se fait de préférence avec le bisulfate de potassium, dont on prend 10 parties pour 1 de minerai.

On fond ce bisulfate dans une capsule en platine sur une petite flamme, et on le déshydrate complètement ; on ajoute le minerai par petites portions en couvrant la capsule après chaque addition ; on porte chaque fois au rouge. Le produit en fusion prend peu à peu une coloration brun-rouge ; il doit être absolument limpide, et l'on ne doit pas sentir avec la spatule de particules de minerai non dissous. Lorsque la masse devient pâteuse, l'attaque est terminée ; l'opération demande de 1/2 heure à 3/4 d'heure.

Le culot, séparé de la capsule, est grossièrement broyé et épuisé par l'eau chaude contenant HCl ; après la première ébullition, on divise finement le précipité des acides, qui s'est réuni en

grumeaux. La partie de produit fondu qui reste adhérente à la capsule de platine est traitée de même pour être réunie à la partie principale. Les acides obtenus sont neutralisés par AzH^3 et mis en digestion à une douce chaleur, pendant 24 heures environ, en agitant souvent, avec du sulfure d'ammonium. On filtre ; on lave à l'eau chaude jusqu'à élimination du sulfure d'ammonium, puis avec HCl dilué ; on dissout les acides ainsi purifiés dans une capsule en platine, en ajoutant à plusieurs reprises de l'acide fluorhydrique et en chauffant légèrement.

Après addition d'un excès d'acide fluorhydrique, la solution est diluée à dix fois son volume et filtrée. Outre le soufre précipité, il y a toujours dans l'insoluble un peu de résidu sableux qui, le plus souvent, contient encore de l'acide tantalique et qu'il faut soumettre à une nouvelle attaque au bisulfate et à la suite des opérations ci-dessus, pour réunir finalement les solutions obtenues. Le résidu qu'on peut encore avoir est constitué par du sable contenant du fer et du manganèse ; on le pèse dans le cas d'analyse complète.

Les filtratum sont portés à l'ébullition et, sans chauffer plus longtemps, additionnés peu à peu d'une solution concentrée de bifluorure de potassium jusqu'à cessation de précipitation ; après un repos assez court, on filtre avant que le K^2NbF^7 commence à cristalliser, et on lave prudemment à l'eau froide contenant de l'acide fluorhydrique. L'eau de lavage est concentrée de moitié, et les cristaux qui se séparent à chaud sont filtrés et lavés comme ci-dessus. Avant de filtrer, on recherche avec quelques gouttes de KHF^2 si la précipitation du K^2TaF^7 est complète. Pour extraire les dernières portions d'acide tantalique qui sont retenues en solution, les lessives sont évaporées à siccité et traitées prudemment par SO^4H^2 concentré. Les acides qui restent, après épuisement à l'ébullition par l'eau, sont dissous dans l'acide fluorhydrique, et la solution, après dilution convenable, est précipitée par KHF^2 ; on répète ces opérations tant que tout l'acide tantalique n'est pas entièrement séparé. Le terme final est atteint lorsqu'on n'a plus de précipitation par addition de KHF^2 et qu'il se forme seulement peu à peu une cristallisation en houppes transparentes. La première séparation, qui est la plus importante, est traitée séparément des suivantes, qu'on réunit ; cette première cristallisation est, même avec les tantalites, rarement exempte de niobium. Ce dernier est retenu avec ténacité avec du fer et du manganèse par l'acide tantalique. Ces métaux rendent difficile la séparation de Ta^2O^5 et de Nb^2O^5 ; ils paraissent former avec le fluorure de niobium, lors de la précipitation, des sels doubles isomorphes de K^2TaF^7 et cristallisant avec lui. Les deux séries de précipités sont traitées par SO^4H^2 et évaporées ; les acides sont traités par l'eau bouillante, neutralisés par AzH^3 , mis à digérer avec $(AzH^4)^2S$ et lavés ensuite avec HCl dilué et chaud ;

après dissolution dans un excès de HF, on dilue dans le rapport de 1 : 5, et l'on précipite exactement comme il est dit ci-dessus par KHF^2 ; les lessives sont aussi épuisées de la même manière. Les cristallisations, tenues séparées, sont séchées à 70° jusqu'à poids constant et essayées par parties aliquotes, comme il sera indiqué plus loin, au point de vue du niobium. Lorsqu'on est assez exercé, on obtient les premières portions absolument pures; les dernières cristallisations contiennent seules un peu de niobium; on les purifie en les faisant recristalliser en solution fluorhydrique.

La stabilité et la régularité de la composition du fluorure de tantale et de potassium permettent d'en calculer directement l'acide tantalique; il faut seulement y déterminer colorimétriquement le titane pour faire la correction correspondante. Le K^2TaF^7 est rarement exempt de titane, et l'on ne peut pas, sous peine de pertes de séparation, introduire du titane dans le procédé.

Pour peser directement l'acide tantalique, une partie aliquote du fluorure est traité par SO^4H^2 concentré; le résidu, lavé à l'eau bouillante pour enlever la potasse, est calciné à l'air; afin de chasser SO^4H^2 , on mélange à Ta^2O^3 du carbonate d'ammonium; on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées, puis on calcine jusqu'à poids constant. Il est avantageux de calciner d'abord l'acide séché dans une nacelle placée dans un tube et d'y faire passer un courant de gaz ammoniac en élevant progressivement la température. L'acide tantalique ne se modifie pas, mais s'il y reste du niobium, le mélange prend une coloration grise résultant de la formation de nitrure de niobium; pour terminer, on fait passer de l'oxygène, puis de l'air.

Afin de déterminer le niobium, les liqueurs fluorhydriques sont réunies; on évapore à siccité, et l'on chauffe avec SO^4H^2 . Le résidu obtenu, après traitement à l'eau bouillante, est additionné de AzH^3 , de $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$, puis de HCl dilué, et l'acide niobique obtenu est calciné comme l'acide tantalique. Cet acide n'est jamais exempt de titane, et il faut aussi en faire la correction.

Pour l'analyse complète, on dose aussi le fer, le manganèse, le tungstène et les terres dans une partie aliquote des liqueurs ou précipités correspondants. La silice est dosée sur une prise d'essai spéciale. 3 à 5 gr. de minerai sont fondus avec un alcali caustique. Le culot est repris par un peu d'eau; on ajoute un excès d'acide fluorhydrique, et l'on évapore à siccité jusqu'à déshydratation complète. Du résidu on déplace par SO^4H^2 concentré le silicium à l'état de fluorure pour le recueillir et le doser.

L'acide titanique est dosé colorimétriquement dans les acides obtenus.

Recherche et dosage colorimétrique du niobium. — L'épreuve à l'acide gallotannique, utilisée jusqu'ici, donne de mauvais résul-

tats. Les hautes teneurs de 70 à 80 p.100 de Ta^2O_5 , indiquées dans le commerce pour des minerais de tantale, trouvent là leur explication. La tantalite contient en moyenne 60 à 65 p.100 de Ta^2O_5 ; parmi les nombreux échantillons de ce minerai analysés par l'auteur au *laboratoire des usines Siemens et Halske*, on n'en a trouvé que trois à plus de 70 p.100.

Un fluorure de niobium et de potassium exempt de tantale est très sensible à l'acide gallotannique ; on obtient une coloration rouge avec quelques milligr. p 100.

En présence de tantale, cette coloration est fortement masquée.. La précipitation préalable du K^2TaF^7 par l'acide gallotannique et un refroidissement rapide et accentué n'améliorent pas beaucoup le résultat. La même réaction ne peut pas être employée pour un dosage, car il y a du niobium aussi bien dans le précipité que dans la solution.

L'acuité qui s'est manifestée dans le commerce des minerais de tantale a rendu nécessaire une réaction quantitative certaine du niobium. L'auteur a eu recours à la propriété des niobates, déjà signalée par Rose, d'être réduits à des stades d'oxydation inférieurs en les traitant par l'étain et HCl. Toutes les combinaisons de l'acide tantalique échappent à cette réaction. Avec les combinaisons fluorées du niobium, la coloration, qui est d'abord bleue, puis brune jusqu'au noir, est spécialement nette, même pour un sel de tantale qui ne contient que 0,1 p.100 de niobium. Si on laisse cristalliser le sel de tantale et si le niobium est tenu en dissolution par HCl, on peut déterminer rapidement par colorimétrie 0,01 à 0,005 p 100.

On dissout suivant l'indication qualitative, 1 à 10 gr. de fluorure de tantale et de potassium dans HCl dilué, en ajoutant un peu de HF pour éviter les décompositions. La solution limpide est évaporée jusqu'à ce qu'il se sépare une assez grande quantité de cristaux de K^2TaF^7 ; après refroidissement, on filtre ; on lave prudemment à l'eau froide aiguisée de HF.

Le fluorure de niobium et de potassium est dans la solution avec un peu de sel de tantale. On évapore à siccité au bain de sable, et l'on dissout le résidu dans HCl concentré ; on fait passer avec un peu d'eau la solution dans un tube pour comparaison colorimétrique ; on établit un volume déterminé en ajoutant HCl et l'on réduit avec du zinc ; la réduction demande 1/4 d'heure ; il faut éviter un résidu de zinc. On compare la coloration avec des types au niobium pour établir la richesse de la solution. Ces types sont établis avec du K^2TaF^7 pur, auquel on ajoute des quantités connues de K^2NbF^7 ; ils ne sont pas stables et ne doivent être préparés qu'avant l'essai. Les solutions à examiner ou les types ne doivent pas contenir plus de 0,1 p.100 de Nb ; à des teneurs plus élevées, il se sépare du niobium, et la sensibilité en souffre.

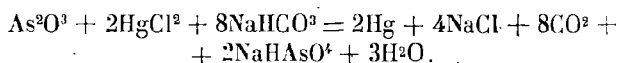
Un peu de pratique permet d'apprécier la richesse de la solution et la valeur des types à employer. Pour un sel à 0,1 p.100 de niobium, on prend 10gr. de substance, 60 cc. de H²O, 25 gr. d'HCl, 15 gr. d'HF, et l'on évapore à 40 cc. Le résidu de l'évaporation à siccité est repris par 10 cc. d'HCl.

On peut, pour des analyses fréquentes et pour les besoins techniques, établir une échelle de tons sur papier.

Les tubes de comparaison sont des tubes à essai gradués ; on doit se garder d'employer un autre colorimètre en raison de l'action corrodante des solutions chargées de HF.

E. S.

Dosage volumétrique du mercure par l'acide arsénieux. — M. F. LITTELSCHIED (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 3, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 601). — En solution bicarbonatée alcaline, à chaud, l'acide arsénieux agit sur les sels mercuriques d'après l'équation suivante :



On peut, sur cette réaction, baser une méthode très exacte et rapide de dosage du mercure : 50 cc. de la solution contenant de 0gr.1 à 0gr.4 de sel mercurique sont additionnés, dans une fiole jaugée de 200 cc., de 50 cc. de liqueur arsénieuse N/10 et d'environ 5 gr. de bicarbonate de sodium exempt de carbonate ; on chauffe, en agitant souvent, au bain marie bouillant jusqu'à ce que le précipité, d'abord blanc, passe au jaune, puis au gris-noir (mercure). On atteint plus rapidement ce point en maintenant le contenu de la fiole à une ébullition tranquille pendant 10 minutes ; on dilue alors avec de l'eau ; on refroidit et l'on jauge ; on ajoute alors une demi-cuillerée à thé de carbonate de chaux précipité ; on agite et l'on filtre sur un filtre plissé, jusqu'à ce que le liquide passe limpide. Dans le filtratum, on titre, par la liqueur d'iode N/10 et en présence de l'amidon, l'acide arsénieux en excès, en opérant sur une partie aliquote (100 cc. par exemple) amenée à 500 cc. environ et additionnée de 5 gr. de bicarbonate de sodium.

E. S.

Détermination du titane en présence du fer. — M. W. THORNTON jun (*Amer. Jour. of science*, 1912, p. 214, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1912, p. 845). — Le fer est séparé par addition à la solution de trois fois autant d'acide tartrique qu'il y a d'oxydes en solution. On procède ainsi : le fer est réduit par l'hydrogène sulfuré ; on ajoute AzH³ jusqu'à réaction faiblement alcaline ; on fait passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète du fer, la solution étant maintenue légèrement alcaline. Le précipité est lavé avec une solution

diluée de sulfate d'ammonium ; on filtre, puis, pour permettre au titane de se précipiter par l'acétate basique, on détruit l'acide tartrique par ébullition avec SO_4H^2 en ajoutant du permanganate de potassium, jusqu'à formation d'oxyde de manganèse, lequel est redissous par addition d'acide sulfureux. Le manganèse ainsi introduit est entraîné partiellement avec l'acide titanique, de même que l'aluminium, lorsqu'il y en a des quantités un peu notables.

L'auteur a constaté que l'acide tartrique peut être détruit par un mélange de SO_4H^2 et de AzO^3H fumant.

P. T.

Nouveau réactif du thorium. — M. WOSS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 3, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 686). — *Communication du laboratoire de la Deutschen Gasglühlicht A.-G. (Soc. Auer)*. — L'observation de Kauffmann sur l'insolubilité du sous-phosphate de thorium dans les acides forts a pu servir à établir un procédé commode de recherche du thorium en présence des terres cériques et yttriques. La solution examinée est fortement acidifiée par HCl et additionnée de quelques gouttes d'une solution de $\text{NaHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le précipité floconneux a pour composition $\text{Th}(\text{PO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. La limite de sensibilité est, avec 6 p. 100 d'HCl, de 0 gr. 0001 dans 1 cc. Le titane et le zirconium forment également des sous-phosphates difficilement solubles et peuvent donner lieu à des confusions. On transforme le titane en acide pertitanique par H_2O_2 , ce qui a pour effet de le rendre non précipitable. Pour différencier le zirconium, on a recours à la réaction de l'oxalate. L'auteur prépare le sous-phosphate de sodium d'après les indications de Salzer, de Corne ou de Philippe ou de préférence d'après celles de Rosenheim et Pinsker par oxydation anodique du phosphore de cuivre.

— **Même sujet.** — M. ROSENHEIM (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 3, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 121). — L'auteur utilise déjà depuis plusieurs années la réaction exposée ci-dessus pour le dosage quantitatif du thorium. Il faut faire particulièrement attention à la séparation du titane et du zirconium et observer que le cérium n'existe pas pour la forme quadrivalente ; cela est d'autant plus facile que les solutions acides de Ce^{IV} sont instables. Toutes les autres indications concordent avec celles données par Woss dans le précédent article.

E. S.

Dosage du cuivre en présence du cadmium, de l'arsenic et du fer. — M. H.-L. WARD (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1912, p. 257). — D'après l'auteur, on peut doser le

cuivre en présence du cadmium en le précipitant à l'état d'oxalate d'une solution dans AzO^3H . On évapore à siccité ; on traite le résidu par AzO^3H ; on filtre l'oxalate, et l'on titre à l'aide du permanganate de potasse ; on peut de la même manière séparer le cuivre des oxydes supérieurs de l'arsenic.

Pour séparer le fer, on précipite le cuivre en traitant la solution aqueuse des sels de cuivre et de fer par l'acide oxalique ; on ajoute 2 volumes d'acide acétique pour précipiter les petites quantités de cuivre restées en solution, et l'on procède ensuite d'après la méthode habituelle.

A. B.

Contribution au dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné. — M. G. FINCH (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 5, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 782). — La méthode proposée repose sur la réaction des sulfates avec l'acétate de plomb ; SO^4H^2 est précipité à l'état de SO^4Pb ; on titre l'acétate de plomb en excès par une solution de molybdate d'ammoniaque, en employant le tannin comme indicateur. L'analyse des sulfates de sodium et de potassium peut être exécutée rapidement et donne des résultats satisfaisants. L'analyse du sulfate d'ammoniaque est plus compliquée, et il est préférable, pour ce cas, d'appliquer le titrage par le formol. Pour les sulfates d'aluminium, ferreux et cuivrique, la méthode est également applicable, mais les métaux doivent être préalablement séparés par l'ammoniaque ou la potasse.

E. S.

Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau. — MM. E. BOSSHARD et W. BURAWGOW (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 70). — Les auteurs ont étudié le procédé de Pfeiffer (1) pour essayer de le rendre utilisable ; ils n'y sont pas parvenus.

On peut décomposer totalement le chlorure de magnésium, mais il faut prolonger le chauffage plus de 3 heures ; le chlorure de calcium perd aussi du chlore dans les mêmes conditions. Le chlorure de sodium ne se décompose que si l'on prolonge le chauffage pendant 2 à 3 heures ; par contre, si l'on traite un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium, les pertes de chlore sont plus notables.

La présence de sulfate de calcium favorise aussi la décomposition du chlorure de sodium. D'autre part, le même sulfate empêche la décomposition complète du chlorure de magnésium.

Dans le mélange de sulfate de calcium, de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium, on perd plus de chlore que la quantité correspondant à MgCl^2 . S'il y a, de plus, du sulfate de magnésium, la différence s'accroît encore.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 357. Voir aussi le procédé Emde et Senst, *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 197.

Si l'essai Pfeiffer ne permet pas de doser exactement $MgCl_2$, on peut néanmoins l'utiliser pour apprécier le *pouvoir corrosif* d'une eau au point de vue de la production de la vapeur dans les chaudières, la quantité de HCl qu'on peut ainsi chasser étant en relation avec son action sur le fer.

On peut doser exactement le résidu sec d'une eau contenant du chlorure de magnésium par une autre voie. $CaCl_2$ et $MgCl_2$ se dissolvent dans un mélange à parties égales en volume d'alcool et d'éther. La solution éthéro-alcoolique étendue d'eau peut être tirée au moyen du nitrate d'argent pour doser Cl total. Dans une deuxième partie de la même solution, on dose le calcium par précipitation à l'oxalate d'ammoniaque. On opère comme suit : l'eau est évaporée à siccité au bain-marie ; le résidu est extrait par le mélange alcool-éther (alcool absolu) ; l'insoluble contient tout le chlorure de sodium, qu'on titre au nitrate d'argent. La solution alcoolique, fortement diluée, est divisée en deux parties pour le dosage du chlore et de la chaux.

Cette méthode reste exacte lorsqu'il y a du sulfate de calcium et des bicarbonates de calcium et de magnésium en présence des chlorures.

E. S.

Emploi de la phénolphtaléine et de l'acide rosolique pour le titrage de l'acide carbonique libre dans l'eau. — M. H. NOLL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 85). — La première étude de l'auteur (1) a été soumise à un examen critique par Tillmann et Heubein (2). Ces chimistes ont d'une façon générale confirmé les résultats de Noll ; il y a désaccord en ce qu'ils considèrent comme absolument exactes les valeurs obtenues en titrant 200 cc. d'eau en présence de 1 cc. de solution de phénolphtaléine à 0,35 p.1000, tandis que Noll est d'avis qu'on n'a ainsi que des résultats approximatifs, suffisants toutefois pour la pratique courante.

Tillmann et Heubein ont aussi essayé l'acide rosolique comme indicateur ; la couleur prise par une eau lors de l'addition d'acide rosolique dépend de la quantité de bicarbonates en présence et non de la teneur en CO_2 . Dans une autre publication (3), ces auteurs ont montré que 0 milligr.25 de CO_2 libre sont masqués par 1 milligr. de CO_2 des bicarbonates.

Dans une nouvelle étude, Noll a constaté que les bicarbonates se comportent, dans le titrage de CO_2 libre dans les eaux, différemment à la phénolphtaléine et à l'acide rosolique. Avec ce dernier, une partie de CO_2 est masquée, proportionnellement à la teneur en bicarbonates. Avec la solution d'acide rosolique à

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 270.

(2) *Zeits. f. Unters. Nahrungs u. Genussmittel*, 1912, p. 429.

(3) *Gehundheits-Ingénieur*, 1912, p. 669.

1p.1000, 1milligr. de CO_2 des bicarbonates masque 0milligr.25 de CO_2 libre ; avec l'indicateur à 1p.1500, ce n'est plus que 0milligr.15, quelle que soit la richesse de l'eau en bicarbonates. Ces résultats sont donc d'accord avec ceux de Tillmann et Heubain pour faire rejeter l'emploi de l'acide rosolique.

E. S.

Dosage de l'asphalte naturel en présence d'asphalte artificiel. — MM. J. MARCUSSON, F. MEISTER et A. SKOPNIK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 91). — De tous les asphaltes artificiels, le brai de houille est le plus employé. On connaît des réactions qui permettent de déterminer qualitativement les mélanges d'asphaltes, mais on demande maintenant des renseignements quantitatifs, et certaines adjudications officielles fixent le taux d'asphalte naturel à employer.

Les teneurs en soufre et cendres peuvent donner des renseignements : le brai de houille ne contient que 0,6 à 0,8 p.100 de soufre et presque pas de cendres. Les bitumes de Trinidad renferment 4 p.100 et plus de soufre et 33 à 55 p.100 de matières minérales. On ne peut cependant pas s'en tenir à ces éléments d'appréciation, car les mélanges peuvent être frauduleusement enrichis en soufre et en cendres. On a constaté que les éléments du goudron et du brai de houille solubles dans les solvants organiques peuvent, à cause de leur parenté avec la série aromatique, être transformés, par traitement avec SO^4H^2 concentré, en sulfoacides presque entièrement solubles dans l'eau ; les bitumes des asphaltes naturels donnent, dans les mêmes conditions, des composés insolubles ; ceux-ci sont des produits noirs, semblables au charbon, peu ou pas du tout solubles dans la plupart des dissolvants, mais assez solubles dans la pyridine bouillante. Un produit obtenu de l'asphalte brut de Trinidad contenait 8,1 p.100 de soufre ; celui de l'asphalte épuré 7,7 p.100 ; les bitumes qui les avaient fournis contenaient 4,35 et 4,15 de soufre p.100

Mode opératoire. — 10 gr. du produit sont additionnés de 75 cc. d'éther chlorhydrique (préparé en agitant de l'HCl concentré avec de l'éther tout en refroidissant) en 3 ou 4 portions ; après 10 minutes de contact, on ajoute 75 cc. d'eau, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur d'éther.

La solution acide est filtrée ; l'insoluble est lavé et, s'il est nécessaire, séché, puis épuisé à fond dans un appareil à extraction par le chloroforme bouillant ; après distillation du chloroforme, on obtient le bitume nécessaire au traitement par SO^4H^2 et dont le poids est déterminé après une courte dessiccation à 105° ; 3 gr. de ce bitume sont additionnés de 6 cc. de SO^4H^2 concentré dans un verre à parois épaisses, pour être chauffés au bain-marie bouillant pendant $3/4$ d'heure ; on agite souvent pour mettre toutes les parties en contact avec l'acide. La masse est

d'autant plus épaisse que la teneur en asphalte naturel est plus élevée. Après refroidissement, on fait passer le tout avec environ 200 cc. d'eau dans une fiole d'Erlenmeyer ; en une heure, on obtient le dépôt d'un précipité noir, pulvérulent ou friable ; on filtre ; on lave à l'eau froide, en écrasant les quelques agglomérations, jusqu'à cessation d'acidité au méthylorange ; on sèche à 105°, et l'on pèse. On ramène le poids trouvé au produit initial.

Il arrive parfois que le filtre se bouche et que l'égouttage du précipité ne se fait pas ; pour éviter cet inconvénient, on emploie un entonnoir de 7 centim. de diamètre et un filtre dur taré ; on verse le liquide peu à peu sans agiter le précipité, de façon que le filtre ne soit jamais découvert et sans faire d'aspiration. Le précipité est lavé à l'eau par décantation et n'est passé sur le filtre qu'à la fin. Si il n'y en a que très peu, on peut se servir du creuset de Gooch, garni d'une mince couche d'amiante. Si l'on dispose d'une centrifugeuse, on peut s'en servir efficacement.

Les résultats obtenus par cet essai indiquent les proportions de bitume contenues dans les mélanges, mais non celles d'asphalte naturel, car la composition de ces derniers varie beaucoup suivant leur teneur en matières minérales. L'asphalte de Syrie en est à peu près exempt, alors que celui de Trinidad en contient de 33 à 55 p.100 ; celui de S.-Valentino 13 p.100. Il faut donc procéder par comparaison. D'autre part, les chiffres de bitume obtenus sont un peu faibles et doivent être corrigés en les augmentant de 4 p.100.

Enfin, il faut aussi tenir compte de ce que les résidus d'huile minérale se comportent comme les asphaltes naturels au traitement par SO^4H^2 . Il y a donc lieu de rechercher si le bitume dosé provient de l'une ou de l'autre origine. Cet essai peut se faire, en présence de brai de goudron de houille, par le dosage de la paraffine de la partie huileuse et la détermination de l'acidité du distillatum (1).

(*Institut d'essai des matériaux de Berlin-Lichterfelde*).

E. S.

Dosage colorimétrique de l'acide urique. — M. E. RIEGLER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 363). — L'auteur base sa méthode sur la coloration bleue produite lorsqu'on traite l'acide urique par l'acide phosphomolybdique et le phosphate bisodique. On opère de la façon suivante : on prend dans un tube gradué 1 cc. d'une solution d'acide urique à 0.10 p.100 ; dans un second tube, 1 cc. d'urine et dans un troisième 1 cc. 2 de la même urine, dont on a préalablement précipité l'acide urique par le chlorure d'ammonium ; on ajoute dans chacun des trois tubes

(1) Voir *Chem. Zeitung*, 1912, n° 84, et *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 397.

2cc. d'une solution phosphomolybdique à 2p.100, et l'on remplit jusqu'au trait de 10cc. avec la solution de phosphate bisodique; on agite et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles de gaz; on plonge alors le tube dans l'eau froide. Après refroidissement, on fait le dosage colorimétrique comparatif. On peut employer, au lieu des solutions de comparaison, des plaques en verre de couleur ayant la même intensité. A. B.

Bleu de méthylène en iodométrie. — M. SINNOTT (*Druggist Circular*, 1912, p. 614). — Une solution aqueuse de bleu de méthylène à 5 centigr. par litre peut remplacer l'amidon comme indicateur en iodométrie.

On peut l'introduire dans le liquide à titrer au début de l'opération; la coloration n'est altérée ni par les sels neutres, ni par les acides acétique, azotique et sulfurique. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Eaux-de-vie, par M. X. Rocques, chimiste-expert près les tribunaux. 1 vol. de 320 pages: (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris. Prix: 6 francs). — Ernest Renan, dans ses souvenirs d'enfance et de jeunesse, rapporte que Talleyrand, sentant sa fin prochaine, crut devoir aux conventions humaines de se réconcilier avec l'Eglise. L'abbé Dupanloup fut dépêché près de lui pour effectuer cette délicate opération.

Surpris de queques hésitations de la part de celui qui allait le convertir, Talleyrand aurait laissé échapper cette parole: « *Voilà un jeune prêtre qui ne sait pas son état!* » S'il dit cela, ajoute Renan, il se trompa tout à fait, car ce jeune prêtre savait son art comme nul ne le sut jamais.

Le même reproche ne saurait être adressé à l'un de mes vieux amis qui me fait de temps en temps le plaisir de venir causer avec moi de tout ce qui intéresse notre profession d'expert, et qui, me parlant des regrettables erreurs commises trop souvent depuis quelques années par certains collègues appartenant aux récentes promotions, ne manque jamais d'ajouter: *Voilà des jeunes gens qui ne connaissent point leur métier.* Nombreux, en effet, sont les jeunes experts qui, tant à Paris qu'en province, se figurent qu'avec un peu d'habitude des travaux de laboratoire, rien n'est plus aisé que de mener à bien une expertise judiciaire.

Ce qui manque le plus souvent aux experts dont je parle, et ce qu'aucun diplôme ne leur donnera, c'est la connaissance de tous les dessous, s'il m'est permis de m'exprimer ainsi, de chacune des questions qui peuvent leur être posées, c'est la notion exacte de la difficulté que tout observateur consciencieux éprouve à tirer une conclusion ferme des résultats d'une analyse, si bien faite soit elle, notion qui ne peut s'acquérir que par une longue pratique et par l'examen d'un très grand nombre de cas particuliers.

C'est donc rendre un signalé service aux jeunes experts que de les faire bénéficier des recherches de leurs aînés, de leur mettre en mains un guide qui les empêche de s'égarer, qui soit toujours près d'eux pour leur crier : « casse-cou » dans les cas difficiles, et nous estimons que ceux qui leur facilitent ainsi la tâche réellement ardue des expertises judiciaires ont droit à la reconnaissance de tous.

Tel est le cas de notre excellent collègue M. Rocques, dont le volume tout récemment paru sous le titre : *Eaux de vie*, devra être désormais le *vade mecum* de tout expert appelé à résoudre l'un des problèmes relatifs à l'examen chimique des spiritueux.

Il trouvera tout d'abord dans ce volume des indications précises sur la nature des diverses eaux-de-vie, sur les dénominations commerciales sous lesquelles elles sont mises en vente.

A ces préliminaires succède la partie technique proprement dite. L'auteur s'est borné à décrire les méthodes d'analyse les plus utiles, celles qui, dans l'état actuel de la science, peuvent être regardées comme les plus parfaites. Les procédés opératoires sont décrits avec précision ; il importe, en effet, dans ces analyses délicates, de suivre une technique rigoureuse. Vient ensuite la partie la plus importante, celle qui a trait à l'examen des résultats analytiques et aux conclusions qu'on en peut tirer.

C'est ici la partie documentaire. On y trouvera une série de données se rapportant aux diverses sortes d'eaux-de-vie. Les nombreuses analyses d'échantillons authentiques donneront aux experts des termes de comparaison et leur permettront d'étayer leurs conclusions sur une base solide. L'ouvrage se termine par un appendice dans lequel le lecteur trouvera tous les documents législatifs et administratifs français et étrangers concernant les spiritueux.

La compétence toute spéciale de M. Rocques en ces matières nous permet de dire que nul ne lira son traité des eaux-de-vie sans en tirer grand profit.

DE L. MAGNIER DE LA SOURCE.

Matériaux de gros-œuvre. Pierres. Produits céramiques.
par E. LÉDUC, chef honoraire de la section des matériaux de construction au laboratoire d'essais du Conservatoire national des arts et métiers, et G. CHENU, ancien assistant au laboratoire d'essais. 4 vol. de 283 pages. (Béranger, éditeur, 13, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 6 francs. — Les auteurs étudient, dans le chapitre I, les divers matériaux de construction : pierres naturelles, briques et produits céramiques, et pierres artificielles. Le chapitre II est consacré aux matériaux employés pour les couvertures : tuiles et ardoises. Le chapitre suivant traite des matériaux de revêtement (matériaux d'empiècement, pavages et dallages, pavage en bois, revêtements lisses et continus, tels que bitumes et asphaltes).

Dans le chapitre IV, les auteurs traitent des peintures ; dans le chapitre V, des argiles et des produits céramiques. Enfin, le chapitre VI est consacré aux verres et aux glaçures.

Pour chacun des produits examinés, les auteurs indiquent les modes d'essais chimiques et les méthodes d'analyse qu'il convient d'employer ; la technique en est soigneusement décrite. Ils donnent

ensuite les modes d'essais physiques et mécaniques permettant de déterminer la résistance des matériaux et leurs qualités propres. Ces essais ont un grand intérêt pratique et sont moins connus des chimistes ; on tend cependant, et avec raison, à les faire intervenir de plus en plus comme guides dans le choix des matériaux. Nous engageons vivement ceux de nos lecteurs que la question intéresse à lire le volume de MM. Leduc et Chenu.

Les aliments sucrés industriels (chocolats, bonbons, confiseries, confitures), par L. FRANÇOIS. — 1 vol. de 149 pages de l'Encyclopédie Léauté. (Gauthier-Villars, éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix 2 fr. 50. — S'il existe en français queques ouvrages consacrés à la chocolaterie, à la fabrication des bonbons, à la confiserie et à la confiturerie, ce ne sont guère, en général, que des manuels à l'usage des artisans. Dans ces conditions, il a semblé opportun de traiter le sujet en technicien ; c'est ce qu'a fait l'auteur en réunissant cette série de monographies, chacune assez complète pour donner une idée exacte de l'état actuel de chaque industrie.

La réunion, en un même volume, de l'étude de telles spécialités rend inutiles de nombreuses redites et permet les plus intéressantes comparaisons. C'est ainsi qu'au cours d'un premier chapitre est exposé tout ce qu'il importe de connaître concernant les matières premières employées dans toutes les spécialités de l'aliment sucre. Dans les chapitres suivants, on rencontre un exposé des principes scientifiques de fabrication, les détails opératoires essentiels, avec recettes et formules types, le tout étant illustré de gravures d'appareils assez nombreux et complété de tous les documents bibliographiques nécessaires.

Le nouvel ouvrage s'adresse *aux professionnels*, qui auront le plus grand intérêt à connaître les techniques des spécialités connexes à la leur, *aux techniciens*, qui y trouveront un utile résumé des principes scientifiques sur lesquels sont basés les divers procédés, enfin *aux curieux* qui pourront savoir comment sont préparés ces aliments qui tiennent maintenant une si grande place dans l'alimentation quotidienne.

La sucrerie, par E. TERSSIER, ingénieur-chimiste, directeur technique de raffinerie, 1 vol. de 183 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix 2 fr. 50 L'auteur expose avec précision la marche de la fabrication du sucre de betterave et de canne. Les divers chapitres traités sont les suivants : La betterave à sucre. Travaux préparatoires. Extraction des jus. Epuration des jus. Filtration. Evaporation des jus. Cristallisation du sucre. Séparation du sucre.

La même division a été adoptée pour la sucrerie de canne.

L'auteur a tenu compte, dans la limite du cadre de l'ouvrage, des divers progrès réalisés ces derniers temps dans cette industrie.

Les savons, par R. VALLIER. 1 vol. de 456 pages de l'Encyclopédie Léauté. (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55,

Paris). Prix : 2 fr. 50. — Ce livre est un exposé des principes scientifiques devant guider dans la conduite rationnelle du travail en savonnerie, avec descriptions et exemples des procédés employés à préparer chaque genre de savon. L'auteur étudie successivement, après un premier chapitre consacré aux matières premières et à l'appareillage, les savons d'empilage (savons mous, savons à la petite chaudière), puis les savons épurés (savons de Marseille, savons marbrés divers). Il passe ensuite en revue les nombreux genres de savons spéciaux, trop souvent négligés (savons de toilette, savons en poudre et savons liquides, savons à détacher au fiel de bœuf, à la saponine ou au benzol, savons à polir, à lubrifier etc., etc.).

De succincts exposés des propriétés et applications des savons, des procédés analytiques applicables en savonnerie et des contingences économiques diverses terminent le volume enrichi d'une sorte de dictionnaire où se trouvent les résumés des brevets modernes pris en France et à l'étranger concernant la savonnerie.

Le celluloid et ses succédanés, par W. MAIN. 1 vol. de 163 pages de l'Encyclopédie Léauté. (Gauthier-Villars, éditeur, 35, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix 2 fr. 50. — Le volume que publie M. Main comprend une succession de chapitres consacrés aux matières premières pour celluloids, ainsi qu'à la fabrication des celluloids. Les chapitres suivants concernent la viscosité et le viscoïd, les acétocelluloses, la galalithe et les matières plastiques caseinées diverses. Enfin vient l'étude des propriétés comparées du celluloid et de ses succédanés, des méthodes analytiques pour tous ces produits et des procédés de travail employés pour leur façonnage.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Groupe des fabricants de vernis (Prix de 500 francs).

— Le groupement des fabricants de vernis, 9, place des Vosges, Paris, décrètera, dans sa séance de février 1914, un prix de 500 francs à l'auteur du meilleur mémoire sur les deux questions suivantes :

1^o Analyse des huiles végétales ;

2^o Analyse de la gomme laque.

I. Le concours est ouvert entre tous les chimistes français. Les manuscrits devront être adressés au siège du groupement, 12, place des Vosges, avant fin décembre 1913. Ils seront examinés par une Commission composée de cinq membres ; deux membres du groupement et deux membres étrangers au groupement. La Commission sera présidée par le président du groupement. Le prix pourra être décerné dans la séance de février 1914.

II. Les mémoires devront indiquer sur quelles considérations les auteurs se sont appuyés pour recommander les méthodes qu'ils préconisent. Il sera tenu le plus grand compte des appréciations basées sur les expériences personnelles et de la simplicité des procédés, à degrés de précision égaux.

III. Les méthodes analytiques indiquées comporteront l'examen des matières suivantes :

Huile de lin, de chine, de ricin (examen de la pureté, recherche des huiles étrangères par des méthodes physiques ou chimiques).

IV. Les concurrents trouveront au siège du groupement tous les renseignements complémentaires dont ils pourraient avoir besoin.

Laboratoire municipal d'Angoulême désigné comme laboratoire officiel des fraudes. — Par arrêté du ministre de l'Agriculture du 18 mars 1913, le laboratoire municipal d'Angoulême a été désigné pour procéder aux analyses des boissons, denrées alimentaires et produits agricoles à partir du 1^{er} avril 1913. Le ressort de ce laboratoire comprend le département de la Charente.

Cet arrêté entraîne la modification du ressort du laboratoire de la station agronomique de Bordeaux, qui comprend désormais : Charente-inférieure (La Rochelle), Dordogne, Gironde, Landes et Lot-et-Garonne.

Distinctions honorifiques. — A l'occasion du banquet du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, deux membres de ce Syndicat, M. Coignard, de Paris, son président, et M. Baillet, de Melun, ont été nommés *Officiers d'Académie* : M. Sellier, de Paris, également membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*.

Nous sommes heureux de signaler encore un autre membre du Syndicat, M. Dalbavie, de Bordeaux, qui a été nommé *Officier d'Académie*.

Nous adressons à ces collègues nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le rayonnement des solutions d'uranium et sur une méthode de dosage de l'uranium par voie radio-active,

Par M. LOUIS MICHIELS, D^r en sciences chimiques.

Les principaux métaux radioactifs connus jusqu'à présent sont le radium, le thorium, l'actinium et l'uranium. Les trois premiers de ces métaux donnent naissance à des émanations qui, elles-mêmes, par désintégration, donnent des radio-activités induites. L'uranium, au contraire, ne donne pas naissance à une émanation, ni par conséquent à une radio-activité induite.

Comme rayonnement, le radium ne présente que le rayonnement α , c'est-à-dire un rayonnement peu pénétrant, donc facilement absorbé par l'interposition d'écrans métalliques ou autres. On admet que le parcours moyen des rayons α de l'uranium dans l'air est de 3 centim. 5. Ces rayons α ionisent fortement l'air et provoquent par conséquent une décharge rapide de l'électroscope.

Si, dans un électroscope, on met sur un disque de diamètre déterminé, en suivant le procédé de Mac Coy et G. C. Ashman, des couches minces d' U^3O^8 , pesant 0 gr. 0156 à 0 gr. 021 par centim. carré, on admet que de telles couches présentent une activité qui est définie et constante. On pourra, en prenant, dans les mêmes conditions, d'autres corps actifs, comparer l'activité de ces derniers à celle du disque d' U^3O^8 .

Mac Coy a ainsi établi que les activités spécifiques α de différents composés d'uranium sont proportionnelles à leur teneur en uranium et que, réciproquement, on peut déterminer la teneur en uranium d'un produit ne renfermant que de l'uranium comme substance capable d'émettre les rayons α .

Cependant, je ferai remarquer, dès à présent, qu'il n'est pas facile de préparer des disques d' U^3O^8 étalons comparables entre eux. En effet, il faut que la surface de rayonnement soit très bien définie, et cela dépend beaucoup trop du tassement et de la dimension des grains d' U^3O^8 . Aussi il m'a paru intéressant d'étudier l'action ionisante des solutions d'uranium, car jusqu'à présent on ne s'était pas encore occupé du rayonnement des solutions.

D'une première série d'expériences effectuées au moyen d'une solution dans l'eau distillée de sulfate uranico-potassique

MAI 1913.

$K(UO)SO^4 + H^2O$, j'ai pu constater que les composés d'uranium en solution aqueuse déchargent l'électroscope.

En m'adressant ensuite à des solutions de sulfate uranico-potassique dont la teneur exprimée en uranium métallique allait de 0gr.336 à 3gr.36 p. 100 cc. de solution, j'ai observé que la vitesse de décharge de l'électroscope augmentait avec les concentrations en uranium pour une même surface et une même épaisseur de liquide examiné.

Les résultats sont consignés dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I.

- DÉTERMINATIONS FAITES DE LA DIVISION 75 A 55 DE L'APPAREIL.

Fuite spontanée moyenne : 8 minutes 3 secondes.

U p. 100	Temps moyen	Secondes	Vitesse	Vitesse corrigée
3,36	3 min. 32 sec.	212	471	264
2,667	4 min.	240	416	209
2,13	4 min. 25 sec.	265	377	170
1,68	5 min.	300	333	126
0,84	6 min. 16 sec.	376	265	58
0,336	7 min. 27 sec.	447	223	46

Si l'on porte ces résultats sur un diagramme où les concentrations des solutions sont portées en abscisses et les activités en ordonnées, on obtient une droite montrant qu'à une augmentation des concentrations en uranium correspond une augmentation proportionnelle de l'activité (fig. 1).

Ayant été amené à mesurer des courants d'ionisation d'intensité très faible, j'ai dû, pour avoir le plus de sensibilité possible, me servir d'un électroscope à très faible capacité (1).

L'instrument dont je me suis servi et qui a été construit spécialement pour ce genre de recherches, est constitué (fig. 2) par une boîte cylindrique B en laiton de 11 centim. de diamètre et de 8 centim. 5 de hauteur. La base supérieure du cylindre porte en son centre un bouchon d'ambre *a* cylindrique d'environ 1 centim. 5 d'épaisseur et de 3 centim. 5 de longueur. Ce bouchon d'ambre est perforé suivant son axe par un petit canal de 1 millim. 5 environ de diamètre, dont l'ouverture inférieure, plus étroite, retient suspendue à l'intérieur du cylindre la petite tige en laiton *t* portant la feuille de l'électroscope. Cette tige, ayant 1 millim.

(1) Pour la description de cet instrument, qui a été construit spécialement pour ce genre de recherches, voir *Le Radium*, t. IX p. 432.

d'épaisseur et 4 centim. de longueur, est aplatie d'un côté, contre lequel s'applique une feuille d'or ayant les mêmes dimensions. On peut ainsi par le petit canal à travers le bouchon d'ambre charger l'électroscope.

Deux fenêtres, pratiquées dans la paroi du cylindre en face l'une de l'autre, permettent de suivre, au moyen d'un microscope *m* muni d'un micromètre, le mouvement de la feuille.

Les solutions à examiner sont placées au bas du cylindre dans une coupelle en verre *C* de 8 centim. 2 de diamètre intérieur et de 1 centim. 4 de hauteur.

La coupelle se trouve, par un dispositif à bayonnette, maintenue à 3 centim. 5 de la partie inférieure de la feuille. J'ai observé qu'on n'obtient pas une plus grande sensibilité en rapprochant davantage la coupelle de la tige et de la feuille.

Un écran mince en métal ferme la partie inférieure du cylindre, glissant au-dessus de la coupelle en verre pendant qu'on effectue les manœuvres de placement ou d'enlèvement de la coupelle. La feuille d'or se trouve ainsi mise à l'abri des courants d'air qui se produisent à ces moments.

Les déterminations ont été faites en se gardant bien des influences étrangères. Je me suis aussi servi d'un éclairage artificiel, qui présente l'avantage d'être constant, ce qui rend les mesures toujours comparables.

La fuite spontanée de l'appareil était déterminée plusieurs fois, pour une série d'opérations, en plaçant dans l'électroscope la coupelle contenant 30 cc. d'eau distillée. C'est d'ailleurs sous le volume de 30 cc. que j'ai étudié toutes les solutions.

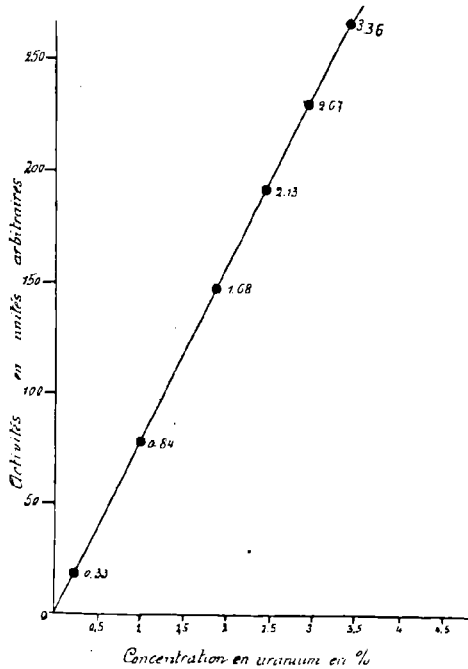


Fig. 1.

La fuite spontanée n'est guère influencée par une atmosphère saturée de vapeur d'eau ; l'ambre reste encore dans ces conditions un excellent isolant. Ce fait était connu, et j'ai constaté à plusieurs reprises que la fuite spontanée restait sensiblement constante. L'appareil ainsi conditionné donne pour l'uranium le courant de saturation.

En me servant de sulfate uranico-potassique, il n'était guère possible, à cause de la solubilité restreinte de ce sel, de préparer des solutions riches en uranium.

Je me suis alors adressé au nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2\text{AzO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$),

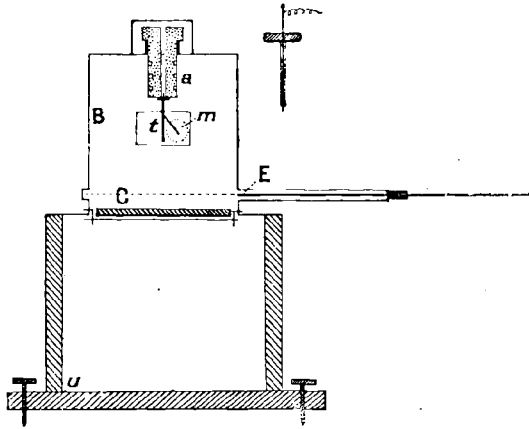


Fig. 2.

à l'aide duquel j'ai préparé une série de solutions dont la teneur en uranium métallique variait de 0 gr. 85 à 52 gr. p. 100 cc. de solution.

J'ai successivement examiné ces solutions à l'électroscope dans les mêmes conditions que celles où je m'étais placé pour le sulfate uranico-potassique. J'ai observé que, dans ce cas aussi, le pouvoir ionisant augmente avec la concentration des solutions ; seulement, pour les concentrations fortes, on constate, sur un diagramme fait en portant les activités en ordonnées et les teneurs en uranium en abscisses, que les activités n'augmentent pas proportionnellement aux concentrations en uranium. Pour les concentrations élevées, la courbe montre que l'intensité de l'ionisation augmente moins vite que la concentration.

Voici d'ailleurs, dans les tableaux II et III, les résultats obtenus :

TABLEAU II.

DIVISIONS DE L'ÉLECTROSCOPE EMPLOYÉES : 40 A 50.
Fuite spontanée : 5 minutes 19 secondes, soit 319 secondes.

U p.100	Temps moyen	Vitesse	Vitesse corrigée
0,85	164 sec. 5 dix.	6,07	2,9
1,71	104 sec. 3 dix.	9,58	6,48
2,57	72 sec. 0	13,88	10,78
3,43	63 sec. 5 dix.	15,74	12,64
4,29	50 sec. 8 dix.	19,68	16,58
5,14	46 sec. 0	21,73	18,6
6,00	39 sec. 9 dix.	25,06	21,8
6,86	35 sec. 0	28,57	25,4
7,72	33 sec. 5 dix.	29,85	26,7
8,58	29 sec. 6 dix.	33,78	30,6
10,29	25 sec. 7 dix.	38,91	35,8
13,44	18 sec. 7 dix.	53,4	50,3

TABLEAU III.

DIVISIONS DE L'ÉLECTROSCOPE EMPLOYÉES : 25 A 60.
Fuite spontanée 16 minutes 16 secondes, soit 976 secondes.

U p.100	Temps moyen	Vitesse	Vitesse corrigée	Vitesse rapportée aux div. 40 à 50
15,44	62 sec. 5 dix.	46,0	15,0	50,30
20,59	49 sec. 9 dix.	20,0	19,0	63,70
25,74	39 sec. 0	25,6	24,6	82,48
30,88	38 sec. 7 dix.	29,6	28,6	95,89
36,03	30 sec. 2 dix.	33,1	32,1	107,63
41,18	27 sec. 6 dix.	36,2	35,2	118,02
46,43	25 sec. 3 dix.	39,5	38,5	129,09
51,58	24 sec. 3 dix.	41,1	40,0	134,12

Quant à l'allure du diagramme obtenu au moyen de ces chiffres, elle est indiquée par la figure 3 ci-après.

Le nitrate d'uranyle qui a servi à établir cette courbe ne renfermait pas de quantités appréciables de radium, ainsi qu'il résulte d'un dosage effectué par la méthode de l'émanation, c'est-à-dire que, chaque gramme du nitrate d'uranium ne renfermait pas de quantités de radium supérieures à un millionième de milligr.

Afin de me rendre compte de la confiance que je pouvais avoir dans mes mesures, j'ai fait une seconde fois toutes les déterminations d'activité des mêmes solutions, et j'ai obtenu une

courbe absolument superposable à la première. Cela revenait donc à doser l'uranium dans cette vingtaine de solutions, et j'ai pu ainsi, par voie radioactive, déterminer la quantité d'uranium p. 100 cc. de solution à 0 gr. 1 d'uranium près au maximum.

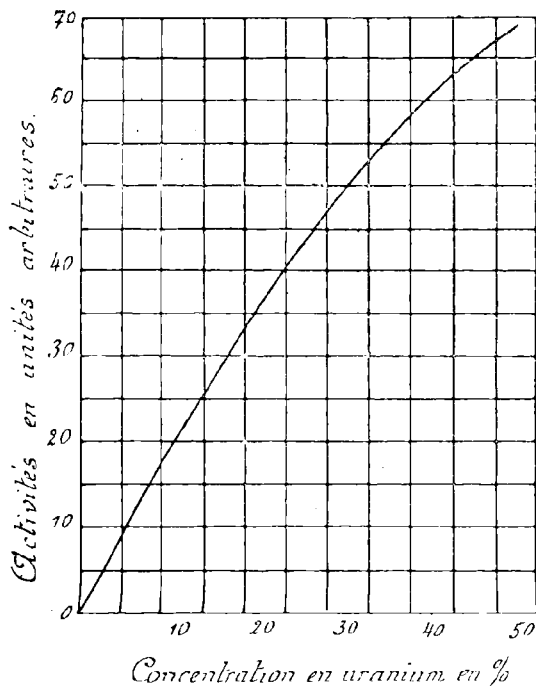


Fig. 3.

Ces résultats permettent de présenter quelques considérations sur les conséquences qu'ils entraînent.

D'abord, étant donnée cette courbe, je puis déterminer exactement, rien que par son activité, la teneur en uranium d'une solution du même sel, examinée dans les mêmes conditions.

C'est donc là le principe d'une méthode de dosage à la fois rapide et rigoureux. Ensuite, cela permet de constituer un étalon pour la mesure des activités spécifiques au moyen des rayons α .

Cet étalon est très bien déterminé si l'on connaît la concentration de la solution, la surface sous laquelle elle agit et l'épaisseur de la couche. En pratique, on peut éliminer directement l'influence de l'épaisseur de la couche en prenant une épaisseur supérieure à 5 millim. environ.

En réalité, l'ionisation provoquée par la solution d'uranium est due au rayonnement α provenant de la couche superficielle de celle-ci. Si la densité augmente, une partie plus grande du rayonnement α est interceptée au voisinage de la surface, et l'ionisation qui en résulte est aussi moins considérable.

On peut admettre que les rayons β et γ , qui proviennent de l'uranium X présent dans la solution, n'ont aucune action appréciable sur la valeur de l'ionisation mesurée. En effet, si l'on évalue par la méthode électrique l'activité des composés d'uranium, on constate que les réactions chimiques qui séparent l'uranium X ne provoquent pas une perte d'activité importante (1).

En conséquence, le fait de la présence ou de l'absence de l'uranium X dans les solutions d'uranium est sans importance.

Je me suis demandé si le fait qu'on obtient une courbe pour les fortes teneurs en uranium n'était pas dû à l'augmentation de la densité de la solution.

Pour résoudre cette question, j'ai d'abord préparé quatre solutions de même teneur en uranium, mais dont les densités se trouvaient être différentes, grâce à l'addition de quantités variables de chlorure ferrique.

Ces solutions avaient un poids spécifique variant de 1,3530 à 1,4943. Les temps nécessaires pour faire tomber la feuille de l'électroscope d'un même nombre de divisions variaient de 43 secondes 3 dixièmes à 46 secondes. En calculant les vitesses et en les corrigeant, il a été possible, connaissant ces intensités, de faire un diagramme. Les intensités se trouvant en ordonnées et les densités en abscisses, j'ai obtenu une courbe indiquant que, pour une même teneur en uranium, l'intensité diminue quand la densité de la solution augmente (fig. 4).

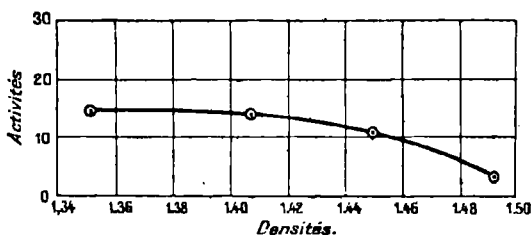


Fig. 4.

L'expérience inverse est encore plus probante. Elle consiste à prendre des solutions à teneurs différentes en uranium, mais

(1) Mme P. CURIE, *Traité de radioactivité*, tome I, p. 204.

dont la densité est maintenue constante. Le procédé que j'ai suivi a consisté à mélanger en proportions variables deux solutions, l'une de chlorure ferrique, l'autre de nitrate d'uranyle de densités à peu près égales (1,4948 pour le chlorure ferrique, 1,4818 pour le nitrate d'uranyle). Les différents mélanges présentaient sensiblement la même densité.

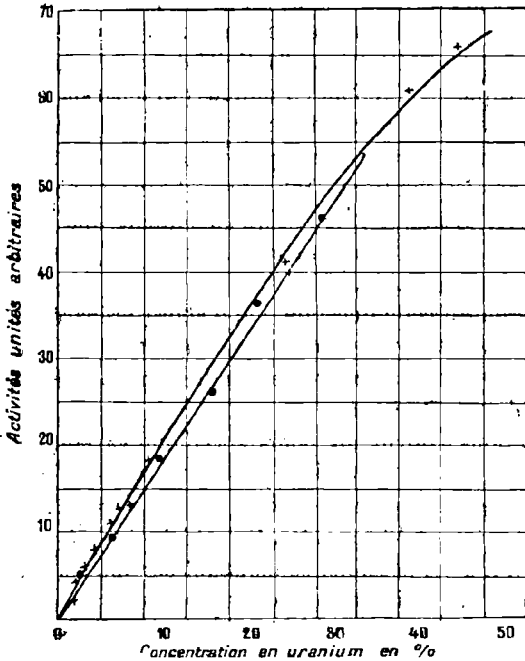


Fig. 5.

En prenant leur activité et en faisant à nouveau un diagramme où l'on portait en abscisses les teneurs en uranium, et en ordonnées les activités, j'ai obtenu une droite. Le fait d'une densité constante a ramené la proportionnalité entre le rayonnement émis et la concentration en uranium. Evidemment, pour des solutions de nitrate d'uranyle dont la densité a été relevée au moyen de chlorure ferrique, on constate une diminution dans l'intensité du rayonnement comparativement aux solutions à même teneur de nitrate d'uranyle sans chlorure ferrique (fig. 5).

En résumé, la mesure de l'activité des solutions d'uranium permet :

1° de préparer facilement des étalons d'activité toujours comparables entre eux.

2° d'établir un procédé de dosage de l'uranium par voie radioactive, qui, s'il ne dépasse pas la précision de la méthode chimique, permet de doser l'uranium dans des solutions, à côté d'autres métaux, sans nécessiter d'autre séparation préalable que celle des substances radio-actives autre que l'uranium qui peuvent être éventuellement présentes.

Il est même possible de concevoir un procédé en quelque sorte automatique d'analyse quantitative, en appliquant aux solutions d'uranium la méthode de déviation constante qui a été étudiée par M. Bronson (1).

Pour cela, on réunit au sol une paire de quadrants q_1 d'un électromètre, l'autre paire de quadrants q_2 est à un plateau A d'un condensateur dont le second plateau B, sur lequel on met la solution d'uranium à examiner, se trouve porté à un potentiel déterminé; enfin, cette même paire de quadrants q_2 se trouve être reliée au sol par l'intermédiaire d'une forte résistance, par exemple un tube de xylol. Quant à l'aiguille, elle est portée à un potentiel donné (fig. 6).

Par suite de l'ionisation provoquée entre A et B par la solution uranique, un courant électrique passe dans le condensateur; le plateau A et le secteur q_2 se chargent; l'aiguille de l'électromètre dévie, et sa vitesse de déplacement est proportionnelle à l'intensité du courant dans le condensateur. Dans ces conditions, le potentiel du quadrant q_2 augmente constamment et tend vers celui du plateau B. Seulement une partie des charges accumulées sur le quadrant q_2 s'écoule par l'intermédiaire de la résistance R; la valeur du courant i dans la résistance R est fonction du potentiel V du quadrant et croît avec V (loi d'Ohm); il arrive donc un moment où le courant i dans la résistance R est égal au courant I dans le condensateur; le potentiel du plateau A n'a plus de tendance à augmenter, et l'électromètre prend une position d'équilibre, puisqu'à ce moment la quantité d'électricité qui arrive au quadrant q_2 est égale à celle qui s'en écoule.

Il va de soi que plus le courant I est grand, plus grand est le potentiel V nécessaire pour faire passer un courant égal dans la résistance R. Le potentiel V est donc proportionnel à I. En conséquence, pour chaque valeur du courant I, l'aiguille de l'électromètre prend une position d'équilibre.

Si nous utilisons une série de solutions d'uranium et si, pour chacune d'elles, nous repérons la position de l'aiguille, par exemple en indiquant directement la teneur en uranium, nous aurons

(1) Mme P. CURIE, *Traité de radioactivité*, tome I, p. 93.

un appareil gradué de telle façon qu'il suffira de placer sur le plateau B la coupelle avec la solution d'uranium à analyser pour qu'aussitôt l'aiguille indique la teneur de la solution en uranium avec une grande approximation.

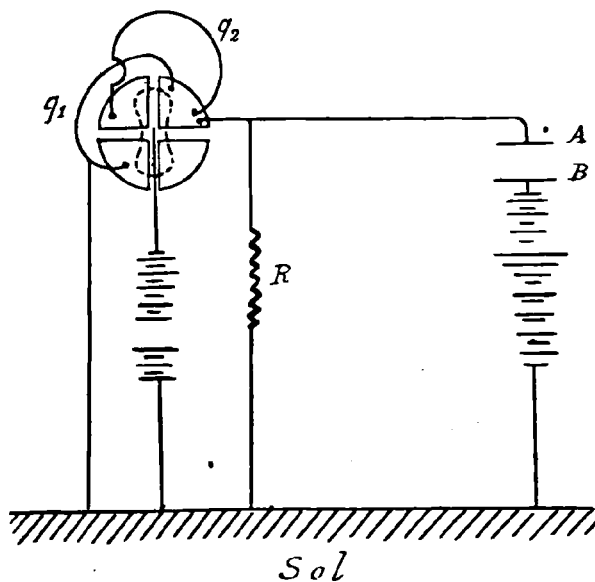


Fig. 6 (1).

M. Jacques Danne a d'ailleurs déjà utilisé cette méthode pour la détermination directe de la teneur en émanation d'une atmosphère.

Il a créé, pour cet usage, un instrument pratique, auquel il a donné le nom d'*émanomètre à lecture directe*. Celui-ci donne directement en milligrammes-minutes la teneur en émanation de l'atmosphère ambiante (2). Un tel appareil, quelque peu modifié en vue de son rôle spécial, permettra facilement d'atteindre le but proposé, c'est-à-dire le dosage automatique de l'uranium dans les solutions par voie radioactive.

(1) Une erreur s'est glissée dans la confection de la figure 6. Le quadrant inférieur du côté droit doit recevoir la commissure g_2 et celle qui vient de A; ces deux commissures sont reliées à tort sur la figure au quadrant supérieur de droite.

(2) J. DANNE. Sur un émanateur intensif et sur un émanomètre à lecture directe. — *Bulletin de la Société de radiologie médicale de Paris*, mars 1912.

(Ce travail a été effectué au laboratoire de radioactivité de Gif (Seine-et-Oise); qu'il me soit permis d'adresser ici à M. Jacques Danne, qui le dirige, l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches).

Sur le dosage de la potasse à l'état de chloroplatinate,

Par M. G. MEILLÈRE.

La séparation de la soude d'avec la potasse, qui repose sur l'insolubilité du chloroplatinate de cette dernière base dans l'alcool, est une opération simple en principe, mais délicate dans son exécution.

Le principal écueil à éviter dans ce procédé de dosage est la précipitation d'un sel double de platine et de soude sous une forme insoluble dans l'alcool. La présence de ce sel augmente le poids du chloroplatinate recueilli, et ultérieurement celui du platine réduit.

On constate facilement la précipitation du sel en question, grâce à la coloration, au volume et à la forme spéciale de ses cristaux, qui se distinguent nettement de ceux de chloroplatinate de potasse.

Pour éviter la formation de ces cristaux insolubles dans l'alcool, les auteurs conseillent d'éviter l'évaporation complète des liqueurs et critiquent l'emploi d'un alcool trop concentré ou additionné d'éther, toutes circonstances qui paraissent favoriser la précipitation du sel de soude. On recommande également d'employer une quantité de chlorure de platine légèrement supérieure à celle qui permet de transformer en sel double toute la dose de chlorure sur laquelle on opère.

Quoi qu'il en soit des causes réelles ou supposées de cette précipitation parasite, il est facile d'éviter cette dernière ou d'annihiler ses effets lorsqu'elle s'est produite, en substituant, dans la manipulation, l'emploi de l'acétone à celui de l'alcool. De nombreux essais synthétiques nous ont montré que l'acétone, versé sur le résidu de l'évaporation à sec d'un mélange de chlorures alcalins et de chlorure de platine, n'insolubilise que le chlorure de platine fixé au chlorure de potassium. Il peut y avoir, bien entendu, insolubilisation simultanée d'une certaine quantité de chlorure de sodium, comme dans le procédé à l'alcool, lorsque le chlorure de platine n'est pas employé en quantité suffisante pour assurer la transformation de tout le chlorure alcalin en sel dou-

ble ; cela n'offre d'ailleurs aucun inconvénient, puisqu'il faut toujours avoir recours à la pesée du platine dans un dosage rigoureux, ne serait-ce qu'à titre de contrôle.

Analyse des couleurs en pâte et en particulier des lithopones,

Par M. P. NICOLARDOT,

Capitaine d'artillerie, docteur ès sciences (1).

L'analyse des couleurs en pâte consiste à séparer d'abord l'huile de la matière minérale, soit au moyen d'appareils à épuisement, soit par centrifugation, à peser et à analyser l'huile d'une part et les matières minérales d'autre part.

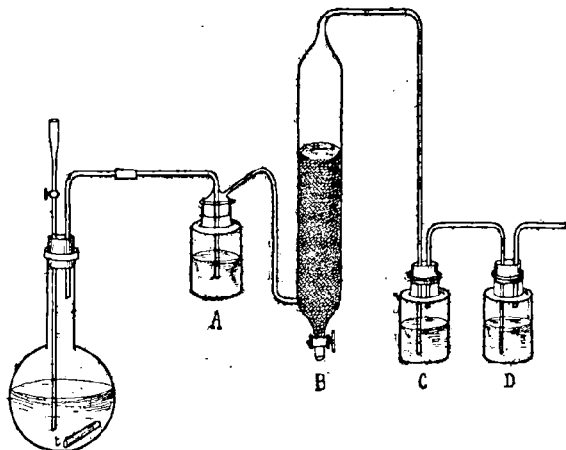
L'huile n'est pas séparée complètement de la matière minérale par les procédés indiqués plus haut : dans les meilleurs appareils à épuisement, les parties minérales les plus fines traversent tous les filtres, et la séparation, toujours incomplète, est longue. La centrifugation, qui est très rapide, n'enlève pas toute l'huile, et, en calcinant la matière solide, on risque de volatiliser du zinc ou du plomb.

Enfin, dans le cas des lithopones, il importe de pouvoir doser exactement le sulfure et le sulfate de zinc. Avec les blancs de zinc mélangés de lithopones, il est nécessaire de connaître l'importance de la fraude. Les lithopones renferment toujours du sulfate de zinc ; celui-ci peut provenir de la fabrication même ou, ce qui est plus grave, de l'altération du sulfure de zinc au contact de l'air. Le sulfate de zinc, très hygroscopique et fort soluble, peut entraîner la destruction de la couche de peinture. Il est donc nécessaire de doser, d'une part, le sulfate de zinc préexistant, et, d'autre part, le sulfure de zinc qui peut s'altérer et dont la teneur fixe la valeur marchande de la peinture. L'emploi du lithopone à la place de l'oxyde de zinc ne peut que discréditer l'emploi du blanc de zinc. Il faut le proscrire, et par conséquent pouvoir le doser exactement.

Le procédé qui m'a paru le plus rapide et le plus exact pour analyser les couleurs en pâte, et en particulier les lithopones, consiste à traiter la pâte par du toluène chaud, pour séparer l'huile de la matière minérale, et à attaquer ensuite la matière minérale, sous la couche de toluène, par HCl très dilué. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est oxydé par l'acide nitrique fumant dans un appareil spécial, formé : 1° d'un barbotteur A, renfer-

(1) *Annales des falsifications* de janvier 1913.

mant de l'acide nitrique fumant ; 2° d'une colonne à billes de verre B renfermant de l'acide nitrique fumant ; 3° d'un barbotteur C renfermant de la soude ; 4° d'un barbotteur D contenant du permanganate de potassium.



J'ai été conduit à préférer (malgré quelques inconvénients) l'acide nitrique au brome ou à l'acide chlorhydrique bromé parce qu'il se forme des bromures de benzyle, de tolyle qui bouchent les tubes. Avec l'acide nitrique fumant, il est nécessaire que les tubes joignant A et B soient ajustés par rodage. Le caoutchouc serait trop attaqué.

Dans le barbotteur A, il se forme un dépôt de soufre, qui s'oxyde dans l'acide nitrique fumant en évaporant au-dessous de 100° ou, s'il est nécessaire, en reprenant le résidu avec quelques gouttes de brome.

Attaque. — On pèse exactement environ 5gr. de couleur dans un petit tube, et on le place dans le ballon de l'appareil ; on ajoute 50 cc. de toluène pour dissoudre l'huile et la protéger contre l'action de l'acide ; on verse 150 cc. d'eau distillée chaude ; après séparation de l'huile, on ajoute peu à peu, pour ne pas produire la saponification, 5 cc. d'HCl ; on chauffe jusqu'à ébullition après avoir ajusté toutes les parties de l'appareil ; lorsque tout l'acide a été ajouté et que l'attaque se ralentit, on balaye l'atmosphère de l'appareil par un courant d'air lent, en l'introduisant par le tube à entonnoir ; on chauffe pendant 2 heures environ ; on sépare la série des appareils A, B, C et D, et l'on place un barbotteur renfermant de l'acétate de plomb ; on fait

passer le courant d'air pendant un quart d'heure. Si l'acétate de plomb ne noircit pas, l'attaque est complète.

Dosage de l'huile. — Le contenu de la fiole où l'attaque a été effectuée est versé dans une ampoule à décantation ; la couche inférieure est soutirée et filtrée ; la couche supérieure, formée d'une solution de l'huile dans le toluène, est filtrée sur un filtre sec ; le filtre est lavé au toluène ; la solution de l'huile dans le toluène est séchée sur du carbonate de potassium, puis évaporée au bain-marie ; après dessiccation jusqu'à poids constant dans une étuve à 105°, l'huile est pesée.

Dosage de l'insoluble. — On calcine les deux filtres sur lesquels ont été filtrées, d'une part, la solution aqueuse et, d'autre part, la solution de l'huile dans le toluène, après avoir lavé à fond, le premier par l'eau, le second par le toluène ; les cendres sont analysées par les procédés connus. Elles sont presque totalement formées par des charges (sulfate de baryte, silice).

Dosage du sulfate de zinc. — La solution chlorhydrique est additionnée de chlorure de baryum après avoir été portée à l'ébullition. Le sulfate de baryum, pesé, permet de déterminer la proportion de zinc.

Dosage du plomb, du fer, etc... — Les divers métaux sont dosés par les procédés connus.

Dosage du soufre. — On s'assure tout d'abord que l'oxydation et l'absorption de l'hydrogène sulfuré ont été complètes en recherchant SO_4H^2 dans le barbotteur à permanganate de potassium. On décolore la solution par l'acide oxalique à l'ébullition, et l'on y ajoute quelques gouttes de chlorure de baryum. La solution doit rester limpide. S'il se formait un précipité de sulfate de baryum, il conviendrait de recommencer l'essai en attaquant plus lentement.

Les 3 barboteurs A, C et D ont retenu tout l'hydrogène sulfuré. Les contenus de B et de C sont réunis et évaporés ensemble ; l'acide nitrique oxyde le sulfure de sodium qui a pu se produire. Il se forme du sulfate.

L'acide nitrique de A est évaporé à part, en recueillant avec soin tout le soufre adhérent aux parois du verre ; lorsque l'évaporation est terminée au bain-marie, les parcelles de soufre qui n'ont pas été oxydées sont traitées après refroidissement par quelques gouttes de brome ; après avoir laissé le brome en contact pendant 2 ou 3 minutes, on ajoute de la soude pure jusqu'à décoloration complète ; on évapore à siccité ; on reprend par HCl en excès ; on chauffe pour chasser le brome ; on réunit les liquides de A, B et C, et l'on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum.

Dosage des sucres réducteurs par la méthode de Lehmann,

Par M. L. GRIMBERT.

Le procédé proposé par Lehmann (1) pour le dosage du glucose a déjà fait l'objet d'un certain nombre de communications, et, s'il semble à peu près abandonné aujourd'hui, malgré sa simplicité, c'est que la technique qui en a été donnée, même après les modifications apportées par Maquenne, comporte certaines causes d'erreur qui la rendent inutilisable. Nous allons voir qu'en la modifiant convenablement, on arrive à lui donner une précision qui lui permet de soutenir la comparaison avec la méthode maintenant classique de Bertrand.

Dans le procédé de Lehmann, on dose par la méthode de Haen l'excès de cuivre qui reste dans la liqueur cupro-potassique après l'action réductrice du sucre, dosage qui repose sur le principe suivant : lorsqu'on verse de l'iodure de potassium dans une solution acide d'un sel cuivrique, il se forme de l'iodure cuivreux, et il y a mise en liberté d'iode d'après l'équation : $2\text{SO}^4\text{Cu} + 4\text{KI} = 2\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{Cu}^2\text{I}^2 + 2\text{I}$, de laquelle il résulte qu'un atome de cuivre libère un atome d'iode ; en titrant ce dernier, on en déduit la quantité de cuivre contenu dans la liqueur.

Les différents auteurs qui, depuis Lehmann, se sont occupés de ce dosage en ont modifié la technique sans y apporter aucune amélioration. Tantôt, comme Riegler (2), ils reçoivent le précipité d'oxydure de cuivre sur un filtre et le lavent, au risque d'en provoquer l'oxydation ; tantôt comme Maquenne (3), ils effectuent le titrage du cuivre sur le liquide brut *non filtré* en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, ou bien, comme Garnier (4), ils compliquent inutilement la méthode. Aucun n'adopte la même durée d'ébullition pour amener la réduction de la liqueur cupro-potassique par la solution sucrée, mais tous titrent directement l'iode mis en liberté au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude. Or, le terme de la décoloration de l'iode par l'hyposulfite est difficile à saisir dans un liquide qui tient en suspension de l'iodure cuivreux et qui a toujours tendance à se recolorer ; il en résulte une certaine hésitation, qui enlève toute précision aux résultats.

(1) K. B. LEHMANN, *Chem. Centralblatt*, t. II, 1897, p. 233.

(2) E. RIEGLER, *Zeits. f. analyt. Chemie*, t. XXXVII, 1898, p. 22.

(3) MAQUENNE, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, 1898, p. 926.

(4) L. GARNIER, *Journ. de pharm. et de chimie*, t. IX, 1899, p. 326.

Il n'en est plus de même si l'on opère en liqueur suffisamment diluée, sans exagération d'acidité, et si, après avoir ajouté un excès d'hyposulfite de soude, on dose cet excès au moyen de l'iode en présence de l'eau amidonnée.

D'autre part, en suivant exactement la technique donnée par Bertrand pour la réduction de la liqueur cupro-potassique par la solution sacrée et en employant les mêmes réactifs, on obtient, pour le cuivre réduit, des chiffres identiques à ceux donnés par cet auteur, de sorte qu'on peut se reporter en toute sécurité à la table qu'il a publiée (1).

Technique employée. — Les liqueurs nécessaires sont : 1° liqueur cuprique A (formule de Bertrand) ; 2° liqueur alcaline B (formule de Bertrand) ; 3° acide sulfurique au demi en volume ; 4° solution d'iodure de potassium pur à 20 p. 100 ; 5° solution décimale d'hyposulfite de soude ; 6° solution décimale d'iode ; 7° eau amidonnée.

Le titre de la solution décimale d'iode est vérifié par la méthode à l'acide arsénieux.

La solution décimale d'hyposulfite est ajustée exactement à la solution décimale d'iode. Toutefois, il est bon de vérifier ce titre en se mettant exactement dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire que, dans 50 cc. d'eau distillée, on ajoute 1 cc. 5 de SO^2H^2 au demi, 10 cc. d'hyposulfite, et l'on verse immédiatement la solution d'iode en présence de l'eau amidonnée (2). En général, on remarque que, dans ces conditions, il faut verser 10 cc. 1 de liqueur d'iode au lieu de 10 cc. Il faudra tenir compte de cette correction dans les dosages.

On commence par déterminer une fois pour toutes la teneur en cuivre de la liqueur cupro-potassique. Pour cela, dans un ballon jaugé de 200 cc., on verse 20 cc. de liqueur cuprique A et 20 cc. de liqueur alcaline B, et l'on complète le volume de 200 cc. avec de l'eau. Dans un vase à précipiter, on mesure 50 cc. de la solution précédente ; on ajoute 8 cc. de SO^2H^2 au demi et 10 cc. de KI à 20 p. 100 ; au bout de quelques minutes, on verse 10 cc. d'hyposulfite de soude décimale, et l'on titre l'excès d'hyposulfite à l'aide de la solution décimale d'iode en présence de l'eau amidonnée.

Soit n le nombre de cc. de solution iodée employée ; la quantité de cuivre contenu dans la prise d'essai sera donnée par l'équation

(1) BERTRAND, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, 1906, p. 1285.

(2) La quantité d'acide sulfurique ajoutée représente l'excès d'acide qui reste dans la liqueur quand, dans les dosages suivants, on verse 8 cc. de cet acide dans le liquide rendu alcalin par addition de la liqueur B.

$p = (10 - a) \times 0,00635$, et $p \times 4$ donnera le poids du cuivre existant dans 20 cc. de la liqueur cuprique A.

Pour le dosage du sucre, on opère exactement comme le prescrit Bertrand : dans une fiole conique, on verse 20 cc. de liqueur cuprique A, 20 cc. de liqueur alcaline B et un volume de la solution sucrée tel qu'il renferme moins de 100 milligr. de sucre réducteur ; on ajoute, s'il est nécessaire, de l'eau distillée pour avoir un volume total de 60 cc., et l'on porte le tout à l'ébullition, qu'on maintient exactement pendant 3 minutes ; on retire la fiole du feu, et l'on en transvase le contenu dans un ballon jaugé de 200 cc. ; on rince la fiole à plusieurs reprises avec de l'eau distillée bouillie, et l'on achève de remplir le ballon, qu'on porte dans un courant d'eau pendant 5 minutes pour le refroidir ; après avoir complété le volume à 200 cc., on filtre, et l'on prélève 50 cc. du filtratum, qu'on traite comme ci-dessus.

La différence entre les deux dosages donne la quantité de cuivre réduit par la solution sucrée. Il n'y a plus qu'à se reporter aux tables de Bertrand pour en déduire le poids du sucre contenu dans la prise d'essai.

Voici, à titre d'exemple, les chiffres de cuivre réduit obtenus (moyenne de deux opérations) en partant d'une solution de glucose anhydre et pur ($(\alpha)^D = + 52^{\circ}79$).

Glucose milligr.	Cuivre réduit	
	trouvé milligr.	d'après les tables de Bertrand milligr.
10.	20,59	20,4
20.	40,64	40,1
30.	59,60	59,1
40.	77,47	77,5
50.	94,23	93,4
60.	112,76	112,8

La conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse,

Par M. G. DANGÈS,

Professeur de chimie biologique à la Faculté de médecine de Bordeaux.

M. X. Rocques, dans un très intéressant article (1), a précisé les conditions (addition de l'antiseptique dès que la traite vient d'être effectuée ; absence d'acide lactique) dans lesquelles le dichromate

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 413.

de potassium est un agent suffisant de conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse.

Or il est malheureusement exceptionnel que ces conditions soient réalisées dans la pratique du prélèvement des échantillons. Aussi ces derniers s'altèrent-ils rapidement et sont-ils fréquemment remis aux experts dans un état de décomposition avancée qui en rend l'analyse particulièrement laborieuse et délicate et qui ne permet pas toujours, dans les cas difficiles, de tirer les conclusions fermes réclamées par les tribunaux.

Pour ces raisons — et je crois que c'est le vœu de bien des chimistes — le choix d'un antiseptique plus efficace s'impose ; j'ajouterai que cet antiseptique existe et qu'il a depuis longtemps fait ses preuves.

Dans un travail très soigné (1) fait en 1900, sous ma direction et dans mon laboratoire, un de mes élèves, M. Dubois, s'était déjà préoccupé de la question de la conservation des échantillons de lait destinés aux expertises légales.

Après avoir rejeté les poisons violents, tels que les sels de mercure, notamment le cyanure, qu'il est imprudent de mettre entre les mains de tout le monde et qui pourrait exposer à de funestes méprises ; après avoir essayé, puis rejeté, pour des raisons diverses, les essences de moutarde, de cannelle, de girofle, d'eucalyptus, le camphre, le safrol, le thymol, les naphthols, le nitrite d'éthyle et le sulfure de carbone, nous nous étions arrêtés à la formule suivante, qui nous donna pleine satisfaction ; on dissout 50 gr. de phénol neigeux dans 10 cc. d'alcool à 95° ; on obtient ainsi un mélange qui reste toujours liquide et dont 1 cc., ajouté et mélangé par vive agitation à 100 cc. de lait, conserve ce produit indéfiniment.

Un lait ainsi traité le 20 avril 1900 et renfermant 2 gr. 70 d'acidité, exprimée en acide lactique, en contenait la même dose le 25 mai et, malgré le débouchage du flacon, n'en renfermait pas davantage le 6 juin.

Voici du reste, extraites de la thèse de M. Dubois, des analyses de deux échantillons de lait, traités au phénol, analysés au bout de 35 jours pour l'un et de 46 jours pour l'autre :

(1) *Sur l'analyse et la conservation des échantillons de lait prélevés pour les expertises légales.* — Travail du laboratoire de chimie biologique de la Faculté de médecine de Bordeaux, présenté comme thèse auprès de cette Faculté, en 1900, par M. A. Dubois pour le grade de docteur en pharmacie.

Lait N° 1

	Lait frais (20 avril)	Le même additionné de phénol (25 mai)
Acidité.	2gr.70 par litre	2gr.70 par litre
Lactose.	47gr.49 »	47gr.45 »
Beurre,	30gr. »	30gr. »
Caséine.	32gr. »	32gr. »
Cendres	6gr.3 »	6gr.80 »
Extrait	120gr.5 »	120gr. »

Lait N° 2

	Lait frais (17 mai)	Le même additionné de phénol (3 juin)
Acidité	1gr.80 par litre	1gr.80 par litre
Lactose	46gr.83 »	46gr.80 »
Beurre	38gr.12 »	38gr.10 »
Caséine	32gr. »	32gr. »
Cendres.	6gr.80 »	6gr.80 »
Extrait	126gr. »	126gr. »

Je puis, personnellement, fournir un document plus décisif encore en faveur de ce procédé de conservation.

En juillet 1910, à la suite d'un remaniement de mon laboratoire, je retrouvais intacts 5 échantillons de lait (sur 5) laissés par M. Dubois lors de la préparation de son travail, c'est-à-dire dix ans auparavant.

L'un de ces échantillons correspondait au lait n° 2, dont l'analyse vient d'être reproduite ; j'eus la curiosité de l'examiner à nouveau. Après homogénéisation du produit, préalablement porté au bain d'eau tiède, j'obtins les chiffres suivants :

	en 1900	en 1910
Acidité (en acide lactique).	1gr.80 p. litre	1gr.85 p. litre
Lactose (compté anhydre) .	46gr.85 »	46gr.40 »
Beurre	38gr.12 »	37gr.90 »
Caséine (par cyanohydrat- grymétrique)	32gr. »	32gr. »
Cendres	6gr.80 »	6gr.75 »
Extrait	126gr. »	126gr.40 »

Ces résultats se passent de commentaires.

L'analyse des laits additionnés de phénol s'effectue sans aucune difficulté ; il suffit seulement d'émulsionner la couche butyreuse qui s'est formée à la partie supérieure du flacon. Pour cela, on porte le récipient qui contient le lait dans l'eau chauffée à 40° environ ; lorsque la fusion de la matière grasse est obtenue,

nue, on émulsionne le liquide en l'agitant vigoureusement, et on le refroidit aussitôt après.

A cette dose, le phénol ne trouble en rien la détermination exacte de l'acidité. Il est aussi sans action sur la liqueur de Fehling et n'amène aucune perturbation dans le dosage du beurre suivant la méthode d'Adam par exemple. Le phénol qui se trouve entraîné par le réactif éthéro-alcoolique s'évapore facilement à 100°, et, lorsque la capsule dans laquelle on recueille la matière grasse a été placée durant une heure sur un bain-marie bouillant, l'odeur phénolique a sensiblement disparu ; on obtient alors un chiffre rigoureusement exact. Il en est de même pour l'extrait, qui, après dessiccation, ne contient plus de phénol.

Le dosage de la caséine par la méthode cyano-hydrargyrimétrique que j'ai indiquée s'effectue aussi facilement qu'avec le lait frais, et, lorsqu'on en fait le dosage pondéral, le phénol est éliminé par les lavages et la dessiccation. Il va sans dire qu'il faut tenir compte, dans les résultats, de l'augmentation du volume d'un centième résultant de l'addition de 10 cc. de solution phéniquée par litre de lait.

Le phénol maintenu dissous par addition d'alcool répond donc à tous les besoins de la pratique, tant au point de vue de la conservation du lait qu'à celui de la détermination des éléments qui permettent d'en juger la valeur.

Ce produit, d'un usage si courant, se trouve partout à un prix très minime ; l'odeur et le goût qu'il communique au lait le font déceler immédiatement et mettent en garde contre toute méprise et tout usage criminel.

On pourrait, ainsi que l'a proposé M. Dubois, pour mesurer la solution de phénol destinée à la conservation des échantillons de lait destiné à l'analyse, se servir d'une pipette pompe de 5 cc. divisée en cc. et l'on prendrait autant de divisions de solutions qu'on aurait de fois 100 cc. de lait à stériliser. Le volume de 5 cc. répond d'ailleurs à tous les besoins de la pratique, vu qu'il est rarement prélevé plus d'un demi-litre de lait pour l'expertise.

Les agents chargés de saisir les laits suspects pourraient être munis de cet appareil, qui, placé dans un étui de métal, près du flacon ou dans le flacon même contenant le mélange, ne serait nullement encombrant.

Sur une nouvelle réaction pour la recherche des colorants à base d'aniline dans les matières alimentaires et plus spécialement dans les vins,

Par M. Ph. MALVEZIN, professeur aux Laboratoires Bourbouze.

On connaît les méthodes habituellement employées pour la recherche dans les vins des colorants dérivés de la houille; elles sont généralement peu rapides et manquent de précision.

La méthode que je propose est fondée sur une propriété caractéristique de l'acide *méthanal sulfureux* $\text{CH}_2\text{OH}, \text{SO}_3\text{H}$, que j'ai découvert en 1906.

Ce corps, qu'on obtient facilement par barbotage direct de l'acide sulfureux dans le formol du commerce à 40 p. 100, jouit de la propriété de colorer en *violet* une solution même très diluée de fuchsine, même après décoloration soit par SO_2 , soit par le noir animal.

La réaction peut se produire à froid, mais elle est plus sensible à chaud.

Voici comment il convient d'opérer : le vin suspect est décoloré par addition de noir animal, qu'on a soin de ne pas ajouter en trop grand excès ; on filtre ; on prélève 2 à 3 cc. du filtratum incolore, qu'on introduit dans un tube à essai avec son volume d'acide méthanal sulfureux, et l'on retourne plusieurs fois le tube pour bien mélanger les liquides ; lorsque le vin est fuchsiné, la liqueur se colore peu à peu en violet, d'abord faible, puis de plus en plus foncé.

Lorsque la proportion de colorant est très minime, on porte très rapidement la liqueur à l'ébullition.

Dans les mêmes conditions, un vin ne renfermant pas de colorants à base d'aniline donne une teinte *rosé chair* à peine perceptible.

Cette réaction est très nette, très rapide et absolument caractéristique ; elle m'a permis de retrouver des traces de fuchsine dans des vins d'origine étrangère pour lesquels les réactions habituelles se montraient douteuses.

Lorsqu'il s'agit, au lieu de vins, de sirops, de liqueurs, etc., la marche de l'opération est identique.

Remarques sur la méthode de dosage de l'ammoniaque par le formol et sur le dosage du formol par l'ammoniaque,

Par M. Emm. Pozzi Escot.

M. Gaillot a publié, dans le numéro de janvier de ce recueil, deux notes relatives au dosage de l'ammoniaque par le formol,

et inversement au dosage du formol par l'ammoniaque ; je désire présenter quelques observations à cet égard. D'abord, malgré l'intérêt de ces notes, il convient de rappeler que voici plus de 5 ans que le procédé à l'ammoniaque est employé chez nous pour déterminer le formol, et il est très certainement connu de tous les laboratoires.

Je ferai remarquer également que M. Gaillot commet une petite erreur en disant que l'aldéhyde formique forme, avec l'ammoniaque, une combinaison insoluble : l'hexaméthylène-tétramine est soluble dans les conditions analytiques où l'on opère.

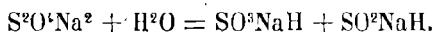
En second lieu, je puis dire que la méthode, en ce qui touche le dosage exact de l'ammoniaque, doit être rejetée parce qu'elle est moins sûre que la méthode par distillation ; il est nécessaire de tenir compte de l'influence des sels ammoniacaux sur le virage de la phénolphtaléine, toutes conditions qui ont été très clairement indiquées par M. Ronchèse, qui est bien, je crois, le premier qui se soit occupé de cette réaction au point de vue de l'établissement d'une méthode analytique de dosage de l'ammoniaque. On peut, au contraire, tirer profit de cette réaction pour les dosages de formol, mais avec certaines précautions. On trouvera tous les détails à ce sujet dans les publications suivantes : A. RONCHÈSE, *Journal de pharmacie et de chimie* (6), XXV, 1907, p. 611 ; MATHISON, *Pharm. Cent.*, 1909, p. 774 ; HERMANN, *Journ. suisse de pharm.*, 1911, p. 166 ; RONCHÈSE, *Ann. de chimie analytique*, 1907, p. 366 ; HERMAN, *Ann. de chimie analytique*, 1912, p. 33, etc.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Emploi de l'hydrosulfite de soude comme agent décolorant des matières alimentaires. — M. BONIS (*Annales des falsifications* d'août 1912). — L'hydrosulfite de soude est considéré comme le sel de soude de l'acide hydrosulfureux, qui n'a jamais été isolé ; les auteurs ne sont guère d'accord sur la constitution de l'hydrosulfite de soude, qui n'est pas un sel bien stable. On a constaté qu'il se combine au formol pour former un composé doué d'une certaine stabilité.

Depuis quelque temps, un fabricant de produits chimiques a fait breveter un hydrosulfite de soude qui répond à la formule $S^2O^3Na^2$ et qui est un monohydrosulfite de soude. Ce sel est obtenu en faisant agir, à la température de 55°, un courant d'acide sulfureux sur du sodium en présence de l'alcool absolu ;

il est stable à l'abri de l'air et de l'humidité ; au contact de l'eau, il se décompose immédiatement en bisulfite de soude et en bihydrosulfite de soude d'après la formule :



Ce ne serait donc pas un hydrosulfite proprement dit, mais une combinaison anhydre de ce sel avec du bisulfite de soude.

Au point de vue de l'énergie réductrice, l'hydrosulfite de soude devrait être théoriquement deux fois plus actif que le bisulfite de soude ; il n'en est rien ; pratiquement il ne se montre, même vis-à-vis d'oxydants énergiques, qu'une fois un quart plus actif que la quantité correspondante de bisulfite de soude.

A propos des vins, dans lesquels l'acide sulfureux et les bisulfites jouent un double rôle, on pouvait se demander si l'hydrosulfite de soude pourrait remplacer le bisulfite dans l'action très spéciale que ce dernier sel exerce sur la vinification en entravant seulement le développement de certains micro-organismes parasites, mais sans gêner le ferment vinique. Il est vrai que l'hydrosulfite de soude est préconisé comme décolorant plutôt que comme antiseptique, d'où il résulte que son emploi semblerait surtout indiqué pour la décoloration des vins blancs tachés, néanmoins la question mérite d'être examinée, car la similitude d'action des deux corps peut donner l'idée au viticulteur de les substituer l'un à l'autre.

Nous avons signalé plus haut l'instabilité de l'hydrosulfite de soude lorsqu'il est mis en contact avec l'eau ; M. Bonis a constaté que la décomposition que subit ce corps n'a pas lieu lorsque ce sel est en solution à 2 ou 3 p.100 ; la solution se conserve assez bien, surtout si elle est maintenue à l'abri de l'air ; cela tient à ce que l'acide sulfureux du bisulfite formé retarde la décomposition. Il n'en est pas de même si la solution est à 2 ou 3 p.1000 ; toutefois, la décomposition de l'hydrosulfite de soude est ralentie si l'on évite l'accès de l'air. Dans la décomposition spontanée des solutions à 2 ou 3 p.1000, si la liqueur est laissée au contact de l'air, on perçoit une odeur d'hydrogène sulfuré, et il se produit un trouble résultant de la précipitation de soufre dans un état de division considérable ; un peu plus tard, la liqueur redevient limpide et présente les réactions des hyposulfites.

Alors qu'une molécule d'hydrosulfite de soude peut réduire 5 molécules d'iode, le produit de sa décomposition spontanée ne réduit plus que 2,5 molécules d'iode, ce qui indique une diminution de moitié du pouvoir réducteur. Cette rétrogradation s'explique par la formation d'une certaine quantité d'acide pentathionique résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux libre.

Comme on recommande l'emploi dans les matières alimentaires (mélasses, sucres, vins) de doses de 1/10000 environ

d'hydrosulfite de soude, on observera nécessairement les mêmes phénomènes que dans la solution à 2 ou 3p.1000.

Nous avons encore signalé plus haut la stabilité de la combinaison de l'hydrosulfite de soude avec la formaldéhyde. Si l'on ajoute à l'eau distillée la quantité théorique d'aldéhyde formique ou d'aldéhyde éthylique susceptible de former une combinaison $S^2O^4Na^2 - 2CH^2O$, on remarque que, pour les solutions très étendues, la décomposition de l'hydrosulfite est retardée, mais non complètement empêchée ; la décomposition ne serait empêchée que s'il y avait un excès d'aldéhyde.

Ces constatations sont intéressantes ; elles montrent que, si l'hydrosulfite ajouté au vin rencontre suffisamment de matières oxydantes pour le transformer complètement en ses produits d'oxydation, il ne restera plus d'hydrosulfite dans le vin. S'il y a un léger excès d'hydrosulfite, il pourra entrer en combinaison avec les aldéhydes du vin. Si l'excès d'hydrosulfite est assez important, ce sel subit la décomposition spontanée ci-dessus indiquée.

Dans les mélasses et les sucres, on peut ajouter un excès d'hydrosulfite sans qu'il subisse la décomposition spontanée, ce qui semble démontrer que l'acide hydrosulfureux, comme l'acide sulfureux, est susceptible de former des combinaisons assez stables avec les sucres ; toutefois, si l'on n'observe pas de précipitation de soufre, on constate une rétrogradation de l'hydrosulfite qui se traduit par l'apparition d'une certaine quantité d'hyposulfite.

Avant d'étudier les produits d'oxydation de l'hydrosulfite de soude, M. Bonis a recherché l'action de l'iode sur ce corps. Pour obtenir avec l'iode le maximum d'oxydation, il est indispensable de n'effectuer aucune dissolution préalable du sel ; on projette celui-ci dans un excès d'une solution décimale d'iode, en ayant soin d'agiter ; on constate alors qu'une molécule de sel $S^2O^4Na^2$ récemment préparé et bien sec absorbe 5 molécules d'iode ; il se forme une certaine quantité d'acide tétrathionique. La quantité d'iode absorbé est moindre si l'hydrosulfite a subi une rétrogradation partielle.

M. Bonis a constaté que, pour 3 molécules d'hydrosulfite de soude $S^2O^4Na^2$ renfermant 6 atomes de soufre, 5 de ces atomes de soufre passent à l'état de sulfate, et le dernier atome à l'état de composés thioniques, principalement d'acide tétrathionique.

Si l'on fait agir l'iode sur une solution d'hydrosulfite de soude dans l'eau distillée contenant une proportion de 2p.100 de formol, l'hydrosulfite se trouve stabilisé, et une partie de ce sel échappe à l'action de l'iode. 4 molécules d'hydrosulfite n'absorbent que 11 molécules d'iode.

Sur 8 molécules de sel $S^2O^4Na^2$ renfermant 16 atomes de soufre, 5 atomes de ce soufre passent à l'état de sulfate et 3 à l'état

d'acides thioniques. Il reste donc 8 atomes de soufre combinés au formol sous forme d'aldéhyde bisulfite de soude et d'aldéhyde bihydrosulfite de soude, qu'on peut mettre en évidence en les libérant par l'action de la potasse, puis réacidifiant par l'acide sulfurique ; on constate alors que la solution est usceptible d'absorber une nouvelle quantité d'iode, mais l'action de l'iode est limitée, dans ce cas, par la réaction inverse, qui tend à recombinaison le formol aux acides sulfureux et hydrosulfureux mis en liberté.

En définitive, l'action de l'iode sur l'hydrosulfite de soude est très complexe ; l'hydrosulfite n'est jamais transformé intégralement en sulfate.

On peut prévoir, en se basant sur les faits observés par M. Bonis, ce qui doit se passer lorsqu'on met l'hydrosulfite de soude au contact des sucres, des mélasses et du vin, qui ne renferment assurément pas de principes possédant la même énergie oxydante que l'iode ; dans aucun cas, l'hydrosulfite ne pourra être transformé complètement en sulfate, et l'on observera toujours la formation d'acides thioniques ; il pourra rencontrer des principes non oxydants, mais simplement hydrolysants, qui le transformeront en hyposulfite de soude ; enfin, l'excès n'ayant pas réagi pourra subir une décomposition spontanée analogue à celle indiquée plus haut.

Un vin blanc taché, traité par l'hydrosulfite de soude à la dose de 0gr.10 par litre, est presque totalement décoloré ; on n'y constate qu'une très faible augmentation des sulfates, et le vin donne les réactions de l'acide tétrathionique.

Avec une dose de 0gr.20 par litre, la décoloration est complète ; les réactions de l'hydrosulfite deviennent négatives au bout de quelques heures ; il y a une légère augmentation des sulfates ; on constate la présence de tétrathionate et d'hyposulfite, bien qu'on n'ait observé aucune précipitation de soufre.

Avec une dose de 0gr.30 par litre, on observe les mêmes phénomènes qu'avec 0gr.20, sauf qu'il y a précipitation de soufre provenant de la décomposition spontanée d'une partie de l'hydrosulfite. Le vin donne la réaction des hyposulfites.

Avec les sucres et les mélasses, on observe les mêmes phénomènes qu'avec les vins, avec cette différence que ces substances alimentaires semblent former plus facilement des combinaisons stables avec l'hydrosulfite de soude en excès, car on n'observe pas de précipitation de soufre, même en triplant la dose d'hydrosulfite nécessaire à la décoloration. Au bout d'un certain temps, on constate la réaction des hyposulfites. Le traitement normal (à 1p.10000) donne lieu à la formation de tétrathionate. Avec une proportion plus considérable d'hydrosulfite, il se forme de l'hyposulfite comme pour les vins.

En résumé, l'emploi de l'hydrosulfite de soude dans les matiè-

res alimentaires ne présente guère d'avantages sur les bisulfites alcalins.

Même employé à doses juste suffisantes, il n'est jamais complètement oxydé à l'état de sulfate, et il donne naissance à des composés de la série thionique, parmi lesquels semble dominer l'acide tétrathionique.

Employé en excès, il peut subsister en partie à la faveur de l'excès d'acide sulfureux qui se forme et à la faveur des composés aldéhydiques, s'il en existe dans le produit traité.

L'excès d'hydrosulfite n'ayant pas réagi et non combiné donne naissance à une certaine proportion d'hyposulfite de soude.

Toute matière alimentaire traitée contiendra des composés de la série thionique, notamment de l'acide tétrathionique.

Moyen de conserver les réactifs à la phénylhydrazine et les osazones. — M. DENIGÈS (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1912). — Les solutions d'acétate de phénylhydrazine dont on se sert pour caractériser les sucres sont très oxydables; elles s'altèrent rapidement et deviennent inutilisables même au bout de vingt-quatre heures, ce qui fait qu'on est obligé de les préparer au moment de l'emploi.

Les osazones résultant de la combinaison des sucres avec la phénylhydrazine sont également altérables lorsqu'on les garde dans le liquide où elles ont pris naissance.

M. Denigès a constaté qu'une addition légère de bisulfite de soude remédie à cet inconvénient.

La solution de phénylhydrazine dont se sert M. Denigès est préparée de la manière suivante : on prend 20 cc. d'une solution obtenue en dissolvant 10 gr. d'acétate de soude cristallisé dans un mélange de 100 cc. d'eau et de 5 cc. d'acide acétique cristallisable; à ces 20 cc. on ajoute 3 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 1 cc. de phénylhydrazine liquide ou liquéfiée par la chaleur; on agite et l'on filtre.

C'est à cette solution que M. Denigès ajoute 1 cc. de bisulfite de soude liquide de 33 à 36° Baumé; on agite et l'on filtre.

Le réactif ainsi préparé s'emploie comme s'il n'était pas additionné de bisulfite; les osazones qu'on obtient ne sont jamais souillées de produits huileux et cristallisent très bien.

M. Denigès a constaté qu'un réactif à la phénylhydrazine préparé depuis un mois est resté inaltéré; il est persuadé qu'il se conservera pendant plusieurs mois.

Les solutions phénylhydraziniques non additionnées de bisulfite de soude souillent les tubes, pipettes et autres récipients dont on se sert, et cela au point qu'on est obligé de recourir à l'alcool ou à l'acétone pour les nettoyer; lorsque la solution est additionnée de bisulfite, cet inconvénient ne se produit pas, et un simple lavage à l'eau suffit pour les nettoyer.

Critique des méthodes de dosage de l'acide urique et des corps xantho-uriques. — M. SAUZÉAT (*Journal de pharmacie et de chimie* des 6 février, 1^{er} et 16 mai 1912).

— Dans le long article publié par M. Sauzéat, cet auteur commence par passer en revue les principales méthodes indiquées pour le dosage de l'acide urique et des corps xantho-uriques; il signale en même temps les modifications qu'il y aurait lieu d'apporter à ces méthodes, puis il propose des procédés nouveaux.

1^o *Dosage par précipitation directe au moyen d'un acide.* — M. Sauzéat a fait les constatations suivantes : 1^o La solubilité de l'acide urique dans l'eau n'est pas modifiée par la présence des sels neutres, à l'exception des phosphates, des borates, des carbonates, dont l'acide est déplacé par l'acide urique et qui, de ce fait, augmentent la solubilité de celui-ci dans de notables proportions.

2^o Les acides minéraux et leurs sels acides augmentent la solubilité de l'acide urique dans l'eau.

3^o La quantité d'acide urique dissous par un mélange d'eau et d'acide est égale à la somme des quantités de ce corps qui seraient dissoutes par chacun des dissolvants employés séparément. SO^4H^2 échappe à cette règle et semble former, avec l'acide urique, une combinaison instable, que l'eau dissocie.

4^o Les matières colloïdales précipitées en même temps que l'acide urique empêchent celui-ci de cristalliser.

Il ressort de ces observations que, pour obtenir des résultats constants, il convient d'éliminer les phosphates et la mucine; on obtient ce double résultat en traitant l'urine par le réactif suivant :

Acétate d'urane	5 gr.
Acide acétique au dixième	60 cc.
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre.	

Il est bon aussi d'employer toujours le même acide; HCl donne toute satisfaction; avec lui, la précipitation est complète au bout de 48 heures; il s'est formé des cristaux d'acide urique fortement colorés en brun par l'uroérythrine; la quantité de cette matière colorante est tellement faible qu'on peut la négliger.

Mode opératoire. — On additionne 100 cc. d'urine de 25 cc. de réactif à l'acétate d'urane; après un repos de 5 minutes, on filtre; on recueille 100 cc. de filtratum correspondant à 80 cc. d'urine; on neutralise le liquide par la soude en présence de la phénolphtaléine, et l'on ajoute 10 cc. d'HCl officinal au $\frac{1}{4}$; on agite; on couvre et on laisse reposer pendant 48 heures; on entraîne les cristaux sur un petit filtre sans plis, séché et lavé, en se servant du filtratum pour rincer le vase dans lequel a eu lieu la précipitation; on lave le filtre avec de l'eau distillée versée goutte à goutte jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide et ne trouble plus

par le nitrate d'argent (il faut environ 165 cc. d'eau); on lave ensuite à l'alcool et à l'éther; on sèche à l'étuve à 105°; on laisse refroidir dans l'exsiccateur, et l'on pèse; on multiplie le résultat par 12,5 pour le rapporter au litre. La correction due à la solubilité est de 10 centigr. Si l'on ajoute 3 centigr. de plus, ce qui porte la correction à 13 centigr., les résultats sont comparables à ceux donnés par la méthode Salkowski-Ludwig.

Si l'urine est albumineuse, il faut préalablement éliminer l'albumine par la chaleur.

Si elle contient des sédiments uratiques, il faut les dissoudre à l'aide de la chaleur et laisser refroidir.

On peut supprimer la dessiccation et la pesée et filtrer l'acide urique par le permanganate de potasse suivant la technique de M. Denigès.

Procédé Garnier, modifié par M. Sauzéat. — On prend 300 cc. d'urine, qu'on additionne de 75 cc. de réactif de Folin :

Sulfate d'ammonium	500 gr.
Acétate d'uranium	5 —
Acide acétique au dixième	60 cc.
Eau distillée	650 —

Après un contact de 5 minutes, on filtre; on recueille deux fractions de 100 cc., correspondant chacune à 80 cc. d'urine; sur l'une, on dose le bloc xantho-urique par la méthode de Haykraft-Denigès; l'autre est additionnée de 5 cc. d'ammoniaque, puis on la laisse au repos pendant 24 heures; l'urate formé est lavé et dissous dans la soude à 2 p. 100; la solution est amenée au volume de 100 cc. et titrée comme précédemment; on a le poids de l'acide urique. En retranchant ce poids de celui obtenu dans la première opération, on a le poids des bases puriques.

La deuxième opération qui constitue ce procédé est longue parce que le lavage de l'urate d'ammonium est difficile.

M. Sauzéat a modifié ce procédé de la manière suivante: on prend toujours 100 cc. du filtratum obtenu après la précipitation par le réactif de Folin; on les additionne de 25 cc. de la solution argenticomagnésienne employée dans la méthode Haykraft-Denigès; on agite et l'on filtre; on recueille 80 cc. de filtratum, qu'on additionne de 10 cc. de solution de cyanure de potassium, puis de quelques gouttes de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100, et l'on titre avec la solution de nitrate d'argent N/10; le poids du bloc xantho-urique est donné par l'expression

$$x = n \times 0,21 \times 1,25 = n \times 0,2625.$$

La deuxième opération du procédé modifié consiste à prendre 120 cc. du filtratum obtenu après précipitation par le réactif de Folin, lesquels correspondent à 96 cc. d'urine; on les additionne de 15 cc. d'ammoniaque; on agite à plusieurs reprises; après un repos d'une heure, on filtre, et au besoin on refiltre jusqu'à lim-

pidité du filtratum ; on prélève 100 cc. de ce filtratum, qu'on additionne de 25 cc. de solution argentico-magnésienne, et l'on continue comme dans le procédé d'Haykraft-Denigès. L'expression $x = n \times 0,295 - 0,007$ donne le poids des bases puriques contenues dans un litre d'urine ; en retranchant ce poids de celui obtenu pour le bloc xantho-urique, on a le poids de l'acide urique contenu dans un litre d'urine.

Si l'on voulait obtenir une plus grande approximation, on pourrait employer des solutions de nitrate d'argent N/50 ; les formules deviendraient alors :

Pour le bloc xantho-urique $x = n \times 0,525$.

Pour les bases puriques $x = n \times 0,059 - 0,007$.

Enfin, comme les solutions de cyanure de potassium sont relativement altérables, on peut faire le dosage sans connaître le titre exact de la solution employée ; on se sert d'une solution à 46 gr. par litre, et l'on opère comme si la solution était titrée ; soit n le nombre de cc. de solution de nitrate d'argent N/10 nécessaire pour obtenir le louche persistant ; on ajoute alors 10 cc. exactement mesurés de la solution de cyanure de potassium ; le liquide s'éclaircit ; on verse à nouveau et goutte à goutte de la solution argentique jusqu'à rétablissement du louche primitif ; soit n_1 la nouvelle indication lue sur la burette ; les résultats seront donnés par les formules suivantes :

$x = (10 + 2n - n_1) \times 0,2625$ pour le bloc xantho-urique.

$x = (10 + 2n - n_1) \times 0,295 - 0,007$ pour les bases puriques.

La modification proposée par M. Sauzéat s'applique aussi au procédé d'Haykraft-Denigès.

Correction à faire intervenir dans la méthode de Salkowski-Ludwig.
— Le procédé de Salkowski-Ludwig donne des résultats d'une constance remarquable ; toutefois, si l'on opère avec des solutions d'acide urique pur, on constate qu'on ne retrouve pas intégralement le poids de l'acide urique mis en œuvre ; la perte est d'environ 4 milligr. Deroide avait proposé une correction de 2 milligr., mais c'est insuffisant. En effet, MM. Blarez et Denigès ont constaté que la solubilité de l'acide urique dans l'eau à 15° est de 4 milligr. 8 pour 100 gr. d'eau.

M. Sauzéat a préparé un liquide analogue à l'urine en dissolvant du chlorure de sodium, du chlorure d'ammonium et du chlorure de magnésium et en ajoutant à ce liquide un poids connu d'acide urique ; il a précipité celui-ci par HCl, et il a constaté une perte de 3 milligr. 25 pour 50 cc. de liquide. Pour être exact, il convient d'ajouter à ces 3 milligr. 25 le poids de l'acide urique disparu avec les eaux mères et les eaux de lavage du précipité argentique ; la solubilité de l'urate argentico-magnésien est de 0 milligr. 3 pour 100 cc. de liquide. Si l'on emploie 100 cc. d'urine, 25 cc. de réactif et 45 cc. d'eau de lavage, cela fait un total de

170 cc. ; la perte sera de 0 milligr.51, ce qui, avec les 3 milligr.25 ci-dessus mentionnés, donne un total de 3 milligr.8 environ ; ainsi se trouve justifiée la correction de 4 milligr. en chiffres ronds.

Dosage de l'acide urique par séparation à l'état d'urate de zinc. — M. Sauzéat propose le procédé suivant, consistant à précipiter l'acide urique à l'état d'urate de zinc, ce sel étant de tous les urates, le moins soluble dans l'eau (0 milligr. 2 p. 100).

On prend 100 cc. d'urine, dans laquelle on dissout 1 gr. de sulfate de zinc pur ; on ajoute, 3 gouttes par 3 gouttes, de la lessive des savonniers, jusqu'à réaction faiblement alcaline ; dans ces conditions, tout l'acide urique est précipité, surtout si l'on opère à une température de 70 à 80° ; dans ce cas, le précipité est moins gélatineux et plus facile à laver.

On filtre en s'aidant au besoin de la trompe : on lave à trois reprises avec 15 cc. d'eau distillée ; on étale le filtre humide sur les parois d'une capsule de porcelaine, et l'on détache l'urate à l'aide du jet d'une pissette ; on le dissout à l'aide de 5 cc. d'HCl au quart ; on évapore jusqu'à réduction à 10 ou 15 cc. ; après un repos de 4 heures dans un endroit frais, on recueille le dépôt d'acide urique sur un filtre taré ; on lave à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures ; comme dans le procédé de Ludwig, les eaux-mères et de lavage forment sensiblement un volume de 60 cc. ; on sèche à l'éluve à 110°, et l'on pèse ; on ajoute 3 milligr.5 comme correction

Ce procédé est moins long que celui de Salkowski-Ludwig.

Si l'on veut se contenter d'une exactitude moins rigoureuse, on peut borner à délayer l'urate de zinc dans 100 cc. d'eau ; on ajoute 30 cc. de SO^4H^2 pur ; on porte la température du mélange à 60° ; on titre alors avec la solution de permanganate de potasse N/10, qu'on ajoute jusqu'à coloration rose persistant pendant 1/2 minute. Le poids de l'acide urique contenu dans un litre d'urine sera donné par la formule $x = n \times 0,074$.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Réactif pour la recherche de faibles quantités de nickel. — M. V. FORTINI (*Chemiker Zeit.*, 1912, n° 1461). — Pour la recherche du nickel, l'auteur emploie la diméthylglyoxime, indiquée par Tschugaëff. Il prépare le réactif de la façon suivante : on prend 0gr.50 de diméthylglyoxime, 5 cc. d'alcool à 98° et 5 cc. d'ammoniaque concentrée, qu'on mélange dans l'ordre indiqué ; on obtient ainsi un liquide limpide, à peine jaunâtre, qui se conserve sans altération et pendant assez longtemps

dans un flacon bouché à l'émeri. Pour rechercher le nickel, on nettoie avec précaution l'objet avec l'éther, et on le touche avec le réactif à l'aide d'une baguette de verre. En présence du nickel, il se forme, au bout de quelques instants, au point humecté, une tache rose provenant des traces de l'oxyde de nickel qui se trouve toujours à la surface du nickel ou des alliages contenant du nickel. Pour rendre la réaction plus évidente, surtout lorsqu'il s'agit d'objets fraîchement nickelés, on chauffe le métal sur un point avec la flamme d'oxydation (la flamme éclairante ne doit pas toucher le métal) et l'on exécute la réaction après refroidissement.

Cette réaction a l'avantage de ne pas rendre visible l'endroit essayé, la tache pouvant être facilement enlevée à l'aide d'un chiffon.

A. B.

Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine et d'autres métaux à l'aide de l'alcool méthylique dans un courant d'air. — MM. L. MOSER et F. PERJATEL

(*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 4. d'après *Wiener Monatsh.*, 1912, p. 797). — La séparation s'effectue par distillation de la solution exempte d'eau et d' AzO^3H rendue fortement acide par HCl , avec l'alcool méthylique, dans un courant d'air, à la température du bain-marie. L'arsenic passe en partie à l'état de trichlorure et en partie à l'état d'éther méthylique de l'acide arsénieux ; ce dernier est saponifié aussitôt par l'eau dans la fiole qui reçoit le distillatum ; si l'arsenic existe à l'état d'acide arsénique, il faut le réduire préalablement par un sel ferreux. Les auteurs ont aussi établi que l'oxydation usuelle de l'acide arsénieux en solution fortement chlorhydrique par le chlorate de potassium peut donner lieu à des pertes parce que la réaction est lente. Par contre, l'oxydation par le chlore en solution alcaline est complète. L'acide arsénique n'est réduit que très faiblement par l'action de HCl concentré.

E. S.

Sur la volatilisation de l'acide vanadique par les halogènes. — MM. E. B. AUERBACH et K. LANGE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2522).

— On a récemment signalé que l'acide vanadique est volatil en présence des fluorures et de l'acide fluorhydrique. Il était nécessaire, au point de vue analytique et technique, de vérifier si cette réaction est limitée aux fluorures et si, au contraire, elle ne se produit pas avec d'autres halogènes. Ephraïm a déjà constaté que l'acide vanadique, chauffé avec HCl , se volatilise partiellement ; on perd 1,75 p.100 du V^{20^5} employé.

En chauffant 1 gr. d'acide vanadique avec 2 gr. de NaCl dans un creuset de platine sur un bec Bunsen ordinaire, on perd, après

4 heures, 2,9 p.100 de V_2O_5 ; il y a en même temps perte de Cl libre et volatilisation de NaCl.

En chauffant 1 gr. de V_2O_5 avec 3 gr. de $BaCl_2$ anhydre, on perd, au bout de 6 heures, 0,7 p.100 d'acide vanadique et 69 p.100 de chlore.

De ces observations, on a conclu que les combinaisons halogénées volatiles du vanadium qui se forment au début sont décomposées par l'humidité de l'air, de sorte que, finalement, il ne s'évapore principalement que de l'halogène ; l'acide vanadique restant, qui se dissout peu à peu dans le flux devenu alcalin, n'agit plus sur le reste du sel halogéné. Cette opinion a été confirmée par ce fait qu'on n'a pu constater de réaction en fondant du vanadate de sodium avec du chlorure ou du vanadate de baryum avec du chlorure de baryum.

D'autre part, lorsqu'on chauffe de l'acide vanadique dans une fiole à distiller avec $BaCl_2$ ou NaCl dans un courant de CO_2 sec, il se dégage d'abondantes vapeurs de couleur rouge-brun, condensables par refroidissement en un liquide huileux ; ces vapeurs, traitées par l'eau, se décomposent en dégageant HCl et en précipitant V_2O_5 .

La méthode courante de dosage du vanadium au moyen du nitrate de mercure, la présence des chlorures dans la solution conduit à des résultats erronés : une solution contenant 0 gr.25 de V_2O_5 et 0 gr.25 d'HCl étant précipitée comme d'habitude par le nitrate de mercure, on perdait à la calcination du précipité 20 p.100 de V_2O_5 .

Il faut donc, dans cette méthode, éviter la présence de chlorures ; pour le dosage du tungstène, cela n'a aucune importance.

E. S.

Méthode rapide pour le dosage du zinc. — M. K. VOIGT (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 47). — La méthode proposée par l'auteur (1) a été critiquée dans un sens défavorable par Hassreidter (1) et a donné déjà lieu à la publication de plusieurs notes. Voigt a maintenu l'exactitude de son procédé, moyennant l'observation rigoureuse des détails du mode opératoire qu'il a proposé. Il revient aujourd'hui sur la question après divers essais effectués sur un silicate de zinc naturel pur pour lequel sa méthode, malgré les conditions très favorables à la rétrogradation, en raison de la grande quantité de silice en présence, a donné des résultats exacts. Il a pu constater que, si la rétrogradation que Hassreidter redoutait ne se produit pas, c'est grâce à la quantité importante de chlorure d'ammonium existant dans la solution. Il est donc nécessaire que la quantité d'HCl employé pour l'attaque soit suffisante ; si cette attaque a été assez longue

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 62, 182 et 269.

pour qu'une certaine quantité d'HCl se soit évaporée, il convient d'en remettre avant de saturer par l'ammoniaque.

Il est intéressant de mentionner que le silicate de zinc est très notablement attaqué par une simple solution d'ammoniaque au tiers, par une solution d' $AzHCl$ également au tiers et presque totalement par une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium ; il se forme un précipité de silice, et le zinc entre en solution.

Séparation de très petites quantités de potassium d'avec le sodium. — M. PIO MARTINI (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2322 d'après *Revd. Soc. chim. Italiana*, 1912, p. 113).

— On prépare le réactif de précipitation du sodium comme suit : 90 gr. d'acétate de cobalt sont dissous dans 200 cc. d'acide acétique ($D = 1.04$) et additionnés de 230 gr. de nitrite de sodium ; on complète 1 litre avec de l'eau. Cette solution est laissée au repos pendant quelques jours. La solution à analyser est additionnée de moitié de son volume du réactif, puis d'une quantité double d'alcool à 96° ; on laisse en contact pendant 24 heures environ ; on filtre sur un creuset de Gooch ; on lave rapidement avec de l'alcool à 80° ; le précipité resté dans la fiole est dissous à l'aide d'HCl, ainsi que celui que contient le creuset ; on évapore à siccité ; on reprend le résidu par l'eau, et on l'additionne d'acide perchlorique ; on dose le potassium d'après le procédé Schloësing et Wense.

E. S.

Séparation du strontium et du calcium — MM. MO-SER et MACHLEDO (*Chemiker Zeit.*, 1911, p. 337). — Plusieurs méthodes de séparation des alcalino-terreux entre eux ont déjà été proposées, mais, en général, elles donnent lieu à des erreurs plus ou moins grandes. L'auteur a soumis à une étude le procédé Rawson, basé sur l'insolubilité du nitrate anhydre de strontium dans AzO^3H ($D = 1.42$ à 1.46).

Des essais avec $Sr(AzO^3)^2$ seul lui ont donné des erreurs allant de 2,87 à 8,71 p. 100.

Le nitrate de calcium seul est complètement soluble, mais, dès qu'il y a du strontium, un peu de calcium est retenu par le strontium ; il peut arriver que les erreurs se compensent.

L'auteur a constaté qu'il se dissout 0 gr. 190 de $Sr(AzO^3)^2$ dans un litre d' AzO^3H ($D = 1.45$ à 20°). Cette solubilité est grande ; la méthode n'est donc pas à recommander.

L'auteur estime que le meilleur procédé est encore celui de Strohmeyer, qui a été modifié par Frésenius et qui repose sur la solubilité du nitrate de calcium anhydre dans le mélange éther-alcool et sur l'insolubilité de $Ba(AzO^3)^2$ et $Sr(AzO^3)^2$ dans le même mélange.

Analyse de l'aluminate de baryum. — M. VANDELVE (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1912, p. 319). — L'aluminate de baryum est employé à purifier l'eau des chaudières à vapeur. L'auteur a eu l'occasion d'en analyser de nombreux échantillons, et, comme il s'agissait de doser la partie active, il a extrait à froid 10 gr. de la substance au moyen de 800 cc. d'eau distillée froide, pendant 5 heures, le flacon d'un litre étant soumis à l'agitation. Au bout de ce temps le volume est amené exactement à 1 litre; la masse est mélangée, puis abandonnée au repos pendant 12 heures. Le dosage du baryum et de l'aluminium est effectué sur 50 cc. du liquide décanté et limpide, qu'on maintient à l'abri de l'air. Les essais alcalimétriques sont difficiles, à cause du manque de netteté du virage avec les indicateurs, notamment la phénolphtaléine, le méthylorange, l'acide rosolique, le rouge Congo, le réactif de Forster. Le calcul théorique de l'alcalinité, établi d'après le dosage du baryum, fait donner la préférence à la phénolphtaléine.

Voici quelques résultats analytiques obtenus pour 400 gr. de substance :

	1	2	3	4	5	6
Baryum	22,2	43,7	33,8	30,5	22,0	47,8
Aluminium	6,7	14,1	9,2	10,1	6,4	5,4
Rapport Ba/Al	3,3	3,1	3,6	3,0	3,4	3,3
Alcalinité en cc. de liqueur normale.	310	660	510	466	348	252
Alcalinité calculée en cc. du liquide normal.	270	636	490	440	320	259

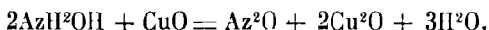
M. Vandeveldé conclut de ses essais que le dosage volumétrique n'est qu'approximatif; le dosage du baryum et de l'aluminium seul est recommandable. La valeur de l'aluminate dépend de la quantité de baryum soluble dans l'eau. Les rapports Ba/Al trouvés font attribuer à l'aluminate de baryum industriel une composition comprise entre $5Al^2O^3.3BaO$ et $10Al^2O^3.7BaO$. En effet le rapport Ba/Al est :

- 2,5 pour $2Al^2O^3.2BaO(Al^2O^4Ba^2 + Al^2O^3)$
- 3,0 pour $5Al^2O^3.3BaO(3Al^2O^4Ba^2 + 7Al^2O^3)$
- 3,5 pour $10Al^2O^3.7BaO(7Al^2O^4Ba^2 + 13Al^2O^3)$
- 5,1 pour $Al^2O^3.2BaO(Al^2O^4Ba^2)$.

L'extraction de l'aluminate de baryum à chaud, et en concentration un peu élevée, est toujours incomplète.

Dosage du cuivre à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine. — M. A. BAYER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 729). — Une série d'essais a montré que le cuivre en solution alcaline est quantitativement précipité par le chlorhydrate d'hydroxylamine. L'oxyde cuivreux formé peut ensuite être

pesé d'après la méthode connue. La réaction se fait d'après l'équation suivante :



Il importe d'observer que beaucoup d'oxydes métalliques solubles dans les alcalis, tels que l'oxyde de zinc, de plomb, d'arsenic, d'antimoine, d'étain, de bismuth, de cadmium ou les tartrates doubles d'autres métaux, comme le fer et l'aluminium, solubles, eux aussi, dans les alcalis, n'exercent aucune influence sur la réaction. Seul, l'oxyde cuivreux est précipité.

A. B.

Séparation analytique de la pyridine et de l'ammoniaque. — M. A. BAYER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1912, p. 2326, d'après *J. Gasbel. u. Wasserworsorg.*, 1912, p. 513). — La pyridine n'a pas de réaction alcaline au tournesol ni à la phénolphthaleïne ; l'auteur a essayé, comme indicateur, le sulfocyanure ferrique. L'ammoniaque ou la pyridine libre est acidifiée par HCl N/10 ; après addition de chlorure ferrique et de sulfocyanure d'ammonium pour donner la coloration rouge-sang, on neutralise avec la soude N/10 jusqu'à décoloration.

Le dosage de petites quantités de pyridine dans les solutions ammoniacales s'opère de la façon suivante : l'ammoniaque est séparée en solution alcaline à l'état de phosphate ammoniacomagnésien ; le filtratum est distillé en présence d'un excès d'alcali, et le distillatum contenant la pyridine est titré avec le nouvel indicateur indiqué ci dessus.

E. S.

Procédé simple pour le dosage de l'iode. — MM. E. WINTERSTEIN et E. HERZFELD (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1913, p. 11). — On verse 50 cc. de la solution à analyser dans un ballon à fond rond de 250 cc. ; on ajoute 5 cc. d'acide phosphorique pur et 10 à 20 cc. d'eau oxygénée. Le ballon est muni d'un tube de dégagement relié à un réfrigérant, et celui-ci est relié à deux flacons laveurs contenant une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 ; les réactifs mélangés, on fait passer un courant d'air, et l'on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition. Tout l'iode est chassé dans l'espace de 20 minutes ; on titre l'iode à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium.

On peut, d'après ce procédé, doser directement l'iode dans l'urine. Il est pourtant préférable d'alcaliniser l'urine avec la soude, de la réduire au dixième de son volume, de calciner et de doser ensuite l'iode.

A. B.

Dosage de l'ozone. — M. E. CZAKO (*Journ. Gasbeleucht.*, 1912, p. 768, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1912,

p. 772). — En solution acide, il y a quelques causes d'erreur dans le dosage de l'ozone par l'iodure de potassium. L'emploi d'une solution alcaline selon Lechner est plus recommandable. On emploie une burette de Bunte, au sommet de laquelle se trouve une petite coupe et un robinet à trois voies.

Pour faire un dosage, la burette est remplie d'eau et retournée, sa partie inférieure étant reliée par un joint au mercure avec le tube de verre du réservoir à gaz; on introduit environ 100 cc. du gaz à examiner, en laissant l'eau s'échapper par le robinet; on lit le volume prélevé; l'eau qui reste est éliminée; on introduit environ 10 cc. d'une solution alcaline d'iodure de potassium (volumes égaux d'iodure de potassium N/5 et de potasse caustique N/5); on agite pendant trois minutes; on laisse s'écouler le liquide dans un flacon et on lave la burette à l'eau. La solution et les eaux de lavage sont acidifiées avec 10 cc. de SO^2H^2 N/5, puis l'iode mis en liberté est titré avec une solution N/100 d'hyposulfite de sodium.

P. T.

Recherche de petites quantités de mercure dans les cheveux. — M. C. STRYZOWSKI (*Pharm. Zeit.*, 1912, p. 918). — On commence par laver les cheveux à l'alcool et à l'éther, et ensuite on les détruit avec le chlorate de potassium et HCl. Dans la solution on fait passer, après avoir chassé le chlore, un courant d' H^2S ; on filtre; on lave le précipité et on le redissout dans HCl, auquel on ajoute, s'il y a lieu, un peu de chlorate de potassium; on évapore la solution; on reprend le résidu par l'eau; on ajoute ensuite quelques copeaux de cuivre. L'amalgame de mercure et de cuivre est distillé avec précaution dans des tubes spéciaux. On obtient des globules de mercure, qui sont facilement reconnaissables au microscope et qu'on peut facilement transformer, à l'aide d'un peu d'iode, en iodure mercurique.

A. B.

Dosage rapide de la pyridine en présence de l'ammoniaque dans les eaux de gaz. — M. O. BAESSLER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, d'après *J. F. Gasbel.*, 1912, p. 905). — L'auteur préconise le procédé de A. C. Houghton, qu'il a perfectionné pour le rendre plus rapide; on distille la solution qui contient les deux éléments, avec de la lessive de soude en excès; on décompose AzH^3 dans le distillat par l'hypobromite de sodium, et l'on distille à nouveau la pyridine dans SO^2H^2 titré; afin d'éviter la double distillation, l'auteur intercale dans l'appareil, à la suite de la fiole de distillation, une fiole avec l'hypobromite, puis le réfrigérant et le barboteur. Pour éviter les soubresauts pendant l'ébullition, on fait passer de l'air dans la fiole. La pyridine n'est pas attaquée par l'hypobromite de sodium. Dans le distillat final, on peut vérifier l'absence d'ammoniaque par le réactif de Nesler.

E. S.

Le ferrocyanure de potassium comme indicateur dans le dosage du glucose. — M. E. SELVITICI (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1913, p. 11). — L'auteur recommande le procédé suivant : on dissout 15 gr. de ferrocyanure de potassium dans un litre d'eau ; on ajoute 2 cc. de cette solution à 2 cc. de liqueur de Fehling ; on délaye avec de l'eau et l'on chauffe ; au liquide en ébullition on ajoute goutte à goutte de la solution de glucose jusqu'à décoloration de la liqueur et précipitation du cuivre à l'état de ferrocyanure de cuivre blanc.

A. B.

Dosage du glucose dans le sang. — M. le Dr. A. RAPIN (*Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1913, p. 2). — L'auteur a cherché à modifier la méthode de Schenck, qui présente, à son avis, le plus d'avantages, mais qui ne réussit pas lorsqu'on ne laisse pas suffisamment longtemps déposer les albumines précipitées avant la filtration. Avec la méthode suivante, il n'est pas indispensable de laisser déposer pendant plusieurs heures les albumines précipitées.

Solutions nécessaires : 1^o solution saturée de bichlorure de mercure ; 2^o solution à 15 p. 100 de chlorure de sodium ; 3^o HCl concentré.

Mode opératoire. On prélève dans la veine ou par ventouse scarifiée 15 à 20 cc. de sang au maximum.

(a) Si l'on prélève le sang dans la veine, on le recueille directement dans un ballon jaugé de 250 cc., contenant déjà 150 cc. d'un mélange à parties égales de solutions de sublimé et de NaCl ; on complète le volume de 250 cc. au moyen d'une burette graduée contenant parties égales des solutions 1 et 2. Il est facile alors de déterminer la quantité de sang introduite.

(b) Si l'on utilise la ventouse scarifiée, on en introduit le contenu dans un ballon à large col jaugé contenant, comme dans (a), 150 cc. de solutions de sublimé et de chlorure de sodium ; on triture le caillot par agitation énergique et par écrasement au moyen d'une baguette de verre dont l'une des extrémités a été au préalable aplatie ; l'opération terminée, on complète au trait de jauge comme dans (a), et l'on calcule la quantité de sang introduite.

L'opération a ou b terminée, on ajoute exactement 0 cc. 5 d'HCl concentré ; on mélange par renversement et l'on filtre ; on obtient ainsi un liquide absolument limpide, contenant le glucose en solution et exempt d'albumine ; on en prélève, par exemple, une quantité correspondant à 10 cc. de sang, dans laquelle on fait barboter H²S jusqu'à précipitation complète du mercure ; on filtre, et l'on réduit le liquide, par évaporation au bain-marie, à 60 ou 70 cc. environ ; on fait tiédir et l'on ajoute un peu de bicarbonate de soude pour neutraliser le liquide ; on introduit ensuite le liquide

dans un ballon jaugé de 100 cc.; on lave deux ou trois fois la capsule à évaporation; on ajoute les eaux de lavage, et l'on complète le volume de 100 cc. à 15°.

Le dosage du glucose est effectué de la manière suivante: dans un petit matras de 120 à 150 cc., on introduit 1 cc. de liqueur de Fehling correspondant à 0gr.00475 de glucose, puis en une seule fois 20 cc. de la solution sucrée; on porte à ébullition; suivant le résultat obtenu, on continue à ajouter peu à peu la solution sucrée, en maintenant l'ébullition, jusqu'à ce qu'un échantillon centrifugé soit incolore ou ne donne plus la réaction du cuivre.

On remarquera que l'auteur a employé la liqueur de Fehling pure et non diluée au dixième comme certains le proposent. Lorsqu'il faut opérer, comme c'est le cas pour le sang, sur un liquide peu sucré et assez volumineux, la dilution au dixième de la liqueur de Fehling offre le danger de ne pas permettre de saisir la fin de la réaction. En employant la solution pure, au contraire, les chances d'erreur sont réduites au minimum.

N. B.

Recherche de l'acide urique dans le sang. — M. A. SCHITTENHELM (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 918). — On dissout dans un litre d'eau 10 gr. de phosphate monopotassique, et l'on ajoute 10 cc. d'une solution de formaldéhyde. Dans ce mélange, on verse 100 cc. de sang, et même davantage si c'est possible; on agite; on chauffe jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à ce que l'albumine soit complètement précipitée; on filtre et on lave à l'eau chaude; on concentre le filtratum à 100 cc. environ et on le verse dans un becherglas; on ajoute 2 gr. d'acétate de soude et 10 cc. d'une solution de bisulfate de soude; on chauffe jusqu'à l'ébullition, et, après avoir ajouté 10 cc. d'une solution à 10p.100 de sulfate de cuivre, on maintient l'ébullition pendant trois minutes au moins. Le précipité qui se forme est filtré, lavé à l'eau chaude et remis dans le becherglas, où il est délayé dans environ 100 cc. d'eau et chauffé à l'ébullition; après quoi on décompose à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré le précipité d'oxyde cuivreux; on ajoute 10 cc. d'HCl à 10°; on chauffe pendant quelques minutes; on filtre chaud et on lave le précipité à l'eau chaude. La liqueur filtrée est évaporée à quelques cc. et traitée ensuite par l'acide azotique pour l'essai à la murexide. La couleur rouge ne se forme pas au fond de la capsule, mais sur le dépôt sous forme d'anneau.

A. B.

Dosage de petites quantités de bilirubine. — M. HERZFELD (*Zeits. f. physiologische Chemie*, 1912, p. 280). — Le procédé que l'auteur préconise repose sur la propriété que

possède la bilirubine en solution alcoolique, lorsque cette solution est additionnée de quelques gouttes d'une solution de para-diméthylamino-benzaldéhyde dans HCl et chauffée légèrement, de donner une coloration verte persistante se prêtant à des examens spectroscopiques. Cette coloration paraît caractéristique de la bilirubine, car elle ne se produit pas avec les lipochromes ni avec l'urobiline.

L'auteur a procédé à des déterminations spectrophotométriques faites comparativement avec celles pratiquées sur des solutions de bilirubine de titre connu, et il a pu effectuer ainsi des dosages précis de bilirubine.

Recherche du sang dans l'urine. — M. F. MICHEL (*Pharmaceutische Zeits.*, 1912, p. 758). — La méthode employée par l'auteur consiste à filtrer 20 à 25 cc. d'urine; on lave le filtre avec un peu d'eau distillée; on ajoute au filtratum 6 cc. d'une solution de chlorure de calcium à 15 p. 100, et l'on chauffe avec précaution jusqu'à commencement d'ébullition; on ajoute dans la solution encore bouillante, par petites quantités, 5 à 6 cc. d'une solution de phosphate de soude à 10 p. 100; le précipité de phosphate de chaux entraîne avec lui le sang, qui est en partie coagulé: on filtre et on lave une ou deux fois avec une solution physiologique de chlorure de sodium; on enlève ensuite le précipité du filtre avec une spatule; on l'introduit dans une éprouvette pourvue d'un bouchon en verre; on ajoute environ 3 cc. d'eau, 3 cc. de pyridine et quelques gouttes de potasse; on chauffe jusqu'à complète solution du sang; on épuise avec la potasse; on prélève 1/2 à 1 cc. de la pyridine contenant du sang, qu'on place dans un creuset en porcelaine: on ajoute un volume égal ou un peu plus d'acide acétique cristallisable; on laisse refroidir, et l'on ajoute environ 1/2 à 1 cc. du réactif de leucomalachite et ensuite 1 à 2 gouttes d'eau oxygénée à 1 p. 100. Ainsi conduite, la réaction est très sensible, et l'on peut retrouver avec certitude le sang dans une urine qui n'en contient que de 1/100.000 à 1/200.000.

A. B.

Nouvelle réaction de l'alcool amylique. — MM. DE WYSS, E. HERZFELD et REWIDZOW (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 1037). — Si l'on ajoute à 2 cc. d'alcool amylique 4 gouttes d'une solution récente de α -naphтол (4 gr. 50 d' α naphтол dissous à froid dans 100 cc. d'alcool à 50°), 4 gouttes d'une solution récente de p-phénylène-diamine (4 gr. 5 de p-phénylène-diamine dans 100 cc. d'alcool absolu) et 4 gouttes d'une solution de soude (4 gr. 5 de carbonate de sodium anhydre pour 100 cc. d'eau), il se forme une coloration violette intense.

La réaction est beaucoup plus faible avec l'alcool isobutylique

et plus faible encore avec les alcools heptylique, octylique, cétylique, la glycérine et la cire. Elle est nulle avec les alcools méthylrique et propylique, avec le sucre, l'inosite, l'acétate de méthyle, l'éther acétique, l'acétone, le benzol, le toluol, le xylol, le chloroforme, les acides gras et l'acide urique. A. B.

Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique. — M. C. NAKAL (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 1138). — L'auteur recommande le procédé suivant :

On fait un mélange de 3 cc. de l'alcool à essayer, 2 gr. 5 de persulfate d'ammonium, 8 cc. de SO^2H^2 (1 : 5) et 50 cc. d'eau ; on distille ; on recueille chaque fraction de 5 cc. de distillatum dans un récipient spécial, et l'on ajoute à chaque dose 2 gouttes d'une solution de bisulfite de rosaniline ; on chauffe, et, après refroidissement, on ajoute 1 à 3 cc. d'une solution de chlorure stanneux contenant un sel stannique. Si l'alcool à essayer ne contient aucune trace d'alcool méthylique, la décoloration de la fraction 3 à 5 se fait beaucoup plus vite que dans les deux premières, tandis que, si l'alcool contient seulement 1/10.000 d'alcool méthylique, la couleur bleue des deux premières fractions persiste pendant plusieurs heures après la disparition dans les autres fractions. La coloration prend une teinte d'autant plus intense que l'alcool est plus riche en alcool méthylique. A. B.

Dosage de la glycérine dans les vins. — M. ROTHENFUSSER (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1912, p. 332). — L'auteur traite le vin par le carbonate de soude, puis il l'additionne de chlorure d'étain cristallisé jusqu'à réaction légèrement acide ; il se produit un précipité résultant de la combinaison de l'acide lactique et des autres acides organiques avec l'oxyde d'étain ; il filtre ; il ajoute au filtratum une solution de sous-acétate de plomb ammoniacal, dans le but de précipiter les sucres ; il filtre de nouveau ; il ajoute au filtratum du phosphate de soude et du carbonate de potasse ; il filtre ; il évapore le filtratum au tiers de son volume ; après refroidissement, il ajoute un excès de permanganate de potasse ; au bout d'une demi-heure, il décolore à l'aide de l'eau oxygénée, et il précipite à l'état d'oxalate de chaux, en présence de l'acide acétique, l'acide oxalique résultant de l'oxydation de la glycérine ; il recueille l'oxalate de chaux, le dissout dans l'acide sulfurique et le titre à l'aide du permanganate de potasse.

Action de l'eau de baryte sur certains verres. — M. C. BUNGE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 15). — L'auteur a constaté que certains verres, employés dans la fabrication des appareils de laboratoire, contiennent des quantités notables de sulfates. L'eau de baryte et même l'eau de chaux attaquent ces verres à froid plus ou moins rapidement et donnent lieu à des dépôts de sulfates fortement adhérents. E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie minérale, par HUGO ERDMANN, directeur de l'Institut de chimie minérale de l'Université de Berlin. — Traduit d'après la cinquième édition allemande par A. CORVISY. Tome premier, *Introduction à la chimie ; métalloïdes*. 1 vol. de 560 pages. (A. Hermann et fils, éditeurs, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 12 francs. — Le *Traité de chimie minérale* du savant directeur de l'Institut de chimie de Berlin a obtenu en Allemagne un immense succès ; aussi, M. Corvisy a-t-il été bien avisé en publiant une édition française, d'autant plus qu'en France il n'existe actuellement aucun ouvrage similaire. Nous avons, en effet, d'excellents livres d'enseignement secondaire, ou des traités encyclopédiques comme la *Chimie de Moissan*. Il manquait, dans notre pays, un traité intermédiaire entre les classiques de l'enseignement secondaire et les traités généraux, à l'usage des étudiants des Facultés, des pharmaciens, des élèves ingénieurs. C'est cette lacune que le traité d'Erdmann est venu combler.

Le premier volume débute par une introduction suffisamment étendue (*Notions préliminaires sur le nombre, la mesure et le poids. — Les trois états d'agrégation. — Energie calorifique, mouvement moléculaire et pression gazeuse, mesure des températures. — Conductivité et ionisation. — La nature de la transformation chimique. — Théorie atomique et moléculaire. — Méthodes de détermination des poids atomiques. — Relations volumétriques dans la combinaison des éléments gazeux. — Types, valence, affinité. — Formes régulières des solides*).

La plus grande partie de l'ouvrage est consacrée à l'étude des métalloïdes. Pour chaque élément, l'auteur a pris soin d'indiquer son origine naturelle, et il a signalé les principales applications des corps étudiés ; à l'occasion, il fournit quelques données statistiques et commerciales intéressantes. La partie expérimentale a reçu le développement nécessaire ; parmi les expériences décrites, il en est quelques-unes qui, bien que très démonstratives et très frappantes, sont encore peu connues.

L'auteur a exposé, avec beaucoup plus de développements que dans les traités élémentaires, les propriétés et la préparation des gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe) et l'étude du groupe si important du carbone (B, C, Si, Ge).

L'ouvrage est écrit avec une grande clarté. Les figures, admirablement venues, donnent une idée très exacte des appareils et des expériences décrits. Enfin, l'ouvrage est enrichi de deux planches hors texte, représentant des spectres coloriés.

Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par POST et NEUMANN. 2^e édition française, d'après la troisième édition allemande, par CHENU et PELLET. Tome III, fascicule II. — *Goudron de houille, matières colorantes*. (Hermann et fils, éditeurs, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 15 francs. — Ce volume, qui a été écrit par le Dr Schlutz, de Munich, traite d'une manière très

complète la question si délicate des matières colorantes. On sait que, surtout en ce qui concerne les matières colorantes dérivées de la houille, le chimiste éprouve de grandes difficultés dans les recherches analytiques en raison du nombre considérable de ces couleurs.

Aussi, ceux de nos collègues qui ont l'occasion de s'occuper de ces questions recourent-ils avec fruit au volume actuel. Les auteurs donnent une classification des matières colorantes organiques artificielles; puis ils décrivent les modes d'essai généraux des colorants. Comme ces colorants servent en première ligne pour la teinture des fils, ils indiquent la manière dont les divers colorants se comportent sur fibres. Vient ensuite, dans une série de tableaux occupant 100 pages du volume, les caractères chimiques des diverses matières colorantes. Les auteurs donnent ensuite une marche systématique pour l'analyse qualitative des matières colorantes organiques artificielles. Ils ont adopté, avec quelques compléments, le schéma de Weingaertner, modifié par Green.

Le volume contient encore des tables pour la détermination des colorants sur fibres et, enfin, l'essai des laques colorées.

Ce volume, rempli de documents du plus grand intérêt, rendra de grands services aux chimistes-analystes.

Beurre de vache et graisse de coco, par JEAN LAHACHE, docteur en pharmacie, et FRANCIS MARRE, chimiste-expert près la Cour d'appel de Paris et les Tribunaux de la Seine. (Maloine, éditeur, 5 et 7, rue de l'École-de-Médecine). Prix 3 fr. 50. — Le beurre devient de jour en jour plus cher; c'est là un fait unanimement constaté et qui tient, malheureusement, à des causes durables. Aussi, devient-il de plus en plus un aliment de luxe pour les familles dont le budget est limité; sinon pour la table, du moins pour la cuisine, on tend à le remplacer partout par un de ses succédanés.

La graisse de coco se place au premier rang de ceux-ci par son prix, par les garanties hygiéniques qu'elle présente au point de vue de la non-transmission des maladies contagieuses et par son incomparable résistance au rancissement. C'est un aliment qui a, comme tous les autres, le droit d'être librement mis en vente, à condition, toutefois, qu'il soit vendu pour ce qu'il est et qu'on ne l'introduise pas frauduleusement dans le beurre. Il serait donc injuste de contrarier son extension commerciale par des mesures douanières ou fiscales, aussi bien que par l'incorporation de matières étrangères propres à faciliter son identification dans les mélanges.

MM. Lahache et Francis Marre donnent, sur sa préparation et son épuration, les détails les plus circonstanciés. Sur ce point, les renseignements qu'ils fournissent ont presque la saveur de l'inédit, car les procédés employés dans les usines qui fabriquent ce produit n'ont guère été divulgués jusqu'ici. Ils établissent ensuite les différences analytiques existant entre le beurre et la graisse de coco, et, pour la caractérisation de cette dernière par les procédés chimiques, physico-chimiques et optiques, ils décrivent très minutieusement les nombreuses méthodes actuellement connues, qu'ils ont soumises dans leur laboratoire à un examen critique très sévère et à de nombreuses vérifications expérimentales. Notamment, ils exposent de la façon la plus complète

la question des beurres anormaux et de leur influence sur la répression des fraudes.

Comme conclusion, les auteurs démontrent que l'introduction de la graisse de coco dans le beurre de vache n'est rémunératrice qu'à la dose de 5 p.100 au moins ; or, à semblable dose, la falsification peut être décelée avec certitude par les laboratoires. Le beurre est donc bien suffisamment défendu et protégé ; il serait aussi inutile qu'injuste de brimer le coco, qui répond à des nécessités économiques aussi regrettables qu'inéluctables.

L'ouvrage de MM. Lahache et Francis Marre est le plus complet qui ait paru jusqu'à ce jour sur la graisse de coco. D'une lecture facile, il sera consulté avec fruit, non seulement par les chimistes et les magistrats, mais encore par les producteurs de beurre et par tous ceux qu'intéressent les problèmes si complexes, mais si attachants, de l'alimentation rationnelle.

Les caoutchoucs artificiels, par L. VENTOU-DUCLAUX, ingénieur au laboratoire d'essais de l'A. C. F. — 1 vol. de 114 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs. 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 3 fr. 75. — Les emplois du caoutchouc deviennent de plus en plus nombreux, et, d'autre part, dans chacun de ces emplois, la quantité consommée augmente annuellement. Les pneumatiques et les bandages des automobiles entrent pour les 3/4 dans la consommation totale. Or, le nombre des voitures mises en service augmente chaque année dans une proportion considérable.

De sérieux efforts ont été faits, au cours de ces dernières années, pour obtenir, d'une part, la synthèse du caoutchouc, et, d'autre part, la régénération du caoutchouc vulcanisé ou de la gomme contenus dans les objets manufacturés que l'usage a plus ou moins profondément altérés.

C'est l'exposé des recherches entreprises jusqu'à ce jour qui fait l'objet de cet ouvrage.

Les produits qu'on peut obtenir, les uns étant directement utilisables, les autres destinés à être mélangés à des gommés dans le but de diminuer leur prix de revient, sont divisés en quatre catégories : caoutchoucs synthétiques, caoutchoucs régénérés, caoutchoucs dérélinés, factices et succédanés.

Chacun de ces chapitres est terminé par la liste des brevets relatifs à la question traitée.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté admettant le laboratoire municipal d'Angoulême à procéder à l'analyse des engrais et amendements. — Par arrêté du 8 avril 1913, le laboratoire municipal d'Angoulême est admis à procéder à l'analyse des engrais et amendements prélevés dans le département de la Charente.

3^e Congrès international du froid. — Le programme détaillé du 3^e Congrès international du froid qui doit avoir lieu à New-York, Washington et Chicago, du 14 au 25 septembre 1913, vient de paraître. Toutes les questions intéressant la technique et les applications du froid y seront étudiées dans les sections différentes. Les rapports et communications destinés à être présentés au Congrès doivent être adressés le plus tôt possible au Secrétaire de l'Association américaine du froid : *M. Nickerson, 431, South Dearborn street, Chicago (Etats-Unis)*.

Les comptes rendus du Congrès seront intégralement publiés en allemand, anglais, espagnol et français.

Le Congrès est placé sous le haut patronage du Président de la République des Etats-Unis, qui recevra les congressistes à Washington, où aura lieu la séance inaugurale sous la présidence du Ministre de l'Agriculture des Etats-Unis. Par ailleurs, les Gouvernements ont été invités à se faire représenter officiellement à ce Congrès, dont la tenue correspondra avec celle d'une Exposition internationale du froid, où seront exposés en particulier des magasins pratiques de conservation de toutes les denrées périssables.

Pour tous renseignements, s'adresser soit au secrétariat de l'Association internationale du froid, 9, avenue Carnot, Paris (17^e), soit au secrétariat de l'Association américaine du froid, 431, South Dearborn street, Chicago (Etats-Unis).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

A VENDRE alambic de 60 litres d'occasion. S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse des écumes d'étain, de plomb-étain et de plomb. Dosage du plomb et de l'étain par électrolyse,

PAR M. L. BERTIAUX.

Crasses d'étain. — Fondre 5 gr. de matière dans un creuset de porcelaine avec trois fois son poids de carbonate de soude et trois fois son poids de soufre, après avoir mélangé intimement, puis laisser refroidir ; reprendre par l'eau pour dissoudre les sulfures de sodium et d'étain ainsi formés, puis filtrer et laver avec une solution très étendue de sulfure de sodium.

Dosage de l'étain. — Etendre le liquide filtré à un volume connu ; en prendre une partie aliquote (correspondant à 1 gr. de matière) ; ajouter 15 gr. de sulfate d'ammoniaque ; évaporer à siccité au bain de sable sec dans une capsule de porcelaine ; laisser refroidir ; traiter par AzO^3H , qu'on fait tomber autour de la capsule de façon à bien décomposer les sulfures ; additionner de 5 cc. de SO^4H^2 , puis évaporer à siccité au bain de sable jusqu'à disparition des fumées blanches de SO^4H^2 (1).

L'étain est dosé par électrolyse de la manière suivante :

Reprendre les sulfates secs par l'eau et 30 cc. d' HCl ; ajouter 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque ; chauffer pour tout dissoudre ; faire passer dans un verre à électrolyse (2) et soumettre à l'action d'un courant de 1 à 3 ampères à une température minima de 40^0 ; lorsque l'électrolyse est terminée (3), faire deux lavages consécu-

(1) Le soufre qui a fondu dès le début de l'évaporation doit disparaître complètement dans ces conditions.

(2) Le verre à électrolyse que nous utilisons avec nos électrodes est un vase à filtrations chaudes, de forme très haute, sans bec, n° 4, de 65 millim. de diamètre inférieur et 280 millim. de hauteur. Il est extrêmement important de ne soumettre à l'électrolyse qu'un électrolyte très homogène ; il faudra donc mélanger celui-ci d'une façon parfaite avant de faire passer le courant.

(3) La fin de l'électrolyse d'étain se reconnaît de la façon suivante : ajouter de l'eau à l'électrolyte de manière à immerger l'électrode d'une nouvelle quantité de 5 millim environ. Au bout de 2 heures, pour un courant de 1 ampère, il ne doit plus se déposer d'étain sur la partie nouvellement immergée.

Il sera cependant prudent de s'assurer qu'il n'y a plus trace d'étain dans l'électrolyte en le soumettant à l'action du courant sur de nouvelles électrodes.

JUIN 1913.

tifs à l'eau distillée avec passage du courant comme il est dit dans l'ouvrage de A. HOLLARD et L. BERTIAUX, *Analyse des métaux*, 2^e édition. Pratique de l'électrolyse, p. 67.

Dosage du plomb. — Le sulfure de plomb retient encore un peu de sulfure de sodium provenant des lavages ; le laver avec une solution d'acide sulfhydrique pour éliminer ce sulfure de sodium ; placer le filtre (1) dans la capsule, puis traiter dans la capsule même, recouverte d'un entonnoir renversé, par un mélange de 100 cc. de nitrate de cuivre, 4 cc. d'ammoniaque à 22° B. et 80 cc. d'AzO³H à 36°B. ; faire bouillir pendant un 1/2 heure à douce ébullition ; filtrer ; laver à l'eau distillée chaude ; étendre à 300 cc. le filtratum réuni aux eaux de lavages ; mélanger pour rendre bien homogène et électrolyser le peroxyde de plomb, l'appareil perforé placé au pôle positif avec une intensité de 0 ampère 3 pendant la nuit ou encore 1 ampère dans la journée. Lorsque l'électrolyse est terminée, laver (2) à l'eau nitrique (5 cc. d'AzO³H pour 300 cc.) et à l'eau distillée avec passage du courant.

Peroxyde de plomb obtenu $\times 0,850 =$ Pb contenu dans 5 gr. de matière.

Écumes de plomb-étain. Dosage de l'étain. — Ces écumes sont traitées pour étain exactement de la même façon que les écumes d'étain, avec cette différence qu'on n'opère que sur 1 gr. de matière. Le liquide filtré contenant les sulfures d'étain et de sodium est évaporé directement, sans opérer sur une partie aliquote.

Dosage du plomb. Attaquer 1 gr. de matière (3) dans un verre à électrolyse par 100 cc. de nitrate de cuivre et 25 cc. d'AzO³H à 36°B. ; étendre à 300 cc. et électrolyser (I = 0 ampère 3) pendant la nuit (4).

Opérer pour le lavage du peroxyde de plomb comme il a été dit à propos du dosage du plomb dans les écumes d'étain.

(1) Le creuset de porcelaine et le couvercle qui peuvent encore retenir du sulfure de plomb sont traités en même temps dans la capsule.

(2) Avoir soin, pendant l'électrolyse et au cours des lavages, que les électrodes ne se touchent pas, ne fut-ce qu'un instant, pour éviter la dissolution partielle du peroxyde de plomb. C'est là la condition essentielle et la plus délicate pour l'obtention d'un bon dosage du plomb.

(3) Ces matières n'étant jamais bien homogènes, nous faisons toujours l'essai pour plomb en 4 exemplaires.

(4) L'étain entraîne toujours mécaniquement quelques milligrammes de plomb : on dose le reste du plomb de la façon suivante : agiter le liquide pour le rendre homogène, puis électrolyser de nouveau (I = 1 ampère). Au bout de quelques heures, le reste du plomb est complètement déposé ; le laver, le sécher et le peser comme il est déjà dit à propos du dosage du plomb.

Écumes de plomb. — Doser le plomb sur 1 gr. de matière exactement comme il a été dit à propos du dosage du plomb dans les écumes de plomb et étain. Comme il n'y a pas d'étain en présence, le dépôt du plomb est complet en une seule électrolyse.

Dosage du cuivre par la méthode volumétrique à l'iodure,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot, de Lima (Pérou).

La méthode à l'iodure pour le dosage volumétrique du cuivre est très peu employée, malgré sa grande exactitude; cela tient surtout à ce qu'elle ne peut être appliquée aux produits métallurgiques et commerciaux sans de longues manipulations. Sans retenir le cas des éléments mélangés, susceptibles de réagir sur l'iodure de la même manière que le cuivre (le fer par exemple) et qu'on sait éliminer avec une facilité relative, c'est surtout aux produits qui prennent naissance au cours de l'attaque par AzO^3H , produits de réduction partielle de l'acide nitrique, difficiles à éliminer, qu'il faut attribuer les difficultés du dosage et les causes d'erreur qu'il comporte.

Bien des modes opératoires ont été proposés, et, sans les rapeler en leur ensemble, je signalerai l'oxydation des produits nitreux par le brome, la destruction de ces mêmes produits par évaporation à siccité; enfin, on a proposé récemment l'emploi simultané du chlorure de chaux et du phénol.

Un récent travail de Kendal sur ce sujet, dont la traduction a paru dernièrement dans le *Moniteur scientifique de Quesneville*, m'autorise à penser qu'il peut y avoir quelque intérêt à faire connaître l'artifice que j'utilise et qui me permet d'effectuer les dosages industriels du cuivre avec plus d'exactitude et de rapidité par la méthode à l'iodure que par la méthode au cyanure, dont la vogue est si grande dans les pays producteurs de cuivre. Cet artifice consiste à détruire les composés nitreux par l'urée.

On attaque par AzO^3H 1 gr. environ de minerai pulvérisé; au produit de l'attaque dilué et non filtré, on ajoute de l'urée en excès, c'est-à-dire jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis de l'ammoniaque en excès; on filtre; le précipité résiduaire, lavé une fois, est dissous dans SO^4H^2 dilué et reprécipité par l'ammoniaque. Les solutions cuivriques ammoniacales sont légèrement acidifiées par l'acide acétique et additionnées de 1 cc. de solution d'iodure en solution à 30p.100, et l'on dose l'iode mise en liberté. L'emploi de l'urée est donc intéressant en ce qu'il simplifie beaucoup le mode opératoire et donne à la méthode toute sa précision.

Dosage du cuivre dans les bouillies cupriques,

Par M. PR. MALVEZIN.

La connaissance de la teneur en cuivre des bouillies cupriques présentant une très grande importance, j'ai cherché à réaliser une méthode suffisamment exacte, en même temps que très rapide, et pouvant être appliquée par les pharmaciens de campagne, voire par les viticulteurs eux-mêmes.

Le procédé que je vais indiquer est basé sur l'action de l'acide méthanal-sulfureux $\text{CH}_2\text{OH}-\text{SO}^2\text{H}$ sur l'ammoniaque de cuivre.

Voici comment il convient d'opérer :

On prépare tout d'abord la liqueur de titrage en faisant tout simplement barbotter SO^2 à refus dans du formol du commerce à 40 p.100 ; on a ainsi une solution aqueuse d'acide méthanal-sulfureux, dont il ne reste qu'à déterminer le titre.

Pour cela, on prépare la *liqueur d'épreuve* en dissolvant 1 gr. de cuivre rouge pur dans AzO^3H et complétant 100 cc.

Dans un tube à essai, on introduit 1 cc. de liqueur d'épreuve, 2 cc. d'ammoniaque et 1 cc. d'eau distillée ; on ajoute l'acide méthanal-sulfureux avec une burette graduée jusqu'à ce que la solution, d'abord *bleu intense*, puis *verte*, devienne *incoloré*.

Soit n le nombre de cc. employés, on a :

$$\frac{40 \text{ milligr.}}{n}$$

n doit être voisin de 5.

Pour doser le cuivre d'une bouillie, j'en pèse 0 gr.1, que je calcine doucement dans un creuset de porcelaine et que je traite par AzO^3H ; cette liqueur est versée dans une éprouvette graduée, et l'on complète 20 cc. avec de l'eau distillée ; on filtre 10 cc., qui sont reçus dans un large tube à essai ; on ajoute 2 cc. d'ammoniaque et q. s. d'eau pour compléter 20 cc. ; on filtre s'il y a lieu, et, sur 10 cc. du nouveau filtratum, additionnés de 1 cc. d'ammoniaque, on dose comme on l'a fait pour la liqueur d'épreuve.

Soit n' le nombre de cc. trouvés ; on a :

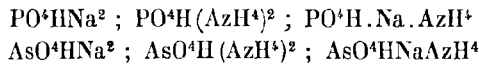
$$x = \frac{40 \times n'}{n}$$

Ce procédé est à la fois très rapide et très exact et ne nécessite que de faibles quantités de substance.

Dosage du magnésium sous les formes de phosphate ammoniac-magnésien et d'arséniate ammoniac-magnésien,

Par MM. WUNDER et C. SCHULLER.

On a publié beaucoup de travaux relatifs au dosage rigoureux du magnésium sous forme de pyrophosphate ou de pyroarséniate. Pour nous rendre compte de l'exactitude de ces méthodes, nous avons entrepris le présent travail, dans lequel nous exposons les conditions les plus avantageuses pour obtenir des résultats satisfaisants. Les réactifs dont nous nous sommes servis sont :



Comme sel de magnésium, nous avons pris une quantité connue de $\text{SO}^4\text{Mg.7H}^2\text{O}$ (50 gr. dans 5.000 cc. d'eau), en prenant pour chaque essai 50 cc. de cette solution. Les solutions de phosphates et d'arséniates sont préparées au dixième.

Les essais ont été faits en solution froide et chaude, en employant des quantités variables d'ammoniaque de concentration différente.

Mode opératoire. — On prend 50 cc. de SO^4Mg ; on ajoute une quantité suffisante d' AzH^4Cl (35 cc. de solution au 1/5), 25 cc. d' AzH^3 à 2 p. 100 ; on ajoute 20 cc. de PO^4Na^2 à 10 p. 100, et l'on filtre le liquide après 12 heures de repos. Le précipité est lavé avec de l'ammoniaque à 5 p. 100 ; on continue le lavage jusqu'à ce que les dernières traces de chlore aient disparu. La quantité d'eau de lavage varie entre 250 et 350 cc. Le précipité séché est séparé du filtre et calciné dans un creuset de porcelaine. La calcination est faite d'abord sur un bec Bunsen, avec une très petite flamme ; au bout de 40 minutes de calcination, on chauffe au bec Teclu pendant une demi-heure, et finalement la calcination est terminée sur un chalumeau, jusqu'à poids constant.

Pour les essais à chaud, les conditions opératoires sont les mêmes, avec la seule différence que l'ammoniaque est versée dans la solution chaude. On laisse le précipité se déposer pendant le même temps, et l'on effectue les mêmes opérations pour la calcination.

Pour les solutions traitées avec l'ammoniaque concentrée, on emploie les mêmes quantités de réactif que plus haut, en opérant en solution froide et chaude. De même pour les solutions avec l'arséniate de soude (25 cc. d'arséniate de soude pour 50 cc.

de SO^4Mg), l'arséniate d'ammonium et l'arséniate de soude et d'ammonium, pour le phosphate d'ammonium (20 cc. de phosphate d'ammonium) et pour le sel de phosphore.

Les résultats obtenus avec le pyrophosphate et surtout le pyroarséniate, ne sont pas satisfaisants par les procédés décrits; les causes d'erreurs proviennent de la calcination du filtre et du précipité et de la solubilité du précipité. C'est pourquoi nous avons refait tous les essais, en employant le creuset de Gooch et en nous servant, comme eau de lavage, d'une solution d'ammoniaque à 3,5 p. 100. Après un lavage suffisant, qui nécessite 200 à 250 cc. d'eau ammoniacale, on met le précipité avec le creuset dans une étuve dont la température ne dépasse pas 100°.

La calcination du précipité se fait dans un grand creuset en porcelaine, sur le fond duquel on met un peu d'amiante; le creuset de Gooch est placé dans ce grand creuset, de manière à laisser un espace entre le fond du grand creuset et le Gooch.

On commence à chauffer très lentement sur un bec Bunsen, pendant 3/4 d'heure à une heure, puis on chauffe sur un bec Teclu pendant une heure, et enfin, sur un grand chalumeau jusqu'à poids constant.

Le creuset de Gooch placé dans le grand creuset était couvert avec un couvercle pendant toute la durée de la calcination, et le grand creuset était couvert de la même façon.

Le tableau suivant donne les résultats calculés en MgO . Chaque chiffre représente la valeur moyenne obtenue sur trois essais faits, pour chaque sel, avec l'ammoniaque diluée, concentrée, chaude ou froide.

Tableau des moyennes des résultats obtenus en opérant sur 0 gr.166 de MgO .

	Solution froide AzH_3 diluée	Solution chaude AzH_3 diluée	Solution froide AzH_3 concentrée	Solution chaude AzH_3 concentrée	Solution froide AzH_3 diluée	Solution chaude AzH_3 diluée	Solution froide AzH_3 concentrée	Solution chaude AzH_3 concentrée
PO^4HNa^2	0,4394	0,4383	0,4599	0,4591	0,4614	0,4630	0,4613	0,4616
$\text{PO}^4\text{H}(\text{AzH}^2)^2$	0,4598	0,4395	0,4609	0,4603	0,4622	0,4617	0,4609	0,4602
$\text{PO}^4\text{HNa}.\text{AzH}^2$	0,4626	0,4614	0,4626	0,4608	0,4625	0,4604	0,4616	0,4609
AzO^4HNa^2	0,4479	0,4499	0,4535	0,4537	0,4582	0,4602	0,4603	0,4599
$\text{AzO}^4\text{H}(\text{AzH}^2)^2$	0,4581	0,4585	0,4542	0,4534	0,4594	0,4592	0,4600	0,4591
$\text{AzO}^4\text{HNa}.\text{AzH}^2$	0,4563	0,4546	0,4519	0,4536	0,4600	0,4586	0,4616	0,4595

(Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de M. le professeur Duparc, à l'Université de Genève).

Nouvel appareil pour la distillation de l'ammoniaque par la méthode de Kjeldahl,

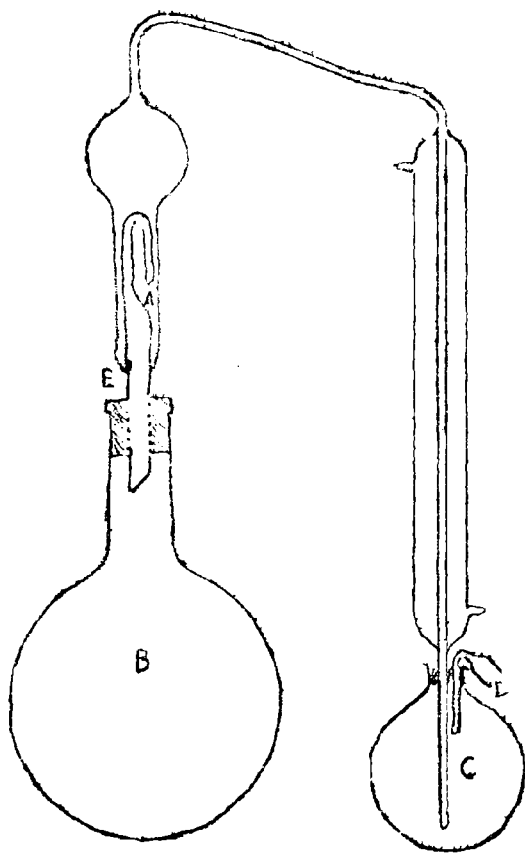
Par M. G. DELATTRE, pharmacien à Paris (1).

Ayant eu à effectuer de nombreux dosages d'azote par la méthode de Kjeldahl, nous avons reconnu que tous les différents types d'appareils distillatoires qui se trouvent dans le commerce présentent de nombreux inconvénients.

Les uns, distillation préalable dans un réfrigérant ascendant en étain, avec ballon incliné (type Aubin), ont l'inconvénient d'être très lents ; l'inclinaison du ballon est une cause de surchauffe du col, qui souvent se brise sous l'action de la goutte d'eau retombant du réfrigérant ascendant.

Les autres tubes ordinaires à une ou plusieurs boules) laissent passer la vapeur non dépouillée de vésculessodiques, lesquelles viennent fausser le titrage final.

Nous avons cherché à remédier à ces deux inconvénients en faisant construire un tube spécial s'adaptant sur le ballon à distillation. Ce tube repose verticalement sur le support, et le liquide réfrigéré redescend de lui-même dans le ballon sans toucher les



(1) Cet appareil se trouve chez M. G. Delattre, rue Chauveau-Lagarde, 5.

parois du col. Au moment de l'ébullition, la vapeur ammoniacale, mélangée de vésicules de soude caustique entraînées par le courant, vient frapper en A, paroi relativement froide.

Les vésicules, totalement arrêtées dans leur ascension et condensées, glissent le long de la paroi, puis retombent dans le ballon B par le trou E. Seule, la vapeur ammoniacale, purifiée et relativement incondensable, s'élève dans la boule et passe dans le réfrigérant pour venir saturer l'acide titré.

Le réfrigérant, par sa forme spéciale, condense totalement et d'une manière parfaite cette vapeur.

La distillation, qui dure plus d'une heure avec les anciens appareils, est ici terminée en 12 à 15 minutes.

Nous avons procédé à un grand nombre d'essais à l'aide de notre appareil en opérant sur des sels ammoniacaux purs. Les dosages effectués ont toujours été rigoureusement exacts.

Il est bon de recevoir le produit de la distillation dans un ballon fermé, muni d'un tube recourbé garni de coton hydrophile. Ce dispositif a pour but d'empêcher toute rentrée dans le ballon des vapeurs ammoniacales pouvant exister dans les laboratoires.

Les matières azotées solubles comme facteur d'appréciation des farines,

Par MM. Eug. ROUSSEAU, directeur, et MAURICE SIROT, préparateur du Laboratoire régional d'Auxerre.

Tous les chimistes qui se sont occupés d'analyse de farines savent combien l'interprétation des résultats obtenus offre de difficultés. Lorsque la farine est nettement avariée, le problème est simple. Le dosage de l'acidité, du gluten et des matières grasses, la recherche des caractères du gluten, etc., permettent au chimiste de se prononcer d'une façon certaine. Mais, il existe des cas assez nombreux, où le chimiste se trouve très embarrassé. Le boulanger, par exemple, a reconnu que sa farine est mauvaise, parfois presque impropre à la panification, et cette farine, soumise à l'analyse, donne des résultats qui n'offrent rien de particulier. De l'examen des chiffres seuls, on est obligé de conclure : farine de composition normale. C'est un cas où la pratique se montre supérieure à l'analyse ; nous n'en voulons pour exemple que les deux analyses suivantes :

	Farine n° 1.	Farine n° 2.
Humidité	13gr.60 p.100	13gr.94 p.100
Matières minérales.	0gr.46 —	0gr.44 —
Matières grasses. . .	1gr.00 —	0gr.98 —
Gluten sec.	8gr.76 —	8gr.91 —
Acidité (en SO ⁴ H ²).	0gr.032 . —	0gr.029 —
Essai de tamisage . .	tout passe au tamis 120	

Le gluten est d'assez belle qualité ; il est jaune et extensible ; aussi, en présence des résultats ci-dessus, nous avons été amenés à conclure que ces deux farines étaient de bonne qualité. Cependant le commerçant et des experts très au courant de la question les déclarèrent mauvaises et inaptes à faire du pain de bonne qualité. L'odeur et l'aspect étaient normaux ; seulement, sous la main, ces farines présentaient un caractère particulier, lequel se retrouve souvent dans les mauvaises farines : elles donnaient l'impression sèche et glissante de la soie, au lieu de donner l'impression du vélours.

Nous nous sommes demandé si une analyse plus spéciale que celle qu'on pratique d'ordinaire ne mettrait pas en relief, dans les mauvaises farines, un caractère qui n'existe pas ou qui est moins accentué dans les bonnes.

Nos observations se sont portées vers l'examen des matières azotées.

On sait que, lors de la formation des principes immédiats dans les végétaux, ces principes apparaissent tout d'abord sous une forme soluble, qui leur permet d'aller jusqu'aux graines, où ils s'insolubilisent, en partie du moins, pour constituer les réserves. Ces réserves sont ensuite, pendant la germination, ramenées à l'état soluble, ce qui leur permet de concourir à la formation des tissus de la plante en voie de développement.

En ce qui concerne le blé, on comprend qu'on puisse trouver dans cette graine, ou dans la farine qui en dérive, les matières azotées sous les deux formes : soluble et insoluble.

On peut prévoir que : 1^o dans une farine provenant de graines complètement formées, les matières azotées seront en grande partie à l'état insoluble ; 2^o dans les farines provenant de graines incomplètement formées ou en voie de germination, les matières azotées solubles seront dans une proportion beaucoup plus forte.

Nous nous sommes donc attachés d'abord à rechercher la proportion des matières azotées solubles dans les bonnes farines et à établir le rapport des matières azotées totales aux matières azotées solubles.

Les méthodes de dosage employées sont les suivantes :

Azote total. — Dosage ordinaire de l'azote par la méthode de Kjeldahl, en opérant sur 2 gr. de farine.

Azote soluble. — On introduit 10 gr. de farine dans un ballon de 200 cc. avec environ 150 cc. d'eau distillée ; on mélange, en agitant tout en versant l'eau ; on place le ballon dans un bain-marie bouillant ; on l'y laisse pendant 2 à 5 minutes, en agitant fréquemment, le feu étant retiré de sous le bain-marie ; on retire

ensuite le ballon ; on le refroidit ; on le complète ; on agite et l'on filtre ; on recueille 50 cc. du filtratum correspondant à 2 gr. 3 de farine. L'azote contenu dans ces 50 cc. est dosé encore par la méthode Kjeldahl.

Ces deux dosages ont été effectués sur une vingtaine de farines de bonne qualité, en même temps que les dosages de l'acidité et du gluten.

Désignation des farines	Acidité p.100	Gluten p.100	Az. total p.100	Azote soluble p.100	Rapport
					azote total azote soluble
476 bonne farine.....	0gr.030	9gr.10	1gr.53	0gr.264	5,79
425 — far. de blé dur.	0gr.039	10gr.89	2gr.67	0gr.439	5,81
474 — — —	0gr.039	9gr.15	1gr.61	0gr.288	5,59
Farine fleur.....	0gr.029	8gr.95	1gr.59	0gr.287	5,54
Farine première.....	0gr.037	9gr.05	1gr.59	0gr.279	5,69
Farine de boulanger.....	0gr.039	9gr.10	1gr.59	0gr.280	5,67
Farine militaire.....	0gr.024	9gr.30	1gr.64	0gr.286	5,55
Farine première.....	0gr.022	9gr.36	1gr.62	0gr.294	5,51
Farine seconde.....	0gr.057	8gr.90	1gr.84	0gr.348	5,30
Farine ordinaire.....	0gr.041	9gr.34	1gr.65	0gr.280	5,89
— ordinaire.....	0gr.043	9gr.52	1gr.71	0gr.300	5,70
— ordinaire.....	0gr.028	9gr.15	1gr.60	0gr.288	5,55
Farine de Corbeil 1 ^{re}	0gr.053	9gr.37	1gr.73	0gr.216	6,02
— — 2 ^e	0gr.044	9gr.08	1gr.65	0gr.277	5,94
— — 3 ^e	0gr.080	8gr.80	2gr.32	0gr.398	5,33
Farine n° 1.....	0gr.035	9gr.25	1gr.60	0gr.280	5,71
Farine n° 2.....	0gr.041	9gr.98	1gr.63	0gr.285	5,71
Farine n° 3.....	0gr.022	9gr.00	1gr.54	0gr.261	5,90
Farine n° 4.....	0gr.031	9gr.43	1gr.68	0gr.290	5,79
Moyenne du rapport $\frac{\text{azote total}}{\text{azote soluble}} = 5,72$					

Nous en avons déduit le rapport moyen entre l'azote total et l'azote soluble. Ce rapport varie dans des limites assez étroites : dans les bonnes farines, il est toujours très voisin de 5,72. Il ne s'en écarte que de 0,3 en plus ou en moins.

Il était dès lors intéressant d'établir ce rapport pour des farines nettement mauvaises. Le tableau suivant indique les résultats trouvés :

Désignation des farines	Acidité p.100	Gluten p.100	Azote total p.100	Azote soluble p.100	Rapport
					azote total azote soluble
Echantillon n° 1.	0,135	7gr.50	1gr.64	1gr.044	1,57
— 2.	0,118	6gr.90	1gr.78	1gr.040	1,71
— 3.	0,151	»	1gr.75	1gr.060	1,65
— 4.	0,0895	7gr.20	1gr.80	0gr.690	2,60
— 5.	0,132	»	1gr.80	0gr.920	1,95
— 6.	0,155	»	1gr.65	1gr.430	1,15
— 7.	0,104	»	1gr.80	0gr.785	2,29

Ce que nous supposions s'est vérifié ; dans les mauvaises farines, l'azote était en partie solubilisé, et, dans un cas, le rapport s'est abaissé à 1,15 ; il y a alors presque autant d'azote soluble que d'azote insoluble.

Si nous supposons que les conditions de conservation soient mauvaises (farines conservées à l'humidité et à la chaleur, etc.), conditions se rapprochant de celles favorables à la germination, le rapport doit varier, puisque l'azote doit se solubiliser. C'est ce que nous avons constaté en suivant de près les changements qui se produisent dans une farine, selon qu'elle est bien ou mal conservée. Les échantillons bien conservés étaient dans un bocal de verre dans un endroit sec, tandis que les autres étaient restés en sac dans un endroit humide et chaud.

Le rapport $\frac{\text{azote total}}{\text{azote soluble}}$, qui peut atteindre 6,02 pour les graines bien conservées, peut descendre de 6,002 à 4,00 et même au-dessous, dans l'espace de trois-mois, si la conservation a été défectueuse.

On peut donc conclure :

1^o que, dans les bonnes farines, le rapport entre l'azote total et l'azote soluble est à peu près constant et qu'il est voisin de 5,72.

2^o que ce rapport baisse rapidement, dès que la farine est conservée dans de mauvaises conditions, et qu'il peut devenir très faible dans les farines avariées.

Toute une série d'essais, entrepris sur des farines de toutes provenances et pour lesquelles nous avons établi notre rapport, nous a montré que celui-ci doit atteindre une valeur moyenne de 5,72 pour que la farine soit bonne à la panification. Il nous a toujours expliqué certaines anomalies, alors que l'analyse ordinaire ne nous révélait rien d'anormal.

En résumé, nos recherches nous permettent de dire que, dans les bonnes farines, le rapport entre l'azote total et l'azote soluble, tel que nous l'obtenons, est voisin de 5,72.

Dès que ce rapport s'abaisse au-dessous de 5,2, nous avons toujours constaté qu'il correspondait à une farine inférieure, présentant un inconvénient quelconque à la panification.

Il semble résulter, réciproquement, que, pour qu'une farine soit bonne, il faut que ses matières azotées totales et solubles soient dans le rapport indiqué, et cela souvent indépendamment de l'acidité, laquelle est parfois peu élevée dans de mauvaises farines.

Mieux que tous les dosages effectués jusqu'ici, le rapport $\frac{\text{azote total}}{\text{azote soluble}}$ permettra aux chimistes de se prononcer à peu près

sûrement sur la valeur boulangère d'une farine soumise à leur examen.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de la chaux à l'état de tungstate. — M. A. SAINT-SERNIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 31 mars 1913). — Lorsqu'une solution ammoniacale de tungstate de calcium, portée à l'ébullition, est traitée par un excès d'une solution aqueuse de tungstate neutre de sodium au cinquième, il se forme un précipité cristallin octaédrique de TuO_4Ca , d'une densité de 6,02 à 6,08 ; ce précipité est très lourd, insoluble dans l'eau et se prête très bien à la filtration, ainsi qu'aux lavages répétés par décantation. Recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau chaude, puis séché à 100° à l'étuve jusqu'à poids constant, ce précipité fournit un sel dont le poids, multiplié par 0,1944, donne celui de la chaux CaO ; si le poids du précipité est multiplié par 0,1393, on a le poids du calcium Ca contenu dans la prise d'essai.

Les chiffres obtenus par la calcination ménagée au rouge sombre du filtre, d'une part, et du précipité, d'autre part, sont toujours très faibles.

Les tungstates alcalins et de magnésium étant seuls solubles, lorsque, au cours d'une analyse, on se sera débarrassé du fer et de l'alumine par l'ammoniaque, de la chaux par le tungstate de sodium, le magnésium pourra être précipité dans les liquides filtrés et dans ceux de lavage à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Ce procédé est très simple et très précis et permet de séparer le calcium d'avec le magnésium. M. Saint-Sernin en a vérifié l'exactitude en opérant sur des solutions calciques de titre connu, et il en fait l'application, comparativement avec les procédés pondéraux classiques, à l'analyse des ciments et des chaux hydrauliques.

Le perborate de soude du commerce. — M. EBREN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1913). — M. Ebrén a essayé un certain nombre d'échantillons de perborate de soude du commerce, et il a constaté que la quantité d'eau oxygénée qu'on devait obtenir en partant de ce sel était inférieure de près de moitié au titre théorique. Il a donc procédé à l'étude systématique de ce produit, dans le but de déterminer la composition des divers échantillons qu'il s'était procurés et de rechercher

si l'on pouvait compter sur la stabilité du perborate de soude pur.

Il a commencé par préparer du perborate de soude en ajoutant au borate de soude une quantité suffisante d'une solution de soude pour le transformer en métaborate de soude, et en traitant ce métaborate de soude par l'eau oxygénée préalablement neutralisée. Au bout de 24 heures, il a obtenu un précipité cristallisé de perborate de soude BO^3Na , $4\text{H}^2\text{O}$; ce sel laissait à la calcination un résidu de 42,80p.100 (la proportion théorique est de 42,86p.100) : il contenait 10,40p.100 d'oxygène actif (au lieu de 10,39) ; l'alcalinité des cendres, en Na^2O , était égale à 20,15p.100 (au lieu de 20,13) ; l'acide borique, en B^2O^3 , était de 22,75p.100 (au lieu de 22,72). M. Ebrén avait donc affaire à un perborate de soude pur. Il a renfermé ce sel dans un flacon bouché à l'émeri, sans précautions spéciales, à la température du laboratoire, qui a varié de 5 à 35 degrés. Tous les deux mois il a dosé l'oxygène actif sans trouver d'affaiblissement de titre, et, au bout de deux ans, la teneur en oxygène actif n'a pas varié. On doit donc considérer le perborate de soude pur comme un produit stable.

M. Ebrén a analysé 10 échantillons de perborate de soude du commerce, et il a obtenu les chiffres suivants, comme teneur en oxygène actif : 38,93-24,18-8,81-30,74-27,87-29,05-49,10-4,50-23,44 et 44,84p.100 au lieu de 53,24, chiffre théorique. Aucun de ces perborates ne répondait donc aux conditions requises pour un produit pur. Comme, à l'ouverture des récipients qui les contenaient, il n'avait été constaté de pression due à un dégagement antérieur d'oxygène, M. Ebrén conclut que tous les produits examinés par lui avaient été mal préparés.

Dosage des saponines. — M^{lle} KORSAKOFF (*Comptes-rendus de l'Académie des sciences* du 28 octobre 1912). — Les méthodes de dosage des saponines sont nombreuses, mais leur exactitude laisse beaucoup à désirer ; ayant à étudier le rôle physiologique que jouent les saponines dans les plantes qui en contiennent, M^{lle} Korsakoff a été amenée à déterminer comparativement la valeur de ces méthodes.

Le procédé le plus répandu consiste à précipiter la saponine par l'eau de baryte saturée ; on pèse le précipité après dessiccation ; on le calcine ; la saponine est alors détruite ; on pèse de nouveau, et la différence de poids est considérée comme correspondant au poids de la saponine.

Cette méthode n'est pas satisfaisante, attendu que la baryte ne précipite pas intégralement la saponine ; en effet, M^{lle} Korsakoff, après avoir traité par l'eau de baryte 2 gr. de saponine et obtenu la combinaison barytique, a décomposé cette combinaison par l'acide sulfurique, qui s'est combiné avec la baryte, tandis que

la saponine était mise en liberté ; cette saponine a été soumise à l'hydrolyse, qui a donné lieu à la formation de sapogénine et de glucose. M^{lle} Korsakoff, ayant constaté que la saponine, purifiée par plusieurs dissolutions dans l'alcool bouillant et précipitation par refroidissement, fournissait 60,16 p. 100 de glucose, a dosé le glucose résultant de l'hydrolyse de la saponine séparée du composé barytique qu'elle avait obtenu, et elle a remarqué que, dans trois expériences, le glucose formé correspondait à 1gr.125, 1gr.0936 et 1gr.0969. Une proportion importante de saponine avait donc échappé au dosage. D'ailleurs, en ajoutant de l'acide sulfurique au filtratum provenant de la séparation de la combinaison barytique, M^{lle} Korsakoff a obtenu du glucose résultant de l'hydrolyse de la saponine non précipitée par la baryte.

D'ailleurs, la méthode de dosage de la saponine par la baryte comporte une autre cause d'erreur : M^{lle} Korsakoff a appliqué cette méthode au dosage de la saporubrine dans la racine de saponaire (*Saponaria officinalis*) ; elle a dosé en même temps le glucose et la sapogénine formés après hydrolyse de la combinaison barytique de saporubrine. Les résultats obtenus ont été les suivants : en traitant 10gr.517 de racine sèche, il s'est formé 0gr.461 de glucose, qui est resté dissous dans le liquide, et 0gr.153 de sapogénine, qui s'est précipitée. Or, 0gr.461 de glucose correspond à 0gr.73 de saponine, tandis que 0gr.153 de sapogénine correspond à 0gr.4787. Les résultats fournis par le titrage du glucose sont supérieurs à ceux donnés par le titrage de la sapogénine, ce qui prouve que la baryte a précipité autre chose que la saponine, probablement de la lactosine, qui se trouve en abondance dans la racine de saponaire et qui a pu fournir du glucose au cours de l'hydrolyse.

Il existe une autre méthode, due à Kruskal, qui consiste à former une pâte magnésienne avec la saponine ; on traite cette combinaison par l'alcool bouillant, qui enlève la saponine ; par refroidissement, celle-ci se précipite ; on filtre, et l'on pèse après dessiccation sur filtre lavé. Cette méthode présente une cause d'erreur résultant de ce que la saponine n'est pas complètement insoluble dans l'alcool froid ; en effet, M^{lle} Korsakoff a fait dissoudre 0gr.10 de saponine pure de Merck dans l'alcool à 95° ; après refroidissement, elle a pesé la saponine déposée, et elle n'en a retrouvé que 0gr.035.

M^{lle} Korsakoff a établi une méthode de dosage fournissant des résultats plus exacts ; elle pulvérise, après l'avoir séchée, la plante dans laquelle elle désire doser la saponine ; elle épuise la poudre à plusieurs reprises par l'alcool à 60° bouillant ; elle filtre ; elle distille l'alcool ; elle évapore au bain-marie le résidu de la distillation ; elle mélange le résidu de l'évaporation avec de la magnésie calcinée ; elle pulvérise la pâte magnésienne, qu'elle épuise ensuite par l'alcool à 80° bouillant, qui dissout très bien

la saponine ; elle filtre ; elle ajoute de l'éther qui, avec l'alcool, constitue un mélange dans lequel la saponine n'est pas soluble ; la saponine est alors précipitée aussi intégralement que possible ; M^{lle} Korsakoff dissout alors le précipité dans une solution d'acide sulfurique à 3 p. 100, et elle effectue l'hydrolyse par chauffage à l'autoclave à 105 degrés pendant une heure ; la sapogénine précipitée est lavée jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage ; elle est dissoute dans l'alcool absolu ; l'alcool est évaporé, et la sapogénine est pesée. Du poids de la sapogénine obtenue, on déduit le poids de la saponine contenue dans la quantité de plante mise en œuvre.

Conservateurs pour le lait, la crème, etc. — M. G. MONNIER-WILLIAMS (*Annales des falsifications*, décembre 1912, p. 594). — Un nouveau conservateur pour le lait et la crème, lancé sous le nom de *Mystin*, possède, selon les prospectus, l'avantage de ne pouvoir être décelé. L'analyse montre que ce produit est composé de nitrite de soude 9,85, de formaldéhyde 0,30, d'eau 89,85 p. 100. Il s'emploie à la dose de 3 onces pour 17 gallons. Le lait traité par la *Mystin* ne donne pas, en effet, la réaction de Hehner pour la formaldéhyde. Ce résultat semble dû à l'action de l'acide nitreux, car il suffit de le détruire par de l'urée, par exemple, dans le lait acidifié, pour que le lait traité par la *Mystin* donne aussitôt une coloration dans l'essai de Hehner. On opère comme suit : 5 cc. de lait sont traités par 0 gr. 05 d'urée et 1 cc. de SO^4H^2 normal ; le mélange est chauffé pendant deux minutes au bain-marie bouillant ; après refroidissement, on procède à l'essai de la façon ordinaire. La formaldéhyde peut être dosée par le procédé de Shrewsbury et Knapp dans le lait après le traitement à l'urée.

Un autre conservateur, vendu sous le nom d'*Accoïne*, a été trouvé composé de 13,97 p. 100 de benzoate de soude et de 1,94 p. 100 de carbonate de soude ; la présence de l'acide benzoïque peut d'ailleurs être facilement décelée par l'essai de Richmond. Enfin, d'autres conservateurs consistaient soit exclusivement en fluorure de sodium, soit en un mélange de métabisulfite et de sulfate de soude.

Même sujet. — M. G. A. STOKES (*Annales des falsifications*, décembre 1912, p. 594). — L'auteur a récemment examiné un certain nombre d'échantillons de lait contenant le conservateur désigné sous le nom de *Mystin* et mentionné dans le précédent article. A l'aide du procédé suivant, on peut déceler deux gouttes de ce conservateur dans 100 cc. de lait :

1° Une partie du lait est coagulée avec SO^4H^2 dilué ; on filtre, et, dans le filtratum limpide, on recherche les nitrites (ou nitrates) avec la solution sulfurique de diphénylamine.

2° 100cc. de lait sont acidulés avec 5cc. d'acide phosphorique concentré et distillés dans un courant de vapeur d'eau. Environ 40cc. de distillatum sont mélangés avec 10cc. de réactif de Schiff; la présence de la formaldéhyde est indiquée par la coloration rose.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du chrome et de l'aluminium dans les allages ferro-chrome exempts de carbone. — M. K. MÜLLER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 194, d'après *Stahl und Eisen*, 1912, p. 2049). — Pour doser le chrome, on dissout 1gr. de l'alliage dans 100cc. de SO^4H^2 dilué; la solution bouillante est additionnée de quelques cc. d' AzO^3H dilué, et l'on complète 250cc. 50cc. de cette solution, dilués à 200cc., sont portés à l'ébullition et additionnés d'une solution concentrée de permanganate de potassium (25gr. par litre) jusqu'à obtention d'un précipité persistant; on ajoute encore 2cc. de solution de permanganate; on fait bouillir pendant 10 minutes, et l'on détruit la coloration rouge qui peut rester par quelques gouttes d'une solution de MnSO^4 ; on filtre sur l'amianté; on lave à l'eau chaude, et l'on verse sur le filtre un peu de lessive chaude de soude, qu'on reçoit ensuite dans SO^4H^2 dilué; s'il se forme une coloration jaune, on réunit au filtratum principal, qui est titré avec le sulfate ferreux et le bichromate ou le permanganate de potassium; on trouve depuis quelque temps dans le commerce deux alliages de chrome exempts de carbone, dont l'un contient environ 75 p.100 de chrome, avec moins de 1 p.100 d'aluminium, et le second 52 à 60 p.100 de chrome et 2 à 3 p.100 d'aluminium. L'aluminium étant, à trop haute teneur, nuisible pour la production de l'acier, son dosage exact est intéressant.

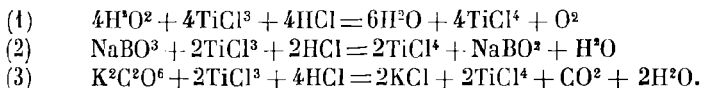
Pour cela, la solution chlorhydrique de 2gr. de métal est, après séparation de SiO^2 , chauffée avec un excès de Na^2O^2 exempt d'aluminium; le précipité est filtré, et l'alumine qu'il peut encore contenir est dosée séparément. Le filtrat est acidifié par SO^4H^2 ; on précipite $\text{Al}(\text{OH})^3$ par AzH^3 et on lave à l'eau chaude; on redissout dans SO^4H^2 dilué; on transforme en chromate ce qui peut rester de chrome par addition de Na^2O^2 , et l'on reprécipite la solution acidifiée par l'ammoniaque additionnée de nitrate d'ammonium.

E. S.

Dosage de l'oxygène actif dans les persels et les produits de blanchiment à l'aide du trichlorure de titane. — MM. L. MOSER et F. SEELING (*Zeits. f. analyt. Che-*

mie, 1913, p. 73). — Le trichlorure de titane, qui a été préconisé pour la réduction du fer au maximum, peut aussi être employé au titrage de l'eau oxygénée et des persels. Il se forme d'abord de l'acide pertitanique, qui donne une coloration jaune intense et qui est décomposé par un excès du réactif; la décoloration indique le terme de la réaction.

La réaction globale est représentée par les équations suivantes :



Titrage des perborates. — Le sel, dissous dans l'eau froide (environ 0gr. 25), est additionné de 25 cc. de SO^4H^2 dilué (1 : 4), puis titré dans un courant de CO^2 débarrassé d'oxygène par lavage dans une solution de sel de Seignette, puis dans une autre solution de ferrotartrate alcaline. Lorsque la coloration jaune commence à diminuer, il faut verser le réactif prudemment, car, à la fin, la réduction est plus lente. Le terme final est facile à reconnaître à la lumière du jour. Pour titrer à la lumière artificielle (ce qui est moins recommandable), il faut opérer par une méthode indirecte, consistant à ajouter un excès de trichlorure de titane et à titrage en retour par une solution de sel ferrique.

La liqueur de trichlorure de titane est préparée en additionnant la solution commerciale à 15p. 100 d'un volume égal d'HCl et en diluant ensuite avec 10 volumes d'eau. La liqueur est conservée dans un flacon de Mariotte sous une atmosphère d'hydrogène. Le titre est établi avec une solution de chlorure ferrique pur, dont la richesse en fer a été établie par dosage gravimétrique.

Essai des produits de blanchiment. — Le mode opératoire est le même pour les produits courants du commerce: *Neubazon*, *Persil* et *Washall*. On en dissout, suivant la richesse, de 1 à 4 gr. dans l'eau froide; on ajoute de 20 à 40 cc. de SO^4H^2 dilué, et l'on titre dans un courant de CO^2 en agitant énergiquement. Il peut arriver que, pour des produits préparés avec des matières premières plus impures, certains des acides gras mis en liberté par SO^4H^2 agissent comme stabilisants sur l'acide pertitanique; dans ce cas, on n'obtient pas une décoloration nette, et le résultat est incertain.

On corrige cette cause d'erreur en ajoutant, après l'acidification, 10 cc. de tétrachlorure de carbone et l'on titre dans un courant de CO^2 en agitant vigoureusement.

Essai des percarbonates. — Il faut prendre des précautions spéciales en raison de la décomposition rapide de la solution aqueuse. On dissout 0gr. 5 à 1 gr. du produit dans l'eau glacée; au moyen d'une pipette on fait couler cette solution dans un excès de solu-

tion de trichlorure de titane en présence de CO^2 ; la pointe de la pipette plonge dans le trichlorure pour régulariser la libération de l'oxygène et éviter les pertes ; on titre en retour par le chlorure ferrique, toujours en présence de CO^2 .

Il faut apporter beaucoup d'attention à la prise de l'échantillon moyen, car le produit est toujours partiellement transformé en carbonate.

La nouvelle méthode a été contrôlée soit par le titrage au permanganate de potassium, soit par la méthode gazométrique, soit par le procédé iodométrique. Le premier procédé ne donne de résultats exacts qu'en l'absence de matières organiques ; le second donne toujours des résultats exacts, si l'on prend beaucoup de soins et si l'on absorbe CO^2 par une lessive caustique. Le procédé iodométrique donne des résultats concordants pour les perborates ; il n'a pas été appliqué aux autres cas.

E. S.

Dosage pondéral du zinc. — M. H. SCHILLING (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 194, d'après *Chem. Zeit.*, 1912, p. 1352). — On sait que le sulfure de zinc précipité en solution acétique se dépose mal et passe facilement à travers le filtre lorsqu'on le lave. On remédie à cet inconvénient en ajoutant à la solution zincique un excès de lessive de potasse et en acidifiant par l'acide benzolmonosulfonique. La précipitation par H^2S donne, dans ces conditions, un sulfure de zinc en gros grains qui se dépose facilement.

E. S.

Recherche de petites quantités de soufre. — M. E. DEUSSEN (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 847). — L'auteur couvre la substance de 0 gr. 10 de carbonate de sodium et de quelques brins de papier à filtrer, et il humecte le tout avec de l'eau distillée ; après dessiccation, il triture avec 0 gr. 20 de carbonate de sodium anhydre ; il roule le mélange dans du papier à filtrer, et il fait fondre à l'aide d'un chalumeau à benzol ; la masse fondue est dissoute dans l'eau froide et filtrée ; le sulfure de sodium qui s'est formé peut être décelé à l'aide d'une solution d'acétate de plomb fortement alcalinisée par la soude caustique. Il est bon d'employer des vases en verre blanc et à fond plat. On peut ainsi déceler la présence de 0 gr. 003 de soufre.

A. B.

Propriétés chimiques des différentes formes de l'acide silicique. — M. R. SCHWARZ (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1912, p. 422). — Les formes de l'acide silicique : quartz, tridymite, cristobalite, n'ont été examinées jusqu'ici qu'au point de vue physique et minéralogique. L'auteur a étudié leur solubi-

lité dans 100 parties d'acide fluorhydrique à 5p.100 ; la solubilité du quartz est de 30,1p.100 ; celle du trydimite, 76,3p.100 ; celle du cristobalite, 74,3p.100, et le SiO_2 amorphe, 96,6p.100. Dans une solution de 1p.100, le rapport de solubilité était de 5,2-20,3-25,8 et 52,9p.100. Le cristobalite est chimiquement, de même que physiquement, très voisin du tridymite, tandis que le quartz et l'acide silicique amorphe en diffèrent très sensiblement.

A. B.

Nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'acide arsénique. — MM. ALAN W. C. MENZIES et PAUL D. POTTER (*Chemiker Zeit.* 1912, p. 1135). — On sait que l'acide arsénique titré avec la soude se comporte soit comme un acide bibasique, soit comme un acide monobasique, selon qu'on emploie, comme indicateur, la phénolphtaléine ou l'orangé de méthyle. Les auteurs ont imaginé une méthode qui donne les meilleurs résultats. Leur procédé est le suivant : on emploie tout l'acide arsénique qu'il faut pour neutraliser 30 à 40 cc. de soude normale ; on ajoute 15 cc. d'une solution saturée de chlorure de baryum ; on ramène le tout à 250 cc. ; on chauffe pendant 15 minutes pour chasser tout l'acide carbonique, et l'on titre après refroidissement, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Pour assurer l'absence de carbonate soluble, on ajoute la solution alcaline en ayant soin d'agiter continuellement jusqu'à ce que le précipité formé ne se dissolve que lentement. On frotte les parois du vase jusqu'à ce que le liquide soit rempli de cristaux fins, et l'on finit le titrage.

A. B.

Recherche de l'arsenic au moyen du réactif de Bettendorf. — M. L. WINKLER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 143). — On indique généralement que cette recherche doit se faire à froid lorsque la solution contient SO_4H^2 . D'après les essais de l'auteur, on peut, en présence de sulfates, opérer à chaud sans observer de séparation de sulfure d'étain.

Pour préparer le réactif de Bettendorf, on dissout 100gr. de chlorure stanneux ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en cristaux transparents, non altérés, dans HCl concentré (36 à 38p.100), de façon à faire un volume de 1.000cc. La plupart du temps, la solution se colore au bout d'un jour en brun clair, par suite de la présence de l'arsenic dans l'acide employé. Par un repos prolongé, la liqueur s'éclaircit, l'arsenic s'étant réuni en flocons bruns au fond du flacon. On favorise cette épuration automatique en maintenant la bouteille, dont le bouchon en verre est ficelé, dans un lieu chaud et en ajoutant, pour 1 litre, 1gr. de verre en poudre fine ; lorsque le réactif est redevenu incolore, on le conserve en petits flacons ; c'est un liquide fumant de densité 1,24 à 1,25.

Pour rechercher l'arsenic, on prend 1 volume de la solution à analyser, qui, autant que possible, est préparée avec HCl; on ajoute 5 volumes de réactif (généralement 2 et 10cc.); on chauffe jusqu'à ébullition, et on laisse au repos pendant 1/2 heure. SO_4H^2 favorise la réaction comme déshydratant. Pour essayer un acide sulfurique, on en dilue 1cc. avec autant d'eau, et l'on ajoute 10cc. de réactif. En général, il ne faut pas employer trop peu de réactif, car on peut manquer la réaction.

La sensibilité est telle que, pour HCl contenant 0gr.01 d' As_2O_3 par litre, on obtient, au bout d'une demi-heure, une réaction nette. La limite de sensibilité est à 0gr.001 d' As_2O_3 par litre.

E. S.

Dosage des scories incorporées dans l'acier. — Communication de la Commission chimique du Verein deutscher Eisenhüttenleute (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, n° 10, p. 70, d'après *Stahl und Eisen*, 1912, p. 1563). — Le rapport établi par G. Mars conclut que le dosage des scories dans l'acier est un des essais pour lesquels il n'existe pas encore dans la littérature de procédé tout à fait convenable. La méthode à l'iode de Eygertz est celle qui donne les résultats les plus approchés de la vérité. Ces scories, d'après les travaux les plus récents, sont constituées par des sulfures ou des silicates ou des mélanges de ces corps qui ont une influence très défavorable sur les qualités de l'acier.

E. S.

Analyse du sulfure de baryum. — M. J. F. SACHER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 28). — L'auteur a fait connaître (1) une méthode volumétrique de dosage du plomb qui donne d'excellents résultats : la solution nitrique de plomb est additionnée d'ammoniaque; le précipité est redissous par l'acide acétique, et l'on titre à chaud par le molybdate d'ammonium. L'auteur utilise cette méthode pour titrer d'une façon détournée les sulfures de baryum. On prépare une solution de 16gr. de nitrate de plomb pur et séché à 140° dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. 1cc. de cette solution correspond à 0gr.010 de Pb, soit 0gr.0081814 de BaS. On prépare également une solution de molybdate d'ammonium, qui doit contenir 8gr.528 de sel pur par litre (le produit Merck et Schering contient 99,4 à 99,6 p.100 de $(\text{AzH}_4)^6\text{Mo}^{17}\text{O}^{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 1cc. de cette solution correspond à 1cc. de la solution plombique.

L'indicateur est une solution à 0,3p.100 de tannin stabilisée par 2p.100 d'acide acétique.

Le sulfure de baryum est dissous dans l'eau et additionné à froid d'un excès de la liqueur de nitrate de plomb; on acidifie

(1) *Chem. Zeit.*, 1909, p. 1257.

faiblement par l'acide acétique ; on filtre après avoir laissé déposer, et on lave à l'eau froide. Dans le filtratum, on titre l'excès de plomb par le molybdate d'ammonium.

L'avantage de cette méthode sur le procédé iodométrique réside dans la stabilité des liqueurs titrées.

Il est indispensable d'opérer la précipitation du sulfure de plomb à froid. Afin d'augmenter la précision des résultats, il est bon de laver ce sulfure avec l'alcool dilué et d'opérer sur des petites quantités pour que le précipité à laver ne soit pas trop important.

E. S.

Analyse des charbons et détermination du pouvoir calorifique. — A. WENCELIUS. Communication de la Commission chimique du Verein deutscher Eisenhüttenleute (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 258, d'après *Stahl und Eisen*, 1913, p. 18). — L'auteur décrit le procédé de dosage des matières volatiles préconisé d'abord par Arth. Le creuset employé est étanche et fermé par un couvercle en forme de calotte ; celui-ci porte en son milieu une ouverture de 4 à 5 millim. avec un tube en platine de 15 millim. de hauteur. Celui-ci peut être obturé par une petite cloche également en platine. Le creuset est chauffé au chalumeau sur un triangle de platine. Dans les conditions de chauffage indiquées, le gâteau de coke obtenu ne contient jamais plus de 0,8 p.100 d'hydrogène, teneur qui se rapproche de celle qu'on observe dans les cokés industriels. Pour déterminer le pouvoir calorifique, on fait un essai de combustion à la bombe calorimétrique (pouvoir calorifique supérieur), puis on établit la teneur en eau combinée, de sorte que la détermination de la puissance calorifique pratique (inférieure) d'un charbon implique 2 opérations : un essai à la bombe et une analyse élémentaire. L'auteur a recherché, par de nombreux essais comparatifs, si, en pratique, on ne pourrait pas se contenter de déterminer la puissance calorifique par calcul d'après la formule de Dulong. Pour les charbons examinés, qui étaient pauvres en cendres et très différents au point de vue des teneurs en oxygène, la plus grande différence entre les résultats des essais et les chiffres calculés était de 1,85 p.100. Dans la discussion, l'auteur et Wendriner ont recommandé l'emploi du paquetage en papier dans l'opération calorimétrique et spécialement l'emploi des tubes à cigarettes.

E. S.

Recherche du potassium à l'aide de l'acide tartrique. — M. L. W. WINKLER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 208). — Dans 10cc. du liquide à essayer, neutralisé, (ou dans une solution à 5p.100 du sel à analyser), on dissout environ 0gr.5

d'acétate de sodium cristallisé ; on ajoute à la solution environ 0gr.5 d'acide tartrique pulvérisé, et l'on agite. S'il n'y a pas de potassium (ammonium, rubidium ou cæsium), le liquide reste limpide, car l'acide tartrique pulvérisé s'y dissout très rapidement. S'il y a 0,2 p.100 de potassium ou davantage, il se produit aussitôt un précipité cristallin caractéristique ; avec 0,1 p.100 de potassium, ce précipité apparaît au bout de 1 à 2 minutes. Pour plus de certitude, il convient de faire un essai parallèle avec de l'eau distillée ou une solution de chlorure de sodium.

Cette forme d'exécution de la réaction bien connue est basée sur le fait que l'acide tartrique contient toujours des traces d'hydrotartrate de potassium. Les cristaux microscopiques ajoutés détruisent immédiatement l'état de sursaturation qui se produit souvent lorsqu'on opère avec la solution d'acide tartrique.

La réaction réussit bien avec le chlorure, le bromure, l'iodure, le nitrate, le chlorate, le sulfate de potassium, ainsi qu'avec les sels organiques, à l'exception de l'émétique ; avec l'alun, elle est moins nette.

On peut relever la limite de sensibilité en faisant intervenir l'alcool, mais la réaction perd alors de sa valeur, car beaucoup de sels sont insolubles dans ce dissolvant.

E. S.

Méthode volumétrique pour le dosage du soufre dans le pétrole d'éclairage. — M. F. SCHULZ (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 260, d'après *Petroleum*, 1913, p. 585). — La méthode à la lampe de Heusler et Engler, qui est la seule admise comme méthode *technique* pour le dosage du soufre dans le pétrole d'éclairage, a été simplifiée par l'auteur en faisant passer les gaz de la combustion dans une solution de peroxyde d'hydrogène et en déterminant SO^2H^2 formé, par pesée ou mieux par titrage. Dans les essais, l'erreur de la méthode volumétrique n'a jamais dépassé 0,01 p.100 ; on ne trouve généralement que des différences de quelques millièmes p.100. Il en est de même pour le dosage du soufre dans le charbon d'après la méthode de Hempel et Gräfe. Ce n'est que pour les charbons de la Haute-Silésie qu'on a eu des différences appréciables entre la pesée et le dosage par volumétrie.

E. S.

Action de l'ammoniaque sur le bromure mercurieux et l'iodure mercurieux. — MM. H. SAHA et K. CHONDIURI (*Apotheker Zeit.*, 1912, p. 642). — Si l'on agite le bromure mercurieux avec de l'ammoniaque ($D = 0.895$), le mélange noircit parce qu'il se forme un précipité de mercure métallique finement divisé. En évaporant dans le vide sur SO^2H^2 la liqueur ammoniacale filtrée, on obtient une poudre blanche, dont la composition est $\text{AzH}^2\text{HgBr. HgO. 2H}^2\text{O}$.

Selon François, l'ammoniaque agit à froid sur l'iodure mercurieux en formant de l'iodure mercurique et du mercure métallique et en produisant $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$, qui est incolore et qui n'est stable que dans un excès d'ammoniaque. Cette réaction est confirmée par les auteurs. Du filtratum obtenu en traitant l'iodure mercurieux comme le bromure mercurieux, ils ont obtenu, par évaporation sur l'oxyde de calcium, dans une atmosphère d'ammoniaque, des cristaux en aiguilles de $\text{HgI}^2 \cdot \text{AzH}^3$. Exposés à l'air, ces cristaux perdent leur ammoniaque et laissent comme résidu le biiodure de mercure rouge.

A. B.

Modification de l'appareil à combustion de Liebig.

— MM. H. BRACH et E. LENK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 230). — On sait que les combustions dans le tube de Liebig ordinaire demandent beaucoup de temps, parce que le chauffage doit être conduit assez lentement pour avoir à la fois combustion complète des produits de décomposition et absorption parfaite des produits gazeux formés; de plus, le tube est très long et exige une grille encombrante. Les auteurs opèrent dans un double tube formé de 2 éléments concentriques.

Dans le tube intérieur on introduit la substance à analyser avec de l'oxyde de cuivre; les gaz qui en sortent passent dans une première batterie d'absorption et reviennent dans le gros tube, qui contient aussi du comburant et dans lequel l'oxydation devient complète; une seconde batterie assure l'absorption totale; on chauffe au four électrique, l'ensemble des 2 tubes étant assez court pour cela.

E. S.

Titrage de l'ammoniaque. — M. L. W. WINKLER (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1913, p. 231). — Dans le procédé habituel, on recueille dans une liqueur acide titrée l'ammoniaque déplacée par un alcali, et l'on évalue en retour par la liqueur de soude la quantité d'acide neutralisé par la prise d'essai. On peut titrer l'ammoniaque *directement* si, au lieu de le recueillir dans un acide fort, on le reçoit dans une solution d'acide borique. Celui-ci est un acide si faible qu'il n'agit pas sur les indicateurs; on peut titrer l'ammoniaque en se servant du méthylorange ou mieux du rouge Congo.

Pour un dosage où l'on déplace environ 0gr.14 d' AzH^3 , on recueille les vapeurs, sans les faire passer dans un réfrigérant, dans 100cc. d'eau, dans lesquels on dissout 5gr. d'acide borique.

E. S.

Dosage de l'anhydride sulfurique dans les gaz de fours à soufre. — M. E. RICHTER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 132). — D'après l'auteur, la méthode indiquée par

Lunge et Reich, qui consiste à absorber SO^3 dans une liqueur d'iode, puis dans la lessive de potasse, ne donne pas des résultats exacts, soit que les réactions ne se produisent pas suivant les équations théoriques, soit que l'absorption de SO^3 dans la lessive de potasse soit incomplète. Richter a essayé de condenser l'anhydride sulfurique en plongeant un tube garni d'ouate et de fragments de porcelaine dans un mélange réfrigérant ; la condensation n'est pas complète.

Le procédé qui a donné les meilleurs résultats consiste à faire passer le gaz à analyser dans un tube de 30 à 40 centim. de longueur, garni de fragments de porcelaine et placé dans l'eau froide, et à balayer l'acide sulfureux par un courant d'air sec ; on lave ensuite le contenu du tube à l'eau distillée, et, dans la solution, on dose $\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ par précipitation à l'état de sulfate de baryum. Il est indispensable de faire un essai à blanc sur le tube, car on extrait ainsi, même avant le passage du gaz, des quantités de $\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ appréciables, qu'on dose et qu'on retranche du dosage principal comme constantes.

E. S.

Recherche de la soude caustique dans le carbonate de sodium. — M. SCHOORL (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 1314). — Pour déceler la soude caustique dans le carbonate de sodium, l'auteur indique le procédé suivant : on dissout 1 gr. de carbonate de sodium (ou 0 gr. 5 de carbonate de potassium ou une quantité équivalente de sels séchés) dans 10 gr. d'eau, à laquelle on ajoute ensuite 30 centigr. d'une solution de nitrate de baryum. Trois gouttes d'une solution de phénolphtaléine ne doivent pas la colorer en rouge, et le liquide filtré ne doit pas se troubler après ébullition.

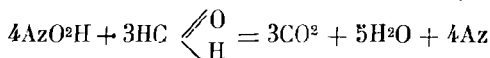
A. B.

Cause d'erreur dans le titrage des matières organiques dans les eaux par le permanganate de potasse. — M. L. GRÜNHUT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 36). — Il a été démontré par divers auteurs que le dosage des matières organiques dans les eaux par le procédé Kubel n'est exact qu'autant qu'on opère suivant les prescriptions de Schulze, c'est-à-dire en faisant agir le permanganate de potassium sur l'eau en milieu alcalin. Grünhut a constaté que ce procédé présente une cause d'erreur dans le cas où l'eau contient du manganèse. L'hydroxyde de manganèse précipité lors de l'addition de lessive de soude absorbe l'oxygène de l'air et passe à des stades d'oxydation plus élevés, qui agissent comme le permanganate sur l'acide oxalique ajouté pour le titrage en retour. Cette peroxydation de l'hydroxyde de manganèse est peu connue dans les laboratoires, mais elle est familière dans l'industrie où on l'applique pour la régénération des boues dans le procédé Weldon.

Pour éviter cette cause d'erreur, il convient d'opérer comme suit : 120 à 150cc. de l'eau à essayer sont additionnés de 0cc.6 à 0cc.75 de lessive de soude à 33 p.100 ; on laisse agir pendant quelques minutes en agitant plusieurs fois, et l'on filtre sur un creuset de Gooch ou de Neubauer ; 100cc.5 du filtratum sont employés comme d'habitude pour l'oxydation au permanganate de potassium. Le manganèse ayant été séparé, il n'y a plus de cause d'erreur au titrage final.

E. S.

Action de la formaldéhyde sur l'acide nitreux. — MM. L. VANINO et A. SHIRMER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 21). — On sait que AzO^3H et l'aldéhyde formique réagissent l'un sur l'autre en donnant lieu à un dégagement de bioxyde d'azote. Si l'on ajoute une solution d'un nitrite à l'aldéhyde formique et si l'on acidifie, le produit de la réaction n'est plus du bioxyde d'azote, mais de l'azote :



On peut se servir de cette réaction pour le dosage des nitrites ; on opère dans un appareil Tiemann (ou Schloesing). Le gaz est recueilli sur la lessive de potasse. On fait d'abord bouillir la solution de nitrite pour expulser l'air, puis on introduit de l'aldéhyde formique en léger excès et HCl. On mesure avec les précautions connues le volume d'azote dégagé, qui sert à calculer le nitrite. Si l'on chauffe trop fortement ou si l'on emploie un trop grand excès de formaldéhyde, il peut se dégager de l'hydrogène.

On a essayé sans succès d'utiliser la même réaction pour le dosage de l'aldéhyde formique ; il n'y a dégagement d'azote que s'il y a excès d'aldéhyde.

E. S.

Recherche de l'antipyrine en toxicologie. — MM. G. D. LANDER et H. W. WINTER (*The Analyst*, 1913, p. 97). — Pour les analyses toxicologiques, il est nécessaire d'avoir entre les mains des essais bien caractéristiques. L'absence de ceux-ci présente bien des difficultés pour le cas de la recherche du véronal et du sulfonal ; il n'en est pas de même pour l'antipyrine, qui se caractérise très bien avec le réactif de A. Steensma, qu'on prépare en dissolvant 1gr. de paradiméthylaminobenzaldéhyde dans 100 cc. d'une solution de 5 cc. d'HCl à 25 p.100 dans 100 cc. d'alcool absolu.

Lorsqu'un liquide contenant une trace d'antipyrine est évaporé à siccité en présence de 5 cc. de ce réactif, il se produit une coloration rose-rouge, assez stable, qui change en présence de SO^3H^2 et sous l'influence de la chaleur, mais qui réapparaît par dilution avec de l'eau.

Aucune coloration de ce genre ne se produit avec l'alcool méthylique, l'acétone, l'acide acétique, l'éther de pétrole, l'aniline, l'acétate d'éthyle, l'aldéhyde éthylique ou le formol. L'alcool amylique commercial donne quelquefois une légère coloration rose, ainsi que l'alcool dénaturé, mais ce fait ne modifie en rien la réaction spécifique due à l'antipyrine.

Extraction de l'antipyrine.— Le meilleur dissolvant pour extraire l'antipyrine est le chloroforme. Une solution de 10 milligr. d'antipyrine dans 20cc. d'eau, mélangée avec 15cc. de chloroforme, abandonne à ce dernier 8 milligr. d'antipyrine lorsque la solution est neutre ou ammoniacale et 5 milligr. seulement si celle-ci est acidifiée avec HCl.

Procédé pour extraire l'antipyrine de l'urine. — Les expériences suivantes montrent les résultats obtenus en extrayant d'une urine l'antipyrine qui y est contenue sans soumettre ce liquide à aucun procédé de défécation, comme quelquefois on le fait au moyen de l'acétate basique de plomb.

50 milligr. d'antipyrine sont dissous dans 50 cc. d'urine humaine, rendue acide à l'aide de l'acide tartrique et traitée ensuite par les divers dissolvants indiqués ci-dessous :

SOLUTION ACIDE : 50 CC.

Dissolvant	Nature du résidu	Réaction avec le réactif de Steensma
Ether de pétrole, 25cc...	rien	Rien
Ether, 25cc.	rouge sale	jaune
Acétate d'éthyle, 25cc...	brun sale	jaune
Chloroforme, 15cc.....	clair	jaune, rouge sur les bords

SOLUTION AMMONIACALE : 50 CC.

Dissolvant	Nature du résidu	Réaction avec le réactif de Steensma
Ether de pétrole, 25cc...	incolore	rien
Ether, 25cc.	presque incolore, cristallin	jaune, rouge sur les bords
Acétate d'éthyle, 25cc...	plutôt sale, cristallin	jaune, rouge sur les bords
Chloroforme, 15cc.....	légèrement vert	nettement rouge

Des essais faits parallèlement avec l'urine normale, dans les mêmes conditions que ci-dessus, ont montré que la nature des résidus variés obtenus sont très similaires à ceux qui viennent d'être indiqués. En traitant ceux-ci avec le réactif, les colorations obtenues ont varié du jaune au noir-brun à chaud, pour redeve-

nir jaunâtres à froid dans beaucoup de cas. L'éther et l'acétate d'éthyle ont donné, avec la solution ammoniacale, des résidus qui avaient quelquefois une coloration rouge très pâle sur les bords, coloration qui peut être distinguée facilement de celle obtenue avec l'antipyrine, car celle-ci se forme dans le liquide pendant l'évaporation. Dans le cas cependant où il y aurait doute, il est prudent de faire parallèlement deux essais en ajoutant, sur une portion du résidu, une trace d'antipyrine.

Procédé pour extraire l'antipyrine des viscères. — 4 milligr. d'antipyrine ont été mélangés avec 100 gr. d'intestin de chien en putréfaction, et le mélange a été traité pendant 12 heures à froid par 300 cc. d'alcool pur additionné de 3 gr. d'acide tartrique. Après avoir évaporé l'alcool dans le vide, le résidu a été traité par 20 cc. d'eau ; après filtration, on a extrait deux fois avec 20 cc. d'éther. La solution aqueuse, rendue ammoniacale, a été de nouveau extraite avec 20 cc. d'acétate d'éthyle, puis avec 20 cc. de benzine.

Les résidus obtenus par les traitements à l'éther étaient de teinte sale, mais donnaient nettement la coloration rouge avec le réactif. Le résidu obtenu par le traitement avec l'acétate d'éthyle, et celui obtenu avec la benzine étaient de teinte plus propre, mais donnaient toujours la coloration caractéristique.

Des essais de ce genre ont été faits en ajoutant 1 milligr. d'antipyrine à 100 gr. d'intestins frais ; l'antipyrine a pu encore être caractérisée dans ce cas, et il n'y a qu'à la dose de 0 milligr. 2 d'antipyrine pour 100 gr. d'intestin que les résultats ont été négatifs.

En résumé, on peut dire qu'il est possible de déceler avec certitude 1 milligr. au moins d'antipyrine dans 100 gr. de viscères.

H. C.

Procédé pour caractériser la présence de l'acide glycuronique dans l'urine des diabétiques. — M. JOLLES (*Zeits. f. physiologische Chemie*, octobre 1912). — Il n'est pas facile de caractériser la présence de l'acide glycuronique dans l'urine des diabétiques, à cause de la présence du sucre. L'auteur conseille, dans ce cas, d'opérer de la manière suivante : on prend 200 ou 400 cc. d'urine, qu'on traite par l'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; lorsque le précipité s'est déposé, on filtre ; on lave le précipité à trois reprises différentes, par décantation, avec 400 gr. d'eau distillée chaque fois.

On traite le filtratum par le sous-acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; on laisse encore le précipité se déposer, et on le sépare par filtration ; on le lave ensuite par décantation, comme on a fait précédemment ; on réunit les deux précipités ; on les délaye avec de l'eau chaude, et l'on pré-

cipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on filtre pour séparer le sulfure de plomb ; on évapore le filtratum au bain-marie, jusqu'à réduction du volume à 20 cc. ; après refroidissement, on prend 5 cc. de liquide, correspondant à 50 ou 100 cc. d'urine, et l'on exécute la réaction de Tollens avec la naphthorésorcine.

Dosage de la vanilline. — MM. O. FOLM et W. DENIS (*Pharmaceutical Journal*, 1912, II, p. 487). — La méthode employée est colorimétrique et utilise les réactifs suivants :

1^o *Solution type de vanilline* à un milligr. pour 10 cc. d'eau.

2^o *Réactif phosphomolybdotungstique* :

Tungstate de sodium pur	100 gr.
Acide phosphomolybdique pur	20 —
Acide phosphorique à 85p.100	100 —
Eau distillée	700 —

Faire bouillir pendant une heure et demie à deux heures ; laisser refroidir ; filtrer et ajouter une quantité d'eau suffisante pour obtenir un litre de solution.

3^o *Solution saturée de carbonate de sodium.*

4^o *Solution contenant 5p.100 d'acétate neutre de plomb et 5p.100 d'acétate basique de plomb.*

La vanilline donne, avec le réactif phosphomolybdotungstique, en présence d'un excès de carbonate de sodium, une coloration bleu foncé.

Cette réaction colorée est utilisée pour l'essai colorimétrique.

La coumarine et l'acétanilide ne donnent pas la coloration. Le sucre, le caramel et la glycérine n'entravent pas la réaction.

A. D.

Recherche des matières colorantes et autres falsifications dans le thé. — MM. S. HANSAWA et YUWASAKI (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 991). — Le procédé employé par les auteurs consiste à épuiser 50 gr. de thé avec 150 cc. d'éther de pétrole ; on passe sur un tamis en cuivre ; on lave de nouveau avec l'éther de pétrole. Pour recueillir les impuretés passées à travers la toile métallique, on filtre à travers un petit filtre, qu'on lave à l'éther de pétrole ; on recherche dans ces impuretés :

Le curcuma, par extraction avec l'alcool faible, qui donne une coloration rouge-brun après évaporation avec l'acide borique.

L'indigo. — Le résidu insoluble dans l'alcool, traité par le chloroforme chaud, colore celui-ci en bleu, et, après évaporation du dissolvant, on a un résidu de cristaux bleus.

Sulfate de chaux. — Le résidu insoluble dans le chloroforme, dissous dans l'eau chaude, donne, après addition d'HCl et de chlorure de baryum, un trouble ou un précipité.

Bleu de Prusse. — Le résidu insoluble dans l'eau, dissous dans la lessive de potasse, acidifié par HCl et filtré, donne un précipité bleu après addition d'une goutte de perchlorure de fer.

Chromate de plomb. — La partie insoluble dans HCl, dissoute dans la potasse, est reprécipitée par HCl sous la forme d'un précipité jaune.

Graphite. — Le résidu insoluble, bien lavé, est calciné avec précaution dans un creuset en platine. La cendre reste noire.

Le talc et l'alumine sont recherchés dans les cendres.

A. B.

Dosage de la glycyrrhizine dans le suc de réglisse.

— M. A. HOUSEMAN (*American Journal of pharmacy*, 1912, p. 531). — Pour doser la glycyrrhizine, on doit d'abord éliminer les matières gommeuses et amylacées. 2 gr. de suc sont dissous dans 10 cc. d'eau chaude; après refroidissement, on ajoute 20 cc. d'alcool à 80°; on agite; on ajoute 50 cc. d'alcool à 95°; on agite; on laisse en contact pendant 2 heures, et l'on centrifuge. Le liquide alcoolique limpide, débarrassé de la gomme et de l'amidon, est alors évaporé à siccité dans le vide au bain-marie; le résidu est dissous dans 30 cc. d'eau, et la solution obtenue est versée dans une fiole conique et refroidie à 15°; la glycyrrhizine est précipitée par addition de 3 cc. de SO^4H^2 à 1/30; au bout de deux heures, on place la fiole dans la glace, et le liquide surnageant est filtré après une demi-heure; la glycyrrhizine est lavée à quatre reprises avec de l'eau glacée; on la dissout dans l'alcool; on neutralise avec deux gouttes d'ammoniaque à 5 p. 100, et l'on évapore à siccité la solution; le résidu est formé de glycyrrhizine, qu'on pèse.

A. D.

Action de la formaldéhyde sur le bismuth et le cuivre en présence de lessive alcaline.

— M. F. HART-WAGNER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 47). — La formaldéhyde est sans action sur l'hydroxyde de bismuth à froid comme à chaud en l'absence d'alcalis; si l'on opère en présence de la soude caustique, il y a séparation de bismuth métallique, qui exige un excès de réactifs pour être complète. Si l'on opère sur le chlorure de bismuth, il n'y a pas davantage de réaction en l'absence d'alcali.

Il faut, pour avoir un commencement de précipitation après une ébullition prolongée, faire agir 9NaOH en présence de 2BiCl³. Pour avoir une précipitation complète, il faut un grand excès de formaldéhyde et de soude et opérer en solution assez concentrée; la chaleur favorise la réaction.

Le cuivre est précipité entièrement à l'état métallique lorsqu'on fait agir sur 1 CuSO⁴ d'abord 1 NaOH, puis 1 HCOH et 1 NaOH.

Le cuivre se comporte comme l'argent ou l'oxydure de cuivre ; si l'on a employé un grand excès de soude et de formaldéhyde, il y a un dégagement d'hydrogène. Le cuivre, précipité à l'état métallique finement divisé, agit comme catalyseur.

D'autres essais ont été faits avec l'hydrate de chloral et l'aldéhyde acétique.

L'aldéhyde acétique réduit les sels d'or en solution acide ; en solution alcaline, on peut l'utiliser pour le dosage quantitatif de l'or et de l'argent.

L'hydrate de chloral n'agit comme réducteur et d'une façon complète qu'en solution alcaline sur les sels d'or, d'argent et de cuivre ; la réduction des sels de bismuth est incomplète.

L'hydrate de chloral est préférable à l'aldéhyde acétique, car sa décomposition en acide formique augmente son pouvoir réducteur ; d'autre part, l'emploi de l'aldéhyde acétique en solution concentrée rend difficile les dosages quantitatifs.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Juris-classeur des fraudes et falsifications, par H. SAILLARD, substitut au Tribunal de la Seine et X. DE BORSSAT, avocat à la Cour d'appel de Paris. (Administration des *Juris-classeurs*, 48, rue Séguier, Paris). — La législation des fraudes et falsifications est particulièrement complexe. Tous ceux qui sont appelés à concourir à sa mise en œuvre ont depuis longtemps besoin d'un guide clair, méthodique, exact, automatiquement au courant des nouveaux textes publiés et de l'orientation de la jurisprudence, leur permettant de se reconnaître au milieu des difficultés inhérentes à une réglementation des plus compliquées. Tel est le but réalisé par l'ouvrage que nous signalons. Cet ouvrage, qui comprendra cinq volumes, forme actuellement trois volumes in-quarto. Il constitue un guide à la fois sûr et pratique, indispensable, selon nous, à tous ceux qui ont à appliquer la législation nouvelle. Sûr et pratique en effet, car les auteurs, par leur situation, sont bien à même d'exposer avec compétence cette législation des fraudes dont ils suivent l'application journalière dans les Parquets et Tribunaux. A ce point de vue, nous sommes heureux de trouver ici pour cette exposition, cette interprétation des textes, un magistrat du Parquet et un avocat qui, dans la pratique des affaires, représentent la répression et la défense.

Cette collaboration est une garantie de l'exactitude des explications et des appréciations, d'une sage mise au point de la matière. Le lecteur, dès qu'il ouvre le *Juris-classeur des fraudes*, a l'impression qu'il tient en mains un ouvrage de documentation composé avec une consciencieuse sagacité lui permettant d'arriver de suite aux solutions justes.

L'ouvrage de MM. Saillard et de Borsat est un instrument de travail

d'autant plus précieux qu'il est édité selon le procédé nouveau, dont le mécanisme est tout à fait ingénieux, des éditions des *Juris-classeurs*. Les fascicules de l'ouvrage sont mobiles, ce qui permet d'ajouter de nouveaux fascicules ou de remplacer les anciens.

D'autre part, toutes les modifications apportées à l'œuvre de 1905 et à la législation antérieure pourront intervenir sans que l'œuvre de MM. Saillard et de Borssat perde de sa valeur. Par l'adjonction et la substitution des fascicules, le *Juris-classeur des fraudes* suivra très exactement toutes les variations de la matière, tant en législation qu'en jurisprudence; et, par l'abonnement à la mise au courant et au Recueil mensuel de jurisprudence (broché), les détenteurs de cet ouvrage connaîtront sans retard les textes nouveaux et les applications nouvelles auxquels ils donneront naissance. L'apparition de ces volumes aura pour résultat la vulgarisation méthodique, exacte et perpétuellement à jour de toute cette législation des fraudes qu'on s'accorde à reconnaître comme une nécessité d'hygiène, comme une nécessité morale et comme une nécessité économique.

M. Roux, directeur de la répression des fraudes dit, dans la préface qu'il a consacrée à ce travail :

« Au lieu d'avoir, sur une table, un livre achevé, mais presque toujours incomplet au moment où il veut s'en servir, le lecteur se trouve en présence d'une collection, d'une coordination de documents faciles à consulter et qu'il complètera, qu'il modifiera lui-même au fur et à mesure des besoins.

« Un changement quelconque survient-il dans la loi, un règlement nouveau est-il publié, une décision de justice mérite-t-elle d'être retenue ? l'abonné au *Juris-classeur* reçoit aussitôt une ou plusieurs fiches qu'il n'a qu'à insérer à une place marquée d'avance dans la collection, en éliminant les feuillets devenus inutiles.

« Le seul défaut, s'il en est un, du système qu'on nous propose est d'exiger de ceux auxquels il s'adresse une qualité au moins, mais une qualité essentielle : l'ordre.

« C'est aux hommes d'ordre seuls que peut convenir le *Juris-classeur*.

« Mais faut-il voir là un obstacle à la réalisation d'un si intéressant projet ?

« L'objection des esprits chagrins, qui déclarent le monde des lecteurs en général trop absorbé par des occupations diverses pour pouvoir ajouter aux labeurs patients d'autrui le grain d'effort personnel qu'on leur demande, est-elle d'autre part une objection décisive ?

« N'y a-t-il pas, parmi les magistrats et les avocats, comme parmi les administrateurs, les hommes de science, les représentants éclairés des grands syndicats agricoles et commerciaux, tout un ensemble de personnes désireuses d'être constamment en possession des renseignements qui leur sont utiles pour exercer convenablement, consciencieusement, leur profession ?

« Or, pour tous ceux-là, à côté des ouvrages dans lesquels certains auteurs ont mis le meilleur de leurs réflexions, le *Juris-classeur* sera sans doute un auxiliaire des plus précieux. »

Les colles, par F. MARGIVAL, ingénieur-chimiste. 4 vol. de 139 pages. (Gauthiers-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris). Prix 2 fr. 50. — On trouvera dans cet ouvrage une étude des

procédés modernes pour la fabrication des osseïnes et gélatines, mais seulement après un exposé rationnel des phénomènes du collage, qui montre bien les propriétés caractéristiques des adhésifs et la façon méthodique de les employer.

Viennent ensuite une série de monographies, toutes bien distinctes les unes des autres, chacune consacrée à l'étude d'une famille de colles analogues : colles-gommes récoltées naturellement ou fabriquées avec des fécules ; colles à base de caséine ou d'albumine associées à divers ingrédients ; colles-vernis comme les solutions suffisamment concentrées de certaines résines, de caoutchouc, de celluloid ou d'autres dérivés de la cellulose ; colles minérales comme les mélanges de silicate sodique et d'amiante.

Chaque chapitre comporte de nombreuses indications bibliographiques permettant de compléter au besoin l'étude de chaque sujet ; on y donne de nombreuses recettes pour la préparation des mixtures collantes que chacun pourra ainsi préparer aisément.

Le problème des poudres au point de vue technique, économique et national, par A. BUISSON. 1 vol. de 243 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — L'ouvrage de M. Buisson a le mérite d'arriver à son heure. Ce n'est pas, du reste, son seul avantage. D'une lecture facile et dégagé de toute contingence, il met au point une question technique délicate, en même temps qu'il indique la marche à suivre pour éviter le retour des accidents que nous avons eu à déplorer.

A ce titre, il intéresse tout particulièrement les ingénieurs, les marins, les officiers ; le public y trouvera, en outre, une confiance particulièrement opportune dans la situation difficile que nous traversons.

The Year-book of Pharmacy. — Edinburgh 1912. J.-A. CHURCHILL, 7, Great Malborough Street. London. Prix : 12 tr. 50. — Cet ouvrage de 600 pages environ, qui paraît annuellement, est unique en son genre ; il relate toutes les découvertes ou les recherches qui sont du domaine de la pharmacie et qui ont été publiées pendant l'année 1912, tant dans les revues scientifiques anglaises que dans celles du monde entier.

Chaque découverte est résumée dans ses points essentiels, mais, si le lecteur désire avoir de plus amples détails, il lui est très facile de se reporter à l'article original, car toutes les données bibliographiques y sont indiquées au complet et avec la plus grande clarté.

Enfin l'ouvrage se termine sur le quarante-neuvième Congrès des Pharmaciens anglais, qui s'est tenu à Edimbourg en juillet 1912.

H. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Poids atomiques internationaux pour 1913.

Ag	Argent	107.88	N	Azote	14.01
Al	Aluminium	27.1	Na	Sodium	23.00
Ar	Argon	39.88	Nb	Niobium	93.5
As	Arsenic	74.96	Nd	Néodyme	144.3
Au	Or	197.2	Ne	Néon	20.2
B	Bore	11.0	Ni	Nickel	58.68
Ba	Baryum	137.37	Nl	Niton	222.4
Be	Beryllium	9.1	O	Oxygène	16.00
Bi	Bismuth	208.0	Os	Osmium	190.9
Br	Brome	79.92	P	Phosphore	31.04
C	Carbone	12.00	Pb	Plomb	207.10
Ca	Calcium	40.07	Pd	Palladium	106.7
Cd	Cadmium	112.40	Pr	Praséodyme	140.6
Ce	Cérium	140.25	Pt	Platine	195.2
Cl	Chlore	35.46	Ra	Radium	226.4
Co	Cobalt	58.97	Rb	Rubidium	85.45
Cr	Chrome	52.0	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Cæsium	132.81	Ru	Ruthénium	101.7
Cu	Cuivre	63.57	S	Soufre	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimoine	120.2
Er	Erbium	167.7	Sc	Scandium	44.1
Eu	Europium	152.0	Se	Sélénium	79.2
F	Fluor	19.0	Si	Silicium	28.3
Fe	Fer	55.84	Sm	Samarium	150.4
Ga	Gallium	69.9	Sn	Étain	119.0
Gd	Gadolinium	157.3	Sr	Strontium	87.63
Ge	Germanium	72.5	Ta	Tantale	181.5
H	Hydrogène	1.008	Tb	Terbium	159.2
He	Helium	3.99	Te	Tellure	127.5
Hg	Mercure	200.6	Th	Thorium	232.4
Ho	Holmium	163.5	Ti	Titane	48.1
In	Indium	114.8	Tl	Thallium	204.0
Ir	Iridium	193.1	Tu	Thulium	168.5
I	Iode	126.92	U	Uranium	238.5
K	Potassium	39.10	V	Vanadium	51.0
Kr	Krypton	82.92	W	Tungstène	184.0
La	Lanthane	139.0	X	Xénon	130.2
Li	Lithium	6.94	Y	Yttrium	89.0
Lu	Lutétium	174.0	Yb	Ytterbium	172.0
Mg	Magnésium	24.32	Zn	Zinc	65.37
Mn	Manganèse	54.93	Zr	Zirconium	90.6
Mo	Molybdène	96.0			

Analyse des rhums. — Circulaire du Ministre de l'Agriculture adressée aux directeurs des laboratoires agréés, à propos des rhums de vesou et des rhums de mélasse.

Paris, le 20 mars 1913.

Le Ministre de l'Agriculture

à MM. les directeurs des laboratoires agréés.

Les résultats obtenus par l'analyse d'un certain nombre d'échantillons de rhums d'origine et de pureté certaine tendent à prouver que les modifications apportées pendant les dernières années dans la fermentation et la distillation de ces spiritueux abaissent parfois notablement le coefficient de non-alcool et modifient les rapports existant entre les différents constituants.

Mon administration procède actuellement à une enquête ; des échantillons sont prélevés dès l'arrivée à Bordeaux et au Havre, et analysés au Laboratoire central.

En attendant qu'une conclusion précise puisse être tirée de constatations encore trop peu nombreuses aujourd'hui, je vous engage à ne point signaler comme additionnés d'alcool d'industrie les rhums ordinaires dont le coefficient non-alcool dépasse 300, et les rhums de vesou pour lesquels ce nombre est supérieur à 200, à moins que vous n'ayez des raisons particulières (chimiques ou organoleptiques) pour suspecter la loyauté de ces produits.

Le Ministre de l'Agriculture,

Pour le Ministre et par autorisation,

*Le Directeur des services sanitaires
et scientifiques et de la répression
des fraudes,*

E. Roux.

Décret rendant applicables à l'Algérie certaines dispositions relatives à la répression des fraudes. —

Un décret du 9 mai 1913, publié au *Journal Officiel* des 12, 13 et 14 mai 1913, a rendu applicables à l'Algérie les dispositions des articles 4 et 6 de la loi du 28 juillet 1912 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et sur le mouillage et le sucrage des vins.

Compte rendu du VIII^e Congrès international de chimie appliquée à Washington et à New-York, par M. L. BARTHÉLEMY. — Le VIII^e Congrès international de chimie appliquée s'est tenu à Washington et New-York du 4 au 13 septembre 1912.

Alors que le premier Congrès, qui s'est tenu à Bruxelles en 1894, n'avait réuni que 400 adhérents, celui de New York en réunissait 4.500, dont 2.335 effectivement présents, appartenant à 30 nations différentes. 206 français avaient adhéré au Congrès, sur lesquels 27 (dont 3 dames) s'étaient rendus en Amérique. Etant donné les circonstances, ce nombre est d'autant plus appréciable que, bien que le Congrès eût lieu dans un pays de langue anglaise, 25 anglais seulement étaient venus à New-York. Il est vrai que, par contre, 180 allemands d'Europe avaient passé la mer, sans compter les 200 germano-américains qui constituent la section new-yorkaise de la *Verein deutscher Chemie*.

Un point intéressant à noter, c'est que les communications n'étaient admises qu'après avoir été examinées par un Comité de réception, qui en refusa environ 20 p. 100, dont seulement une française. 750 communications avaient été ainsi acceptées, sur lesquelles 570 avaient pu être imprimées avant le Congrès et réunies en 24 volumes, soit 1 volume par section. Sur ce nombre, il y en avait 84 françaises, contre 46 anglaises et seulement 41 allemandes. On voit donc que, pour le nombre des communications, la France reprenait l'avantage.

C'est à Washington qu'eut lieu la séance inaugurale. Elle devait être ouverte par le président Taft en personne, mais il en fut empêché, au dernier moment, par une violente attaque de goutte. Il put néanmoins, dans le courant de l'après-midi, recevoir les membres du Congrès à la Maison blanche, où il les avait conviés à une garden-party.

Le président du Congrès était, cette fois, un véritable industriel, M. William Nichols, président de la Copper Nichols Works, Société qui possède, près de New-York, une usine raffinant électriquement la sixième partie du cuivre du monde entier. Au moment où le Congrès visita son usine, il y avait, dans les ateliers, pour 4 millions de dollars de cuivre en traitement. M. Nichols est, en outre, à la tête d'autres industries chimiques : sucreries, fabrique d'acide sulfurique par contact, etc. Il était donc tout désigné pour présider un Congrès de chimie appliquée.

Comme toutes les séances inaugurales, celle du VIII^e Congrès de chimie se passa surtout en discours ; après l'allocution du président Nichols, les représentants de chaque nation furent invités à répondre. Le porte-parole de la France, dans la séance d'ouverture comme dans toute la suite du Congrès, fut M. le professeur Lindet, de l'Institut agronomique de Paris, ancien président du II^e Congrès, qui, commetel, fait partie du Comité permanent des Congrès de chimie appliquée. Comme chef de la délégation française, M. Lindet a dû prendre la parole une vingtaine de fois à l'occasion du Congrès, et, toujours, il a su rester dans la note juste et trouver les paroles qu'il fallait au moment précis où elles devaient être prononcées ; je suis certain que les congressistes français me sauront gré de le constater ici et de l'en remercier.

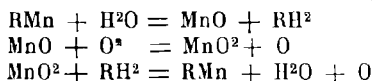
Conférences générales. — C'est à notre compatriote, M. Gabriel Bertrand, professeur de chimie biologique à la Sorbonne et à l'Institut Pasteur, qu'échut le double honneur d'ouvrir la série des conférences et de représenter la science française. Le sujet choisi par lui était : *Action catalytique des infiniment petits chimiques, et leur rôle en agriculture.*

Malgré son objet spécial, je crois nécessaire de résumer cette conférence, en raison du grand intérêt que présentent les faits découverts par le professeur Bertrand.

La composition des plantes est beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait cru pendant longtemps. En dehors du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, bases de tous les produits organisés, on savait que les plantes contiennent aussi de petites quantités d'autres substances : phosphore, arsenic, potassium, sodium, fer, soit en tout une dizaine de corps simples. Or, en réalité, les récents progrès de la chimie analytique ont montré que les plantes contiennent cou-

ramment 30 corps au moins sur les 80 actuellement connus. Parmi ces corps constitutifs, quelques-uns se rencontrent en proportion extrêmement minime, inférieure dans certains cas à 1/400000 du poids de la plante vivante. Il était donc du plus haut intérêt de savoir si ces infiniment petits chimiques se trouvent là par hasard, ou s'ils jouent un rôle utile, indispensable à la vie de la plante. C'est ce point qu'a élucidé M. G. Bertrand, notamment pour le manganèse.

Les plantes contiennent un principe, nommé *laccase*, parce qu'il a été extrait d'abord de l'arbre à laque, corps qui a la propriété de fixer l'oxygène atmosphérique. Cet élément, qui est nécessaire à la vie des plantes, est dû à la combinaison d'une quantité minime de manganèse avec une substance organique jouant le rôle d'un acide faible. Le manganèse est donc un élément physiologique de la plante ; en conséquence, il doit être introduit dans le sol, avec l'engrais, partout où il manque. Il n'est toutefois, pas nécessaire d'en introduire beaucoup, car la combinaison manganésifère est sans cesse régénérée, conformément au cycle des réactions suivantes, dans lequel R représente les éléments unis au manganèse :



Après les essais de laboratoire, des expériences de culture ont été faites en grand, notamment dans les propriétés du prince de Monaco. et elles ont montré que l'addition aux engrais ordinaires de quelques kilogrammes par hectare d'un sel de manganèse peut accroître les récoltes dans une proportion considérable, qui atteint jusqu'à 40 p. 100 pour le maïs

En généralisant cette méthode, on a montré que quelques autres corps chimiques, dont les plantes contiennent des proportions infimes, comme le bore, peuvent fournir une nouvelle série d'*engrais catalytiques*, et que ceux-ci sont susceptibles, pour une dépense minime, de modifier la fertilité des sols et d'accroître, par suite, la richesse des nations. Il suffit, pour cela, de trouver l'engrais catalytique qui s'adapte à la culture qu'on entreprend.

Si les idées de M. Bertrand se généralisent dans la pratique, elles ouvrent, pour la culture, des horizons nouveaux devant lesquels on ne peut rester indifférent.

Dans l'allocution de remerciements adressée au conférencier par le grand chimiste anglais, sir W. Ramsay, celui-ci, dans la langue humoristique qui lui est familière, constata que, si Liebig, par ses travaux, avait trouvé la viande, M. G. Bertrand avait trouvé la sauce piquante pour l'assaisonner. C'était drôle et vrai.

La seconde conférence, celle en langue allemande, fut faite par M. Carl Duisberg, d'Elberfeld, sur les *Dernières conquêtes de la chimie industrielle*. En développant ce sujet, il est incontestable que M. Duisberg avait surtout pour but de faire l'apologie de la chimie allemande, dont l'essor est d'ailleurs remarquable.

Il rappela d'abord la lutte entre le procédé de contact et les vieux procédés des chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique ; celle entre le procédé Solvay et le procédé Leblanc pour la fabrication de la soude ; la production synthétique de l'acide nitrique

et des nitrates par oxydation de l'azote de l'air ; la fabrication de l'ammoniaque soit par l'intermédiaire de la cyanamide, soit par combinaison directe de l'air avec l'hydrogène ; le remplacement de l'indigo naturel par l'indigo de synthèse, ainsi que les cas innombrables de synthèse des couleurs, des parfums et des produits pharmaceutiques.

Il rappela alors que la *Badische anilin und soda Fabrik* avait entrepris de préparer l'hydrogène au moyen du gaz à l'eau en utilisant l'oxyde de carbone restant comme source de chaleur, et de fabriquer l'ammoniaque synthétique en combinant l'hydrogène préparé d'après le procédé ci-dessus avec l'azote obtenu par distillation de l'air liquide.

Il parla également des grands progrès accomplis dans le matériel du chimiste par suite de la fabrication de récipients en quartz ou en aciers spéciaux. En ce qui concerne ces derniers, il rappela qu'en introduisant des proportions convenables de chrome, de tungstène, de molybdène et d'aluminium dans l'acier, et en soumettant celui-ci à des traitements thermiques appropriés, on obtient des produits pouvant supporter, pendant 36 jours, l'action des acides sulfurique et nitrique dilués. Un alliage contenant 60 p. 100 de chrome et 35 p. 100 de fer avec 2 à 3 p. 100 de molybdène résiste même à l'eau régale bouillante.

Il rappela aussi que la fabrication du sulfate d'ammoniaque entre actuellement dans une nouvelle phase, grâce au procédé qui consiste à fabriquer l'acide sulfurique et l'ammoniaque, tous deux en partant des gaz produits par la distillation de la houille, le cyanogène étant absorbé et le sulfite d'ammoniaque produit transformé ultérieurement en sulfate par oxydation au contact de l'air.

Enfin, abordant la question du caoutchouc artificiel, il montra triomphalement deux pneus d'automobile ayant franchi des milliers de kilomètres et complètement formés de caoutchouc synthétique obtenu par lui.

On a été longtemps sans savoir quelle était la nature chimique du caoutchouc, et, malgré son grand désir de tout rapporter à la science allemande, M. Duisberg ne put faire autrement que de rappeler que c'est le français Bouchardat qui, le premier, émit l'opinion que le caoutchouc pouvait bien être un polymère de l'isoprène, hydrocarbure qu'on rencontre généralement dans le caoutchouc, mais qu'on retire également des débris de végétaux et notamment de la pulpe de pomme de terre. Après des essais infructueux faits en Angleterre, l'Allemand Fritz Hoffmann parvint, en 1909, à fabriquer du caoutchouc artificiel en polymérisant d'autres hydrocarbures de la même série, tels que le butadiène. On prétend même que, dans ces derniers temps, on a pu obtenir de véritables caoutchoucs, différents de ceux que produit la nature, mais offrant toutes les qualités des caoutchoucs naturels, avec des hydrocarbures d'autres séries traités par l'iode. La science fait donc mieux que la nature. Il est toutefois certain que les pneus triomphalement transportés en Amérique par le professeur Duisberg ont coûté beaucoup plus cher que ceux, pourtant forts chers, qui sont vendus par la maison Michelin. Le Dr Duisberg avoue d'ailleurs que, si les difficultés surmontées pour obtenir le caoutchouc synthétique ont été très grandes, celles qui restent à vaincre pour obtenir un produit équival-

valent au prix comme qualité, mais ne coûtent pas plus de 2 marks par kilogramme, sont encore plus grandes. Il est toutefois maintenant hors de doute que la science les résoudra dans un délai relativement rapproché.

La conférence en langue anglaise, faite par M. William H. Perkin, avait pour sujet : *L'ignifugation des cotons*.

Quant à la conférence en langue italienne faite par le professeur Ciamician, de Bologne, et intitulée : *La photochimie de l'avenir*, c'était de la haute philosophie chimique.

Après avoir rappelé que la civilisation moderne n'emploie en grand l'énergie solaire que sous la forme fossile de la houille, M. Ciamician fait remarquer que la quantité totale de ladite énergie reçue par la terre est énorme. En effet, si l'on admet que la constante solaire est de 3 calories par minute et par centimètre carré, une superficie de 10.000 kilomètres carrés reçoit en un an — le jour n'étant compté que de 6 heures — une quantité de chaleur correspondant à environ 3.000 millions de tonnes de charbon, alors qu'en Europe et en Amérique on n'en consomme annuellement qu'environ 1 400 millions de tonnes. Le désert du Sahara reçoit journellement, sur ses 6 millions de kilomètres carrés, une énergie solaire correspondant à 6.000 millions de tonnes de houille. Cette énorme source d'énergie, absorbée par la terre, n'est mise en valeur que par l'utilisation des chutes d'eau et par les plantes. D'après Engler, l'énergie due aux chutes d'eau représente 70.000 millions de tonnes de houille, alors que les végétaux produits par la terre s'élèvent annuellement à 32.000 millions de tonnes et donnent environ la chaleur de 18.000 millions de tonnes de houille. Le conférencier estime donc qu'il serait possible d'augmenter la production des matières organiques qui, employées d'une façon rationnelle, pourraient produire de grandes sources d'énergie. En concentrant l'acide carbonique par l'emploi de catalyseurs et en employant des engrais minéraux appropriés, on augmenterait la production des matières organiques. La récolte sèche serait transformée en gaz, qu'on emploierait dans des moteurs, et les cendres serviraient comme engrais. On arriverait ainsi à un cycle d'opérations qui récupérerait probablement plus d'énergie solaire que les grands miroirs essayés au Pérou et en Egypte.

Un côté intéressant du problème, c'est que toute l'industrie nouvelle serait basée sur l'agriculture, comme le sont actuellement les industries textiles, celles des amidons, des alcools, des corps gras, de la sucrerie, etc. Les plantes sont, en effet, les maîtres incomparables de la synthèse photochimique des éléments qui, à l'aide de la chaleur solaire, partent de l'acide carbonique. Les produits secondaires, tels que les alcaloïdes, glucosides, caoutchoucs, etc., sont produits facilement de cette façon.

Actuellement, l'industrie chimique lutte avec la nature, et, jusqu'à présent, les produits provenant des goudrons ont généralement triomphé de ceux produits par le soleil ; mais cette victoire peut n'être qu'éphémère. Certaines industries, comme celles des huiles, des parfums, des alcaloïdes, se sont considérablement développées depuis quelques années, et l'on est arrivé à faire produire des glucosides par des plantes qui ne les produisaient pas habituellement. C'est ainsi

que, par certains procédés, le mais a produit de la salicine : on a pu augmenter ou diminuer à volonté la proportion de nicotine dans le tabac. On peut espérer qu'avec des méthodes appropriées, on pourra modifier la production des matières utiles que peuvent fournir les plantes. Le problème de l'avenir consiste donc à employer la terre aussi bien pour produire les matières techniques que les aliments ; il suffit, pour cela, de retenir l'énergie solaire par des réactions photochimiques appropriées. Les plantes renversent le problème de la combustion ; elles transforment l'acide carbonique de l'air en amidon et dégagent de l'oxygène. M. Daniel Berthelot a, d'ailleurs, reproduit ce phénomène à l'aide des rayons ultra-violet.

Le problème sera résolu quand on récupérera toute l'énergie ; les plantes sont la preuve que cela est possible. En utilisant des catalyseurs appropriés, il doit être possible de transformer les mélanges d'eau et d'acide carbonique en oxygène et en méthane et de produire d'autres procédés énergétiques. Les synthèses de l'ozone, de l'ammoniac, peuvent devenir des procédés photochimiques.

Le conférencier termine par cet aperçu sur l'avenir :

« L'énergie solaire n'est pas également répartie sur la terre. Si
« l'on arrive à récupérer cette énergie, ce sont les pays les plus favo-
« risés, c'est-à-dire les tropiques, qui en bénéficieront. Ils seront ainsi
« conquis par la civilisation, qui, de ce fait, reviendra à son point de
« départ. Déjà, actuellement, les grandes nations tendent à conquérir
« les pays du soleil comme si, inconsciemment, elles prévoient l'ave-
« nir. Là où la végétation est abondante, on laissera la photochimie agir
« par les plantes et, par des cultures rationnelles, on utilisera le
« rayonnement solaire pour les besoins pratiques. Dans les pays
« désertiques ne se prêtant pas à la culture, la photochimie transfor-
« mera l'énergie solaire par des moyens artificiels. Sur les terres ari-
« des, il se créera des colonies sans fumées ; il poussera des forêts
« de tuyaux de verre et des édifices tout en verre s'élèveront partout,
« dans lesquels les procédés photochimiques seront mis en œuvre
« qui, jusqu'à présent, étaient le secret bien gardé des plantes. Et si
« une fois, dans un temps éloigné, la réserve de houille est tarie, la
« civilisation n'en sera pas arrêtée, car la vie et la civilisation dure-
« ront aussi longtemps que l'aura le soleil. Si, à notre civilisation ner-
« veuse et noire, basée sur le charbon, succède une civilisation plus
« tranquille, basée sur l'énergie solaire, il ne se produira pas pour
« cela un anéantissement du progrès et de la béatitude humaine ».

Les vœux d'avenir de M. Ciamician contiennent évidemment une forte dose de rêve, mais, après tout ce qu'on a vu depuis 50 ans, ce rêve pourrait bien un jour devenir la réalité.

Séances de sections réunies — De fort intéressantes communications ont été faites devant les sections réunies. C'est ainsi que M. Samuel Eyde, de Christiania, fut appelé à traiter la question de *L'oxydation de l'azote atmosphérique*, et que M. Bernthsen, de Ludwigshafen-am-Rhein, traita de *L'ammoniacque synthétique*, deux sujets jumeaux, puisqu'ils ont tous deux pour point de départ l'utilisation de l'azote de l'air. Seulement, alors qu'en Norvège, où les chutes d'eau abondent, on peut oxyder économiquement l'azote au moyen de l'arc électrique pour produire du nitrate de chaux, l'absence de force motrice à bon marché oblige l'Allemagne à tirer différemment

parti de l'azote atmosphérique et à employer la catalysation, d'où les deux solutions différentes adoptées par chacun de ces pays.

Tout le monde connaît maintenant le principe du procédé d'oxydation de l'azote par l'arc électrique soumis à l'action d'un champ magnétique, car le four Birkeland-Eyde a déjà été l'objet de maintes descriptions, ainsi que l'ensemble des appareils. On sait donc que les gaz nitreux formés sous l'action des flammes électriques, après avoir servi à chauffer des chaudières, sont refroidis dans des tubes d'aluminium entourés d'eau, puis oxydés au contact de l'air dans des réservoirs spéciaux et finalement envoyés dans les tours d'absorption. On fabrique ainsi du nitrate de chaux, qui tend à remplacer avec avantage les nitrates du Chili dans leurs emplois agricoles. On fabrique aussi du nitrate de soude et du nitrate d'ammoniaque.

On utilise actuellement une force de 60.000 chevaux à Notodden, provenant de deux chutes d'eau, et l'on projette d'en utiliser 250.000. (A suivre.)

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

A VENDRE à l'état neuf : 1^o appareil Soxhlet (six extracteurs, support, bain-marie et brûleur); 2^o appareil Aubin avec serpentín étain et support fer; 3^o colorimètre perfectionné Salleron; 4^o centrifuge Rex avec plateau et huit butyromètres de précision; 5^o centrifuge petit modèle; 6^o étuve Gay-Lussac cuivre brasé; 7^o fourneau à incinérations pour mouffes en large avec brûleur à gaz; 8^o fourneau à coupellation; 9^o balance de précision Collot; 10^o microscope pour recherches bactériologiques (appareil Abbe, diaphragme iris, platine mobile, objectif à immersion, grossissement de 2000 fois); 11^o dessiccateurs. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

NICE Laboratoire de chimie à louer; installation luxueuse, intérieure, moderne, complète, en plein centre, avec logement, conviendrait surtout pour analyses médicales. 1800 francs par an. — S'adresser *Agence Universelle*, 11, rue Alberti, Nice.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparation du wolfram d'avec le thorium, le lanthane, le cérium, l'erbium, le didymium, et la silice,

Par MM. M. WUNDER et A. SCHAPIRA (1).

Dans une note précédente (2), nous avons étudié l'action des terres rares sur les carbonates alcalins. Nous donnons ici la suite de nos expériences :

Séparation de WO_3 et ThO_2 . — On a chauffé les deux oxydes jusqu'à poids constant, puis on a mélangé avec environ 5 gr. de Na_2CO_3 ; on a fait fondre pendant une heure au chalumeau ; on a repris par l'eau ; on a fait bouillir pendant 20 minutes, en ajoutant du Na_2CO_3 ; on a filtré, puis on a incinéré le précipité.

Le filtratum a servi pour la précipitation de WO_3 par le nitrate mercurieux en solution faiblement nitrique, après neutralisation par AzH_3 .

pesé WO_3 0gr.2390	trouvé 0gr.2384
pesé ThO_2 0gr.1124	trouvé 0gr.1119

L'oxyde de thorium resté sur le filtre avant la calcination a été soumis à l'action de HCl chaud à 5p.100 ; il est complètement insoluble.

Séparation de WO_3 et La_2O_3 . — La manière de procéder dans cette séparation est exactement la même que la précédente :

pesé WO_3 0gr.2108	trouvé 0gr.2101
pesé La_2O_3 0gr.0954	trouvé 0gr.0946

L'oxyde de lanthane resté sur le filtre, traité à chaud par HCl chaud à 5p.100, y est complètement soluble.

Séparation de WO_3 et Ce_2O_3 . — Les deux oxydes, mélangés et calcinés, fondent en donnant une masse volatile ; il se forme du tungstate de cérium ; pour pouvoir effectuer la séparation, on a calciné jusqu'à poids constant et séparément chaque oxyde, puis on a mélangé dans le creuset avec Na_2CO_3 .

La méthode suivie est la même que dans la séparation précé-

(1) Travail effectué sous la direction de M. le Professeur Dr L. Duparc à l'École de chimie analytique de Genève.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 323.

dente. L'oxyde retrouvé, est tout à fait insoluble dans HCl à 5p.100.

pesé WO^3	0gr.2272	trouvé 0gr.2265
pesé Ce^2O^3	0gr.1364	trouvé 0gr.1353

Séparation de WO^3 et ErO . — Nous avons suivi la même méthode, mais en tenant compte de l'action du carbonate de sodium en fusion sur cet oxyde; nous avons filtré à froid; dans ces conditions, l'oxyde d'erbium reste presque entièrement sur le filtre. HCl à 5p.100 le dissout entièrement à chaud; on le reprécipite par l'ammoniaque.

Premier essai :

pesé WO^3	0gr.2352	trouvé 0gr.2342
pesé ErO	0gr.1176	trouvé 0gr.1158

Deuxième essai :

pesé WO^3	0gr.2248	trouvé 0gr.2242
pesé ErO	0gr.1816	trouvé 0gr.1797

Séparation de WO^2 et Di^2O^3 . — Les deux oxydes, mélangés et calcinés, fondent en donnant du tungstate de didymium volatil. Pour effectuer la séparation, il faut les calciner séparément jusqu'à poids constant et ensuite les mélanger.

La méthode est la même, mais la filtration doit se faire à froid comme pour l'oxyde d'erbium. HCl à 5p.100 chaud le dissout intégralement, et on le précipite par l'ammoniaque.

pesé WO^3	0gr.2282	trouvé 0gr.2274
pesé Di^2O^3	0gr.1292	trouvé 0gr.1296

Dans notre première note, nous avons indiqué la méthode de précipitation de $Al(OH)^3$ d'une solution d'aluminate par un excès d' AzH^4AzO^3 . Nous avons procédé de même pour une solution de silicate de sodium, obtenu par fusion de SiO^2 dans un excès de Na^2CO^3 et reprise par l'eau.

A la solution limpide on ajoute un grand excès d' AzH^4AzO^3 , et l'on fait bouillir jusqu'à départ du CO^2 et de l'ammoniaque. On obtient l'hydrate de Si, blanc, qu'on calcine et qu'on pèse.

pesé SiO^2	0gr.4482	trouvé 0gr.4486
--------------	----------	-----------------

La précipitation est donc quantitative.

Nous avons essayé d'appliquer ce dosage à la séparation de la silice d'avec le wolfram, mais les résultats ont été négatifs. On a obtenu, en présence du wolframate de sodium, un précipité beaucoup trop faible de silice, et, en voulant précipiter le wol-

fram par le nitrate mercureux, celui-ci est resté en solution. Il s'est formé très probablement un silicowolframate de sodium, qui ne se décompose pas par l'action d' AzH^4AzO^3 (précipitation incomplète de la silice) et, en outre, en présence d'un très grand excès de nitrate d'ammonium, le wolframate de mercure ne se forme pas, ou il est soluble; en tous cas, on n'obtient pas de précipité. Nous avons cependant continué nos expériences de la manière suivante :

On a fondu un mélange de SiO^2 et WO^3 dans les proportions ci-dessous, avec 6 gr. de Na^2CO^3 ; en reprenant par l'eau, on a obtenu une solution limpide. A cette solution on a ajouté environ 80 gr. d' AzH^4AzO^3 ; on a fait bouillir; on a chassé l'ammoniaque, filtré, lavé et calciné. Dans le filtratum, on a ajouté du nitrate mercureux pour précipiter le wolfram; on a obtenu un précipité gris-noir, qui s'est volatilisé totalement par calcination :

Expérience I.

pesé WO^3 0gr.4513	trouvé 0gr.0000
pesé SiO^2 0gr.2164	trouvé 0gr.0930

Expérience II.

pesé WO^3 0gr.4124	trouvé 0gr.0000
pesé SiO^2 0gr.2006	trouvé 0gr.1620

Expérience III.

La solution provenant de la fusion a été acidulée faiblement par AzO^3H ; on a chassé CO^2 , et l'on a ajouté directement $HgAzO^3$, qui a précipité le wolfram à l'état de wolframate de mercure. Le liquide filtré a été évaporé à siccité; le résidu a été séché à 110^0 , repris par l'acide, filtré, séché, calciné et pesé comme SiO^2 .

pesé SiO^2 0g.0344	trouvé 0gr.0358
pesé WO^3 0gr.4224	trouvé 0gr.4217

Comme, d'autre part, nous avons séparé le wolfram d'avec l'aluminium en précipitant ce dernier par le nitrate d'ammonium, nous avons été amenés naturellement à voir si, en réalité, on ne pourrait pas éliminer également l'aluminium et la silice par le nitrate d'ammonium.

Dans ce but, nous avons fait fondre une certaine quantité de WO^3 avec Na^2CO^3 ; nous avons repris par l'eau et ajouté environ 60 gr. d' AzH^4AzO^3 . Le wolfram n'a pas précipité par $HgAzO^3$, mais, par contre, dans un second essai, effectué dans les mêmes conditions, on a ajouté une quantité d' AzH^4AzO^3 double

de celle nécessaire pour transformer le Na^2CO^3 en NaAzO^3 ; le wolfram a été précipité quantitativement par le nitrate mercurieux.

On voit donc que c'est l'excès de nitrate d'ammonium qui empêche la précipitation et qui maintient le tungstate mercurieux en solution.

D'autre part, on peut voir, en comparant les résultats ci-dessus, que la silice, en présence du wolfram, ne précipite pas quantitativement par le nitrate d'ammonium.

Donc, si l'on veut faire la séparation du wolfram d'avec l'aluminium et la silice et doser quantitativement ces trois substances, on procédera de la manière suivante :

On ajoutera au liquide qui tient ces substances en solution un excès de nitrate d'ammonium, nécessaire pour précipiter l'aluminium. La silice sera précipitée en partie avec ce dernier. On calcinera et l'on traitera par l'acide fluorhydrique, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique ; après calcination, on obtiendra l'aluminium et, par différence, la silice.

Dans le filtratum, on précipitera le tungstène par le nitrate mercurieux, comme tungstate mercurieux. On traitera aussi celui-ci par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique ; après calcination, on aura, par différence, une nouvelle quantité de silice.

Finalement le filtratum sera évaporé à siccité, séché à 110° , repris par l'eau et l'acide nitrique ; on filtrera ; on lavera le précipité ; on séchera et l'on calcinera. De cette façon, on aura le restant de la silice.

Identification des carbures benzéniques,

Par M. H. ROSSET.

Les carbures benzéniques, tels que le xylène, le toluène et le benzène, donnent le mélange double avec certains liquides, entre autres l'alcool à un titre voisin de 90° . Si l'on détermine les températures de miscibilité correspondantes en prenant, pour ces différents produits, la même proportion de mélange d'alcool à titre déterminé et d'hydrocarbure, on trouve de notables différences entre les courbes respectives, et ces différences, pour certains de ces produits, sont telles que, pour obtenir une température de miscibilité pratiquement réalisable, il faut changer les proportions du mélange.

Si, par exemple, à 5 cc. d'un alcool à titre défini (par la densité

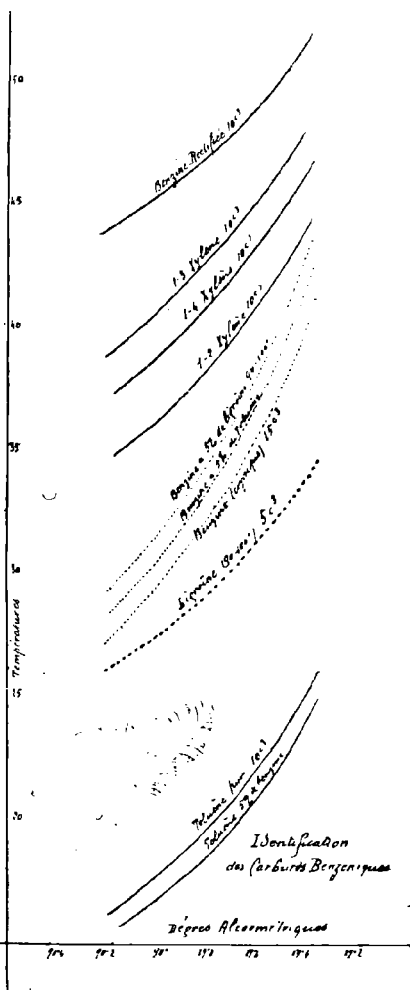
à 15° et correspondance en degré alcool) compris entre 90°5 et 89°2, on ajoute 5 cc. de produit hydrocarbonuré, et si l'on détermine les températures de miscibilité par la méthode décrite antérieurement (1), les produits tels que la ligroïne, l'essence de pétrole donneront seuls des températures réalisables, c'est-à-dire comprises entre 0° et 50°. Le toluène, le xylène, la benzine rectifiée (?) du commerce, la benzine pour cryoscopie ne donneront le phénomène de miscibilité que si l'on change les proportions du mélange et si l'on prend : 1° pour le toluène, le xylène, la benzine rectifiée commerciale, 5 cc. d'alcool et 10 cc. d'hydrocarbure, et 2° pour la benzine pour cryoscopie, 5 cc. d'alcool et 15 cc. d'hydrocarbure.

Les produits purs et les produits adultérés à 5 p.100 donnent aussi des courbes différant sensiblement.

Les courbes ci-contre, obtenues en expérimentant sur des produits

absolument secs, ne sont que des résultats de début et seront suivis d'une étude plus approfondie. J'ai pensé qu'elles pourraient être assez intéressantes pour différencier les benzines réelles de leurs produits similaires, ou tout au moins pour vérifier la qualité de livraisons successives.

A mon grand regret, des circonstances spéciales ne m'ont pas



(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 49.

permis d'opérer sur des produits garantis chimiquement purs et livrés à haut prix; j'ai dû me contenter de produits dénommés purs et rectifiés plusieurs fois avec les meilleurs appareils à fractionnement de laboratoire, ou purifiés par cristallisations successives.

Méthode pratique de dosage des nitrites dans les eaux potables,

Par M. Maurice LOMBARD (1).

Indépendamment des différentes méthodes de dosage des nitrites basées sur la mise en liberté d'iode, toute une série de méthodes, purement colorimétriques, reposent sur la formation de colorants azoïques. Leur merveilleuse sensibilité les rend précieuses pour la recherche qualitative des nitrites, et cela, particulièrement dans les eaux potables, où ces composés ne sont souvent qu'en si faible quantité que ces doses seraient, pour d'autres corps, des traces indosables et, le plus souvent même, fort difficiles à déceler.

Presque chaque terme de la longue série des colorants azoïques peut servir de réactif des nitrites. Il y a cependant entre eux des différences de sensibilité très grandes: Dans la pratique, on s'en est tenu à quelques réactions seulement, et presque exclusivement aux deux réactions indiquées par Griess, peu de temps après sa découverte des composés azoïques: Il a indiqué d'abord la réaction obtenue avec la métaphénylène-diamine, puis celle de l'acide para-sulfanilique en présence de la naphtylamine. Cette dernière surtout est particulièrement sensible. Elle permet de déceler facilement le millième de milligramme de nitrite par litre. Avec quelques précautions, sa sensibilité est même encore beaucoup plus grande. On lui a même reproché sa trop grande sensibilité, qui fait trouver des nitrites dans presque toutes les eaux. Elle n'en indique pourtant pas lorsqu'il n'y en a pas, sauf peut-être en présence de quelques composés qui n'existent pas normalement dans les eaux, comme les hypochlorites, et dont on peut connaître la présence avant l'analyse. La plupart des autres réactions analogues ont le tort de se servir de corps qu'ils est souvent difficile de se procurer.

Ces réactions ont été employées pour doser les nitrites dans les eaux, en comparant les teintes obtenues avec celles que donnent des quantités connues de nitrite. Leur emploi ne s'est pas géné-

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

ralisé pour plusieurs raisons. D'abord il n'est pas possible de conserver les solutions types dont la teinte s'altère très rapidement, même en quelques heures. Si l'on doit, à chaque opération, préparer une échelle de teintes, la méthode devient longue et ennuyeuse. L'emploi des colorimètres n'évite pas quelques préparations de ce genre à chaque dosage, car il est bien évident qu'il faut avoir une teinte voisine de celle à comparer; sans cela, on n'a plus de renseignements exacts. Cette façon d'opérer n'est même pas très rigoureuse à notre avis, car il n'est pas démontré — c'est même le contraire qui serait vrai — qu'en diluant à 1/10 la solution obtenue avec une dose de nitrite de 10 milligr. par litre, on aura la même teinte que celle qu'on aurait obtenue en faisant la réaction sur une eau qui aurait contenu 1 milligr. de nitrite. Et puis le colorimètre est un instrument qui n'est pas tellement indispensable qu'on doive le rencontrer chez tous les chimistes.

Une autre raison a fait que les méthodes colorimétriques sont peu appliquées aux dosages : c'est qu'indépendamment de ce que bon nombre de chimistes n'aiment pas les méthodes colorimétriques en général, celles-ci sont souvent assez mal employées. Pour avoir des résultats identiques, il faut faire les essais dans des conditions assez semblables, surtout en ce qui concerne les quantités de réactif ajouté, l'acidité du milieu et aussi la température, sans que cependant ces conditions soient très rigoureuses. Il suffit d'en être prévenu.

Partant de là, nous avons pensé qu'il serait possible d'améliorer beaucoup cette méthode de dosage des nitrites en serrant de plus près les conditions de la réaction, et nous avons cherché, parmi les nombreuses réactions azoïques, celle qui donnerait naissance à une couleur très stable. Nous avons dû y renoncer après en avoir essayé un certain nombre. Nous avons alors songé à tourner la difficulté en recherchant une couleur stable qui aurait même nuance qu'une couleur azoïque pratiquement possible.

Nous pensons y être arrivé à l'aide de l'acide para-sulfanilique et du phénol. La tropéoline, qui est ainsi formée, donne des solutions qui ont même nuance que des solutions de bichromate de potasse convenablement choisies. La solution de bichromate de potasse n'ayant pas les mêmes inconvénients que les solutions de tropéoline, on prépare, une fois pour toutes, une gamme de teintes à laquelle on comparera les teintes obtenues dans les différents dosages de nitrites qu'on aura à pratiquer.

A la suite de nombreux essais, voici quelle est, selon nous, la meilleure façon d'opérer.

On se sert du réactif suivant : on dissout à chaud, dans 100 cc. de solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque pur, 1 gr. d'acide sulfanilique; on ajoute 1 gr.5 de phénol, puis 100 cc. d'HCl, sensiblement double normal. On utilise ce réactif de la façon suivante : à 50 cc. de la solution de nitrite à doser on ajoute 1 cc. de réactif; on laisse réagir pendant 1/4 d'heure au minimum, puis on ajoute un excès d'ammoniaque (1 cc. suffit largement). Le réactif et l'ammoniaque n'ont pas besoin d'être mesurés à la goutte près, mais, cependant, il est nécessaire de les verser, sinon avec une pipette, du moins avec un tube de verre portant un trait correspondant à peu près aux volumes indiqués.

C'est en opérant de cette manière qu'on prépare la gamme des teintes avec laquelle on aura à faire les comparaisons. Il sera nécessaire d'avoir un nombre suffisant de tubes de même diamètre et d'une contenance totale de 55 à 60 cc. Au laboratoire municipal, nous nous servons de tubes bouchés à l'éméri et gradués à 50 cc., qui sont commodes, mais nullement indispensables. Des tubes à essais qu'on aura gradués soi-même auront cet avantage d'être mieux assortis entre eux, car il sera peu onéreux de choisir, dans un grand nombre, ceux qui seront bien semblables comme diamètre et comme teinte, et de les réserver pour cet usage (1).

La sensibilité de cette méthode permet de doser exactement, à 1/10 de milligr. près, des quantités de nitrite de soude allant de 0 milligr.1 à 1 milligr. par litre, et à 1/2 milligr. près, des quantités allant de 1 à 5 milligr. par litre. On aura à préparer 10 tubes contenant de l'eau additionnée de nitrite de soude en quantités croissantes : 0 mgr.1, 0 mgr.2, etc. jusqu'à 1 milligr., puis 9 tubes contenant de l'eau à 1 mgr.25, 1 mgr.50, 1 mgr.75, 2 milligr., 2 mgr.5, 3 milligr., 3 mgr.5, 4 milligr., 5 milligr. par litre. Pour des quantités plus grandes, les teintes sont trop foncées et les variations sont difficiles à apprécier. Pour les derniers termes, si l'on veut avoir une plus grande précision, il convient de diluer l'eau pour avoir une teneur en nitrite de soude comprise entre 0 mgr.1 et 1 milligr. par litre.

Pour préparer ces différents tubes, il est commode d'avoir une solution de nitrite de soude à 5 milligr. par litre. On la dis-

(1) Il est évident que, si l'on n'a pas de tubes à essais aussi grands, on arriverait à des résultats tout aussi acceptables en opérant sur 25 cc. par exemple. La gamme et les essais seraient faits dans ces mêmes conditions.

tribue à l'aide d'une burette de Mohr en versant 1, 2, 3... 35, 40, 50 cc. par tube et amenant le volume à 50 cc. avec de l'eau exempte de nitrite.

On fait la réaction dans les conditions indiquées plus haut, et il ne reste plus qu'à préparer, dans une autre série de tubes, une échelle de teintes équivalentes avec du bichromate de potasse, qu'on aura soin d'aciduler légèrement. Cette série de tubes constituera l'échelle définitive qu'on conservera.

Ces préparatifs une fois terminés, un dosage de nitrite dans une eau est rapidement fait, particulièrement lorsqu'on opère en série, et, sauf le cas de dilution, on aura sans calcul le résultat exprimé en nitrite de soude par litre, ou en tel autre corps que l'on préférera; un tableau donnant la conversion est facile à faire.

Ce réactif convient pour la plus grande majorité des eaux qu'on peut qualifier de potables. Il faut que l'eau, sans être parfaitement limpide, soit tout au plus légèrement louche. Le réactif est de bonne conservation; cependant, si l'on n'a que rarement des analyses d'eau à faire, je conseillerai plutôt de ne pas ajouter HCl à la solution des autres corps; on remplace les 100 cc. de solution acide par de l'eau, et l'on verse, dans 50 cc. d'eau, 1 cc. de nouveau réactif non acide et 1 cc. d'acide chlorhydrique approximativement normal.

Le chlorhydrate d'ammoniaque ajouté au réactif n'exerce aucune action sur la diazotation; il est uniquement destiné à empêcher le liquide de se troubler lorsqu'on ajoute l'ammoniaque nécessaire pour la copulation du phénol avec le diazo de l'acide sulfanilique. Pour la plupart des eaux, ce trouble ne se produit pas ou, du moins, il est suffisamment retardé. Pour quelques eaux très chargées, comme certaines eaux minérales, la proportion de chlorhydrate d'ammoniaque peut n'être pas suffisante; il n'y aurait qu'à ajouter un peu de sel solide avant de verser l'ammoniaque.

On pourrait, avec ce réactif, doser des quantités de nitrites inférieures à celles que nous avons indiquées. A notre avis, cela n'a pas d'intérêt pour les analyses courantes. Les dosages, faits comme nous l'avons indiqué, sont de même ordre de précision que ceux obtenus avec le réactif de Nessler pour l'ammoniaque. Comme les nitrites et l'ammoniaque vont de pair dans les analyses d'eaux, il est bien inutile de chercher, pour les nitrites, à avoir une approximation plus grande que pour l'ammoniaque; d'autant plus que, ainsi que M. Diévert (1) l'a judicieusement

(1) *Annales de l'observatoire de Montsouris*, 1902, p. 279.

fait remarquer, la présence seule de traces de nitrites dans une eau n'est pas une raison suffisante pour la faire suspecter. Ils peuvent exister dans une eau très pure, comme celle de la source du Breuil, de la région de l'Avre, citée par M. Diénert, qui est une des plus pures de celles qui alimentent Paris et qui ne contient jamais de coli-bacilles. Il est inutile d'apprécier, dans une eau, les nitrites à un millième de milligr. près, quand on n'a plus de données sur l'ammoniaque au-dessous de 0 mgr. 1 par litre. Les nitrites n'ont d'importance que parce qu'ils sont un terme de passage entre l'ammoniaque et les nitrates, et il est impossible de donner à leur présence une signification quelconque, s'ils ne sont pas reliés à d'autres résultats de l'analyse. Ils peuvent se former dans les eaux sans intervention microbienne (1).

Dans quelques cas particuliers, on peut avoir besoin d'apprécier des traces de nitrites. Il faudra s'adresser au réactif de Griess, en réservant ce nom, ainsi qu'on le fait habituellement, à celui qui utilise l'acide sulfanilique et la naphtylamine (2). Ce réactif cesse du reste d'être utilisable, avec quelque précision, quand l'eau renferme plus de 0 mgr. 1 de nitrite de soude par litre.

J'examinerai prochainement le cas des eaux chargées en nitrites troubles ou colorées.

Détermination du degré hydrotimétrique des eaux très dures,

Par M. S. PINA DE RUBIES.

Lorsqu'il s'agit de déterminer avec la liqueur de savon le degré hydrotimétrique d'une eau très chargée en sels de chaux, il faut diluer celle-ci pour empêcher la formation de grumeaux qui fausseraient le dosage. Si l'eau est très chargée, la dilution doit être très grande, et, les erreurs se multipliant par 10, 20, 30 ou 40, deviennent alors considérables.

Pour résoudre cette difficulté nous avons eu recours aux méthodes de Hehner et de Wartha-Pfeifer pour effectuer des analyses d'eaux très chargées en sels de chaux de la province de Murcia (Espagne). Afin de juger de l'exactitude de ces méthodes, nous avons voulu les comparer à celle basée sur l'emploi du

(1) C'est ainsi que j'ai pu montrer qu'il s'en formait sous l'action des rayons ultra-violets par régression des nitrates; *Comptes rendus*, 49 janvier 1910, *ét Soc. chim.*, 1910, t. VII, p. 485.

(2) Une longue étude de cette réaction a été faite par M. Hosway de Hosva, *Soc. chim.*, 1889, t. LII, p. 347.

savon, en opérant d'abord sur des mélanges de composition connue et semblables, au point de vue hydrotimétrique, aux eaux naturelles, et ensuite, sur des eaux de différentes sources dont nous connaissons la composition.

Nous avons préparé ces eaux en mélangeant des volumes variables de trois solutions A, B et C obtenues de la façon suivante :

Solution A : en saturant par CO^2 de l'eau tenant en suspension CO^3Ca . Titre de cette solution = 0gr.00129 CO^3Ca par cc..

Solution B : en saturant de l'eau par SO^4Ca . Titre = 0,00193.

Solution C : en dissolvant du SO^4Mg dans un litre d'eau. Titre = 0,0002.

Les liqueurs obtenues en mélangeant des volumes différents de ces solutions ont donc, comme nous disions plus haut, une composition analogue à celle des eaux naturelles, au point de vue hydrotimétrique.

Nous ne décrivons pas la méthode de Hehner (1), ni celle de Wartha-Pfeifer (2), les considérant comme connues, et nous nous bornerons à donner les résultats obtenus dans nos expériences.

Premier essai. — Liqueur composée de 25 cc. de solution A, 25 cc. de solution B, 150 cc. de solution C, le tout dilué à 400 cc.

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique.	12°	6°	18°
Méthode de Hehner.	11°	5°	16°

Cette eau contient par litre 0gr.1188 de SO^4Ca + 0gr.075 de SO^4Mg + 0gr.0806 de $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca}$. Les duretés permanente et temporaire, calculées théoriquement, sont de 14° pour la première et 5° pour la deuxième.

Deuxième essai. — La liqueur contenait 50 cc. de solution A, 50 cc. de solution B, 150 cc. de solution C, le tout dilué à 400 cc.

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique	19°	10°	29°
Méthode de Hehner	17°	9,5	26,5

Un litre de cette eau contient 0gr.2375 de SO^4Ca , 0gr.075 de SO^4Mg , 0gr.1612 de $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca}$. Les duretés permanente et temporaire théoriques sont respectivement de 22° et 10°5.

Troisième essai. — Solution obtenue en mélangeant 50 cc. de

(1) TREADWELL, *Ann. Ch.*, II, p. 474.

(2) LUNGE BERL, *Chemische-Technische*, II, p. 300.

solution A, 100 cc. de solution B, 150 cc. de solution C, le tout dilué à 400 cc.

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique.	35°	9°	44°
Méthode de Hehner	37°	10°	47°
Méthode de Wartha-Pfeifer.	40°	10°	50°

La teneur de cette eau est : 0 gr. 4750 de SO⁴Ca, 0 gr. 075 de SO⁴Mg, 0 gr. 1612 de (CO³H)²Ca. Les duretés permanente et temporaire sont respectivement de 40° et 10°5.

Quatrième essai. — 25 cc. de solution A, 200 cc. de solution B, 100 cc. de solution C, le tout dilué à 400 cc.

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique.	80°	4°	84°
Méthode de Hehner	72°	5°	77°
Méthode de Wartha-Pfeifer.	71°	5°	76°

Le litre contenait 0 gr. 965 de SO⁴Ca, 0 gr. 050 de SO⁴Mg, 0 gr. 0806 de (CO³H)²Ca. Les duretés permanente et temporaire étaient donc de 72° et 5°.

Si nous groupons ces résultats en un seul tableau, et si nous ajoutons, à côté des duretés trouvées, les duretés théoriques, nous pourrions mieux nous rendre compte qu'à mesure que les degrés de l'eau augmentent, les résultats obtenus par les méthodes de Hehner et de Wartha-Pfeifer sont plus rapprochés des degrés théoriques que les résultats fournis par la méthode courante au savon.

		Dureté permanente		Dureté temporaire		Dureté totale	
		trouvée calculée		trouvée calculée		trouvée calculée	
Essai 1	Méthode hydrotimétrique	12°	14°	6°	5°	18°	19°
	Méthode de Hehner.	11°	»	5°	»	16°	»
Essai 2	Méthode hydrotimétrique	19°	22°	10°	10°5	29°	32°5
	Méthode de Hehner.	17°	»	9°5	»	26°5	»
Essai 3	Méthode hydrotimétrique	35°	40°	9°	10°5	44°	50°5
	Méthode de Hehner.	37°	»	10°	»	47°	»
	Méthode de Wartha-Pfeifer.	40°	»	11°	»	51°	»
Essai 4	Méthode hydrotimétrique	80°	72°	4°	5°	84°	77°
	Méthode de Hehner.	72°	»	5°	»	77°	»
	Méthode de Wartha Pfeifer.	71°	»	5°	»	76°	»

La moyenne à partir de laquelle les méthodes acidimétriques paraissent préférables est de 40°. Dans une eau marquant environ 40° ou davantage, nous conseillerons d'employer, soit la méthode de Hehner, soit celle de Wartha-Pfeifer.

Celle de Hehner est un peu plus longue, car il faut faire une évaporation à siccité ; par contre, dans la méthode de Wartha-Pfeifer, il faut avoir en plus une solution titrée de soude caustique.

Nous avons aussi appliqué ces méthodes à la détermination de la dureté de quelques eaux provenant de Madrid, d'Alicante, de Cornella et de Llobregat. Toutes ces eaux ont été analysées gravimétriquement.

Les degrés trouvés par chacune des trois méthodes ont été les suivants :

Echantillon 1.

Eau du fleuve Llobregat (Barcelone).

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique.	48°	22°	40°
Méthode de Hehner	47°	17°	34°
Méthode de Wartha-Pfeifer.	48°,5	16°	34°,5

Echantillon 2.

Eau artésienne Cornella (Barcelone).

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique.	44°	28°	42°
Méthode de Hehner	42°	26°	38°
Méthode de Wartha-Pfeifer	42°	26°	38°

Echantillon 3.

Eau artésienne d'Alicante.

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté totale
Méthode hydrotimétrique.	25°	23°	48°
Méthode de Hehner.	25°	22°	47°
Méthode de Wartha-Pfeifer	24°,5	22°	46°,5

Echantillon 4.

Eau de fontaine de Madrid.

	Dureté permanente	Dureté temporaire	Dureté total
Méthode hydrotimétrique	47°	44°	28°
Méthode de Hehner.	43°	42°,8	25°,8
Méthode de Wartha-Pfeifer	43°,9	42°,8	26°,7

Les quantités de chaux, de magnésie et de SO^3 fournies par l'analyse gravimétrique sont les suivants :

	Llobregat	Cornella	Alicante	Madrid
CaO	0,1322	0,1420	0,1730	0,1372
MgO	0,0409	0,0443	0,0667	0,0276
SO^3	0,1572	0,1030	0,1985	0,1090

Si nous transformons tous les ions SO^4 en sulfate de chaux, et si nous divisons cette quantité par l'équivalent à 40 hydrotimétrique, nous aurons la dureté permanente théorique. En transformant l'excès de chaux et la magnésie en carbonates et divisant par les équivalents respectifs, la somme nous donnera la dureté temporaire.

La chaux et la magnésie totales, divisées par les équivalents respectifs, fourniront la dureté totale.

Voici les chiffres précédents, transformés en degrés théoriques.

	Llobregat.	Cornella	Alicante	Madrid
$\text{SO}^4\text{Ca} =$	$0,2672 = 16^{\circ}2$	$0,1751 = 12^{\circ}6$	$0,3375 = 24^{\circ}$	$0,1838 = 17^{\circ}$
$\text{CO}^2\text{Ca} =$	$0,0396 \}$	$0,1250 \}$	$0,0606 \}$	$0,1114 \}$
$\text{CO}^2\text{Mg} =$	$0,0859 \}$	$0,0980 \}$	$0,1401 \}$	$0,0581 \}$
CaO =	$0,1322 = 33^{\circ}$	$0,1420 = 36^{\circ}$	$0,1730 = 46^{\circ}$	$0,1372 = 30^{\circ}$
MgO =	$0,0409 \}$	$0,0443 \}$	$0,0667 \}$	$0,0276 \}$

Si nous comparons ces degrés théoriques avec les degrés trouvés, il est aisé de voir, que, de même que dans le cas des liqueurs préparées par nous, lorsque la dureté des eaux approche de 40°, les résultats obtenus par les méthodes de Hehner et Wartha-Pfeifer sont plus exacts que ceux fournis par la liqueur de savon.

Le tableau suivant résume les précédentes expériences. Nous y ajoutons les degrés théoriques pour mieux prouver ce que nous venons de dire :

		Dureté permanente		Dureté temporaire		Dureté totale	
		trouvée	calculée	trouvée	calculée	trouvée	calculée
Eau de Llobregat.	Méthode hydrotimétrique . .	18°	16°2	22°	16°5	40°	33°
	Méthode de Hehner	17°	»	17°	»	34°	»
	Méthode de Wartha-Pfeifer.	18°5	»	16°	»	34°5	»
	Méthode hydrotimétrique . .	14°	13°	28°	23°	42°	36°
Eau de Cornella	Méthode de Hehner	12°	»	26°	»	38°	»
	Méthode de Wartha-Pfeifer.	12°	»	26°	»	38°	»

Eau d'Ali- cante	{	Méthode hydro-						
		timétrique . . .	25°	24°	23°	22°	48°	46°
		Méthode de						
		Hehner	25°	»	22°	»	47°	»
		Méthode de						
		Wartha-Pfeifer.	24°,5	»	22°	»	46°,5	»
Eau de Madrid	{	Méthode hydro-						
		timétrique . . .	17°	17°	11°	13°	28°	30°
		Méthode de						
		Hehner	13°	»	12°,8	»	25°,8	»
		Méthode de						
		Wartha-Pfeifer	13°,9	»	12°,8	»	26°,7	»

En résumé, lorsqu'il s'agit de déterminer la dureté d'une eau très chargée en sels de chaux et surtout en sulfate, on aura avantage à employer les méthodes de Hehner ou de Wartha-Pfeifer, qui sont également exactes et assez rapides.

Si l'eau a une dureté voisine ou supérieure à 40°, les résultats fournis par ces méthodes sont beaucoup plus exacts que ceux fournis par la liqueur de savon, et nous conseillons de les employer de préférence à cette dernière.

Les méthodes de Hehner et de Wartha-Pfeifer ne sont pas applicables dans le cas d'une eau contenant des carbonates ou bicarbonates alcalins.

(Laboratorio de química analítica de la Junta para ampliacion de Estudios).

Madrid, mai 1913.

Appareil pour le titrage de la farine de moutarde,

Par le professeur A. DOMERGUE.

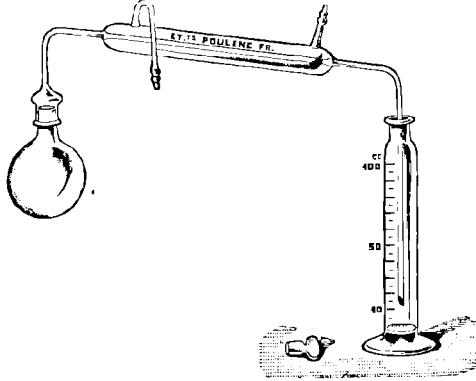
En fixant le titre minimum de 0,70 p. 100 d'allylsénevol dans les graines de moutarde noire, le Codex indique les précautions à prendre dans le montage de l'appareil à distillation. Ces précautions consistent à éviter l'emploi des bouchons et des tubes en caoutchouc.

Il faut se servir de liège fin : la chose est sans difficulté pour le bouchage du ballon, mais il n'en est pas de même pour la jonction du ballon et du réfrigérant. Il faut se servir de liège de qualité supérieure, employer des bouchons très longs pour que les deux tubes à joindre puissent trouver un joint parfait.

Ayant à faire de très nombreux essais, nous avons cru utile de faire construire un appareil dans lequel il n'y a qu'un seul joint rodé (1).

(1) Cet appareil est construit par les Etablissements Poulenc frères, 122, boulevard Saint-Germain, Paris.

L'appareil se compose d'un ballon à fond rond, en verre de Bohême, d'une contenance de 250 à 300 cc. ; le col de ce ballon est rodé extérieurement, et, sur ce rodage, vient s'appliquer, comme un capuchon, l'extrémité antérieure du réfrigérant ; l'autre extrémité du réfrigérant est terminée par un tube coudé à angle droit, d'une longueur de 25 à 30 centimètres.



Dans le ballon on introduit la poudre de moutarde et l'eau ; au bout de six heures, on ajoute l'alcool et l'huile, et l'on distille au bain de glycérine ; le produit de la distillation est reçu dans une éprouvette cylindrique bouchée à l'émeri de 100 cc. contenant 10 cc. d'ammoniaque (Pour éviter toute perte, le tube abducteur doit plonger dans l'éprouvette jusqu'au voisinage du niveau de l'ammoniaque). On distille en abaissant peu à peu l'éprouvette jusqu'à ce que le liquide arrive à la division 70 ou 75, recueillant ainsi de 60 à 65 cc. de produit distillé, comme l'indique Lenormand ; on ajoute alors les 20 cc. d'azotate d'argent N/10, et le volume de 100 cc. est complété avec de l'eau distillée.

L'appareil ainsi modifié est d'un maniement facile ; il évite toute déperdition d'allylsénevol et peut servir à faire successivement plusieurs dosages, s'il est complété par une série de ballons rodés du même calibre.

On trouve dans le commerce des graines de moutarde dont la teneur en allylsénevol varie dans de très grandes limites.

Lenormand cite des chiffres variant de 0,356 à 0,970 ; nous avons trouvé des farines ne contenant pas trace d'allylsénevol, mais les chiffres les plus fréquents oscillaient entre 0,20 à 0,90.

L'aspect extérieur de la graine de moutarde ne fournit aucune indication sur sa teneur en essence, et le pharmacien consciencieux qui prépare lui-même sa farine de moutarde peut éprouver de ce fait des mécomptes très graves.

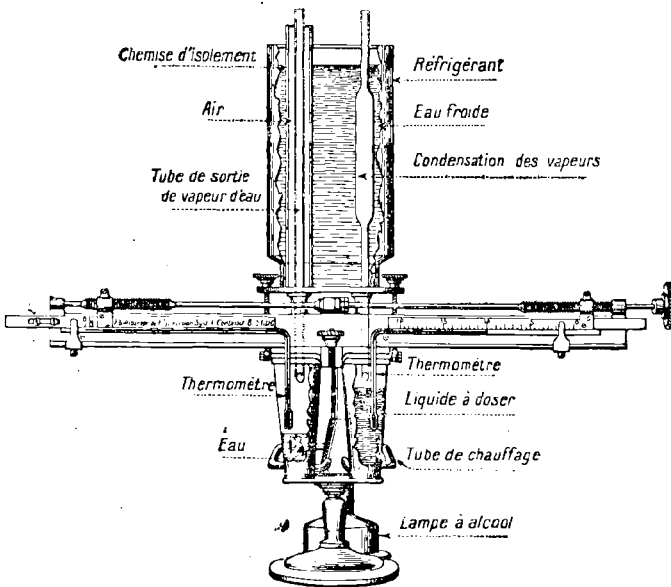
Il est donc indispensable de doser l'allylsénevol aussi bien dans la graine que dans la farine de moutarde.

Le formulaire des hôpitaux militaires prescrit à juste raison l'emploi de la farine de moutarde déshuilée à 0,800 p. 100 d'huile essentielle ; ce chiffre ne correspond pas à celui du Codex. En effet, les graines de moutarde renfermant 25 p. 100 d'huile fixe, une farine de moutarde déshuilée à 0,80 p. 100 correspond à une graine contenant seulement 0,60 p. 100 d'allylsénevol.

Il serait préférable d'uniformiser les titres et de n'employer que la farine déshuilée au titre de 0,70 p. 100.

Ebullioscope de haute précision Système A. Contassot (1)

L'ébullioscope Contassot est employé pour le dosage rapide et précis de la richesse alcoolique des vins et autres liquides alcooliques.



Ce qui distingue surtout cet appareil de haute précision c'est que, contrairement à ce qui s'est fait jusqu'à ce jour, le titrage du

(1) Cet appareil breveté S. G. D. G., dont le prix avec boîte et notice est de 175 francs, se trouve chez MM. Brewer frères, A. Manoncourt, ingénieur, successeur (fournitures générales pour laboratoires de chimie), seuls concessionnaires pour la vente en France des appareils Contassot, 76, boulevard Saint-Germain, à Paris.

liquide se fait *en une seule opération* ne demandant que 5 à 6 minutes, alors que, jusqu'à présent, on était obligé de déterminer d'abord le point d'ébullition de l'eau et d'effectuer ensuite une deuxième opération pour le dosage. Ces deux opérations distinctes demandaient toujours de 20 à 25 minutes en moyenne.

Dans un titrage demandant autant de temps, il arrive souvent qu'une perturbation atmosphérique se produit au cours de l'opération ; alors le résultat se trouve faussé, et l'opération est aléatoire. Cet inconvénient n'est pas à redouter avec l'*Ebullioscope de haute précision, système Contassot* ; de nombreux essais ont été faits dans ce sens, et jamais le résultat de l'opération n'a laissé à désirer.

Cet appareil répond donc aux desiderata depuis longtemps poursuivis. Il est, d'ailleurs, aussi simple que rapide et précis et se prête au contrôle le plus minutieux.

L'*Administration des contributions indirectes* a mis dans ses services plusieurs de ces appareils et adressé à son inventeur les éloges les plus flatteurs.

APPLICATIONS. — *Vins ordinaires en général* : se titrent tels qu'ils sont.

Vins liquoreux et sucrés : ajouter à ces vins, avant l'essai, un égal volume d'eau, puis multiplier le résultat par 2.

Cidres doux : opérer comme pour les vins liquoreux.

Vins en moûts : opérer comme pour les vins liquoreux.

Vins de liqueur : ajouter à ces vins trois fois leur volume d'eau et multiplier le résultat par 4.

Liqueurs sucrées et infusées : opérer comme pour les vins de liqueur.

Spiritueux (rhum, cognac, eaux-de-vie, etc.) : opérer comme pour les vins de liqueurs et les liqueurs sucrées.

Bières : les petites bières doivent être coupées par moitié ; les bières grasses par quart. Multiplier le résultat par 2 ou par 4.

L'appareil est également tout indiqué pour le dosage exact de l'alcool dans les *flegmes, les vinasses et les résidus de distillations*, ainsi que dans les *liquides et dilutions à acétifier* et les *vinaigres en cours de fabrication*.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage et diffusion des bromures dans les eaux minérales françaises. — M. L. CHELLE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1913). — Nous avons publié, dans le numéro de janvier 1913 de ce Recueil (p. 11), un travail de MM. Denigès et Chelle faisant connaître un nouveau réactif fuchsiné destiné à la détermination du chlore et du brome, libres ou combinés, et annonçant que ce réactif très sensible permettait de déceler la présence du brome dans les eaux minérales. M. Chelle a poursuivi ces recherches.

Relativement au chlore, pour les eaux ne renfermant ni hydrogène sulfuré ni sulfures, il le titre directement par le nitrate d'argent N/10, en présence du chromate de potasse comme indicateur.

Si l'eau est sulfureuse, M. Chelle procède de la façon suivante : il prend 100 cc. d'eau, à laquelle il ajoute 5 cc. d'une solution de persulfate d'ammoniaque (exempt de chlorures) au dixième ; il fait bouillir ; les sulfures sont oxydés ; le soufre se précipite à l'état colloïdal et louchit le liquide ; l'ébullition continuant, il se dissout lui-même et se transforme en SO^4H^2 , et le liquide devient limpide ; après refroidissement, on neutralise par le bicarbonate de chaux SO^4H^2 formé, et l'on titre alors à l'aide du nitrate d'argent N/10, comme il vient d'être dit.

Détermination des bromures. — Pour déterminer les bromures, on commence par tâter l'eau ; pour cela, on pratique l'essai mentionné dans l'article ci-dessus rappelé, essai qui, nous le rappelons, est fait avec 5 cc. d'eau. Si cet essai est positif, c'est que l'eau contient au moins 1 milligr. de brome par litre. On effectue alors l'opération que nous venons d'indiquer, mais en opérant sur 40 cc. d'eau et en prenant, bien entendu, des quantités doubles de chloroforme et des réactifs employés ; on a ainsi une quantité de chloroforme coloré en rouge-violet qui permet de le décanter ou de le puiser avec une pipette pour le comparer au colorimètre avec le chloroforme provenant d'un traitement semblable pratiqué sur une solution bromurée de titre connu.

Si l'eau essayée donne, dans les conditions ci-dessus indiquées, un résultat négatif, c'est que la quantité de brome est inférieure à 1 milligr. par litre ; dans ce cas, on introduit, dans une boule à décantation, 25 cc. d'eau, qu'on additionne de 1 cc. d'HCl, de 5 cc. de SO^4H^2 , de 1/2 à 1 cc. de réactif fuchsiné et de 1 cc. de solution de chromate de potasse ; on agite ; on ajoute 25 cc. d'HCl à 4 ou 5 p. 100, destiné à détruire l'émulsion du chloroforme ; si l'eau contient seulement 1 milligr. de brome par litre, le chloroforme est fortement coloré en violet ; la coloration violette est

encore suffisamment nette si l'eau n'en contient que 2/10 de milligr. En effectuant la même opération avec des solutions bromurées contenant de 0 milligr. 2 à 1 milligr. de brome par litre, on arrive, par approximation, à connaître la teneur de l'eau en brome à 1/10 de milligr. près.

Lorsque l'eau contient de l'acide sulfhydrique ou des sulfures, on s'en débarrasse par évaporation à chaud ou, de préférence, en faisant traverser l'eau par un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique; mais il peut arriver que l'eau contienne des hyposulfites à côté des sulfures, et, dans ce cas, la sensibilité du réactif fuchsine est atténuée.

M. Chelle a fait de nombreux essais dans le but de se débarrasser des hyposulfites; il s'est arrêté au procédé suivant: il prend, dans une capsule, 100 cc. d'eau, qu'il additionne de 0gr.50 à 0gr.60 de magnésie calcinée (exemple de bromures); il évapore rapidement à siccité, calcine et laisse refroidir; il reprend le résidu par 50 cc. d'eau distillée et il filtre; il est alors ramené au cas de l'eau non sulfureuse, c'est-à-dire qu'il pratique successivement les deux essais avec 5 et 25 cc. de filtratum. Dans le calcul, il faut se souvenir que l'eau a été concentrée à moitié du volume primitif et que, par suite, les doses de brome trouvées sont doubles de celles contenues dans l'eau examinée.

Les eaux sulfureuses ne sont pas seules à contenir des hyposulfites; ces sels se trouvent parfois dans les eaux sulfatées calciques; aussi est-il prudent de ne pas conclure à l'absence de brome, en cas de résultat négatif en opérant sur 25 cc. d'eau, avant d'avoir procédé à un traitement par la magnésie et à une calcination dans les conditions ci-dessus indiquées.

Si l'eau contient naturellement ou accidentellement des nitrites, il est indispensable de procéder, comme en cas de présence des hyposulfites, à un traitement par la magnésie suivi de calcination.

Si l'on voulait essayer des eaux contenant moins de 2/10 de milligr. de brome par litre, il faudrait, au préalable, les concentrer au 1/2, au 1/4 ou même au 1/10, après les avoir alcalinisées à l'aide de la soude ou de la potasse pure; dans le cas de calcination en présence de la magnésie, on opérerait sur 100 ou 200 cc. d'eau, et l'on reprendrait le résidu par 25 cc. d'eau seulement.

M. Chelle a publié, dans l'article que nous résumons, un long tableau dans lequel il énumère les nombreuses eaux dans lesquelles il a trouvé des proportions de brome variant de 0 milligr. 2 à 8 milligr. 3; l'eau qui contient ce dernier chiffre est l'eau de Montmirail. Il signale quelques eaux qui contiennent des quantités de brome supérieures à 8 milligr. 3: ce sont les eaux-mères de Salins, qui en renferment 870 milligr.; l'eau de la Mouillière-Besançon, 320 milligr.; l'eau de Biarritz, 55 milligr.; l'eau de

Balaruc, 16 milligr. ; l'eau de Salins, 13 milligr. ; l'eau de Saint-Gervais, 12 milligr. ; l'eau de Nancy, 10 milligr. 8.

M. Chelle ne cite qu'un très petit nombre d'eaux contenant moins de 2/10 de milligr. de brome par litre.

Dans le tableau qu'il publie, M. Chelle indique, à côté de la quantité de brome, celle de chlore que renferment les eaux qu'il a examinées ; en comparant ces chiffres, on constate que, d'une façon à peu près générale, la teneur en chlorures varie dans le même sens que la richesse en bromures.

Le rapport $\frac{\text{Br}}{\text{Cl}}$ est toujours inférieur à l'unité et affecte, le plus souvent, le chiffre des millièmes ; aussi, pour avoir un quotient affectant le chiffre des unités, plus commodes à comparer, M. Chelle substitue le rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ à celui de $\frac{\text{Br}}{\text{Cl}}$, de sorte que, si ce dernier rapport est, par exemple, 0,0049, M. Chelle écrit, 4,9.

Le rapport en question peut varier, pour des stations thermales différentes, dans des proportions considérables, allant de 0 millième 3 à 18 millièmes, c'est-à-dire de 1 à 60.

D'autre part, ledit rapport, sans être absolument fixe pour les sources bromurées d'une même station thermale, oscille entre des limites suffisamment étroites pour permettre de caractériser cette station. L'examen de ce rapport pourrait être un élément utile d'appréciation, soit au point de vue géologique, soit au point de vue de l'identification, soit au point de vue de la recherche des falsifications des eaux minérales.

Essai du sulfate de baryum destiné aux examens radiographiques. — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 mars 1913). — Quelques médecins emploient actuellement le sulfate de baryum à la place du carbonate ou du sous-nitrate de bismuth pour l'examen radiographique du canal gastro-intestinal. Comme ce sel est très insoluble, son administration ne présente aucun danger, mais à la condition qu'il ne contienne pas de sels solubles de baryum, ces sels étant très toxiques. Il est donc nécessaire de vérifier la pureté du sulfate de baryum destiné à l'usage radiographique. Voici le procédé que recommande M. le professeur Guérin : on prend 15 à 20 gr. du sel à essayer, qu'on délaie dans 100 cc. environ d'eau additionnée de 1 cc. d'HCl pur ; après un contact de quelques minutes, on ajoute au mélange quelques cc. de pâte de papier Berzélius, et l'on filtre sur un double filtre rond préalablement mouillé ; on reverse sur le filtre le liquide qui s'écoule, jusqu'à ce qu'il soit parfaitement limpide ; lorsque le filtrat est limpide, on en évapore quelques gouttes au bain-marie dans un verre de montre, sur lequel il ne doit pas se former de résidu. On divise ensuite le

filtratum en 2 parties, dont l'une est additionnée d'acide sulfurique ; il ne doit pas se former de précipité blanc ; dans l'autre moitié, on ajoute du bichromate de potassium, qui ne doit pas donner de précipité jaune de chromate de baryum.

La thalléioréaction et l'érythroréaction appliquées au dosage de la quinine. — M. HARRAUDEAU

(*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1913). — Les procédés de dosage de la quinine connus, même celui qui est indiqué dans le Codex, sont très délicats et demandent une grande habitude du laboratoire. Sur les conseils de M. Denigès, M. Harraudeau a fait des expériences ayant pour but de rechercher s'il ne serait pas possible de d'effectuer ce dosage colorimétriquement en utilisant la thalléioréaction et l'érythroréaction, réactions qui peuvent être facilement réalisées depuis que M. Denigès a proposé un mode opératoire simple et sûr.

M. Harraudeau a d'abord cherché à extraire la quinine contenue dans une solution de sulfate de quinine, et il a constaté qu'après avoir additionné d'ammoniaque cette solution et avoir ainsi précipité la quinine, celle-ci pouvait être intégralement enlevée par l'éther ; après avoir extrait la quinine, M. Harraudeau a constaté que, en essayant de produire les deux réactions, l'intensité de la coloration n'était pas toujours la même pour une même quantité de quinine ; il a pensé que cet insuccès relatif devait être attribué à des impuretés de l'éther ; il a d'abord pensé que ces impuretés pouvaient être de l'alcool éthylique ou amylique, du formol, etc., mais loin de nuire à la réaction, ces différents corps avaient plutôt les colorations ; il a ensuite soupçonné la présence possible de corps oxydants, et il a alors remarqué que l'eau oxygénée nuisait à la réaction.

En possession de cette remarque, M. Harraudeau a eu l'idée de détruire les corps suroxygénés existant dans l'éther à l'état d'impuretés, et il a utilisé à cet effet le bisulfite de soude. Il a alors établi, pour le dosage de la quinine, le mode opératoire suivant : il prend 10 cc. d'une solution de sulfate de quinine, qu'il additionne d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour précipiter la totalité de la quinine ; il agit dans une boule à robinet avec 15 cc. environ d'éther ; il décante la couche éthérée et l'évapore au bain-marie ; il reprend le résidu par 10 cc. d'eau acétique à 5p. 1000, employés en deux ou trois fois ; il verse cette solution acétique dans un tube à essai ; il ajoute dans le tube 1/2 cc. de bisulfite de soude et 1/2 cc. de formol (qui a pour effet de stabiliser la coloration sans la modifier), puis de l'eau bromée saturée goutte à goutte jusqu'à coloration jaune faible, persistant après agitation de quelques secondes ; la dose d'eau bromée varie d'après la proportion de quinine contenue dans la solution.

Si l'on veut réaliser la thalléioréaction, on ajoute 2 gouttes de lessive des savonniers ; on agite, et l'on verse 5 à 6 gouttes d'ammoniaque ; la coloration verte apparaît et persiste pendant 6 heures environ, ce qui permet de procéder à un examen colorimétrique.

Pour obtenir l'érythroréaction, on ajoute, au lieu de soude, un nombre de gouttes de solution de ferrocyanure de potassium à 2,50 p. 100 égal au nombre de gouttes d'eau bromée ; on agite ; on ajoute 1 goutte ou 2 gouttes au plus d'ammoniaque ; la coloration rouge apparaît aussitôt et persiste pendant une heure environ.

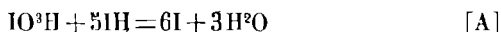
Dans les deux cas, on procède à l'examen colorimétrique par comparaison avec une solution contenant une quantité connue de sulfate de quinine.

Dosage de l'acide iodhydrique dans la teinture d'iode. — M. A. LECLERE (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris, dans sa séance du 4 décembre 1912). — Lorsqu'on essaie la teinture d'iode, on dose ordinairement l'iode libre et l'iode à l'état d'acide iodhydrique. En additionnant les deux résultats, on a l'iode total contenu dans la teinture essayée.

L'iode libre est dosé à l'aide de l'hyposulfite de sodium ; quant à l'iode passé à l'état d'acide iodhydrique, on le dose en ajoutant à l'essai une solution d'iodate de potassium, sur laquelle réagit l'acide iodhydrique pour mettre de l'iode en liberté.

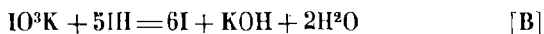
Il y a là deux causes d'erreurs possibles : la première est due à ce que l'iodate de potassium est généralement acide, ce qui amène une augmentation de l'iode libéré, si l'on n'a pas la précaution de neutraliser la solution par la soude diluée en présence de la phénolphtaléine.

La deuxième erreur consiste à évaluer l'iode à l'état d'acide iodhydrique, en se basant sur l'équation :



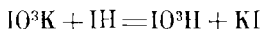
dans laquelle l'acide iodhydrique ne correspond qu'aux 5/6 de l'iode libéré.

Cette équation ne répond pas à la réalité des faits, attendu que c'est de l'iodate de potassium, et non de l'acide iodique qu'on ajoute à l'essai. Certains auteurs sont tellement convaincus de l'existence du facteur 5/6 qu'ils ont proposé, pour les besoins de la cause, l'équation



dans laquelle l'iode coexisterait avec la potasse libre, ce qui est impossible.

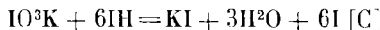
En réalité, dans la première phase de la réaction, l'acide iodhydrique libère de l'acide iodique.



Dans une deuxième phase, l'acide iodique réagit sur l'acide iodhydrique d'après le mécanisme de l'équation [A]



De telle sorte qu'en réunissant les deux phases en une seule équation, on obtient



ce qui montre qu'un atome d'iode dosé correspond à une molécule d'acide iodhydrique.

Pour répondre d'avance aux objections possibles, M. Leclère a préparé une solution d'acide iodhydrique en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur une solution d'iode dans l'iodure de potassium, filtrant et éliminant l'acide sulfhydrique par ébullition.

Cette solution, convenablement diluée après essai préliminaire, a été titrée par voie alcalimétrique à l'aide de la soude N/10 en présence de la phénolphthaléine.

10 cc. de cette solution ont exigé 5 cc. de soude.

Avec une égale prise d'essai, M. Leclère a opéré par la méthode iodométrique, c'est-à-dire en ajoutant de l'iodate de potassium en solution parfaitement neutralisée, et il a dû verser, comme il s'y attendait, 5cc.45 d'hyposulfite de sodium N/10, ce qui prouve l'exactitude de l'équation [C].

Fidélité du réactif Tanret pour la recherche de l'albumine. — M. Ch. TANRET (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mars 1913). — Le réactif de Tanret est, comme on le sait, une solution acétique d'iodo-mercurate de potassium, qu'on prépare d'après la formule suivante :

Bichlorure de mercure	2 gr. 11
Iodure de potassium	5 — 187
Acide acétique cristallisable	31 cc.
Eau distillée, q. s. pour compléter .	400 —

M. Maranne a reproché à ce réactif de n'être pas spécifique de l'albumine. M. Tanret relève l'assertion de cet expérimentateur et fait remarquer que son réactif est caractéristique de l'albumine si l'on a soin de réaliser la réaction en prenant les précautions nécessaires qu'il a indiquées.

M. Maranne a fait observer que le réactif Tanret précipite les alcaloïdes, l'antipyrine et les urates. Or, M. Tanret a signalé, dès qu'il a fait usage du réactif en question, le précipité qui se produit avec les alcaloïdes et avec les urates. MM. Bouchard et

Cadier ont également prouvé que le réactif Tanret donne un précipité dans les urines contenant de la mucine; le fait est exact, mais il a peu d'importance. parce que les urines contenant de la mucine ou ce qu'on appelle maintenant la *substance mucinoïde* sont relativement assez rares.

Comme cause d'erreur, il y a encore la présence des sels biliaires, que M. Brasse a vu donner avec le réactif un précipité persistant à chaud, mais disparaissant par agitation avec l'éther.

M. Tanret rappelle donc comment il convient d'opérer avec son réactif: on commence par ajouter à l'urine de l'acide acétique, qui précipite la substance mucinoïde, si l'urine en contient; on filtre, car l'urine doit être très limpide; on y verse alors un excès de réactif; s'il se forme immédiatement un précipité, qui ne disparaît pas lorsqu'on ajoute de l'eau ou lorsqu'on chauffe pour redissoudre l'acide urique précipité par le réactif dans les urines chargées d'urates, ou encore lorsqu'on ajoute de l'alcool avec ménagement pour éviter la précipitation des sels (alcaloïdes, antipyrine ou corps analogues), ou enfin lorsqu'on ajoute de l'éther pour dissoudre les sels biliaires, c'est à de l'albumine qu'on a certainement affaire.

Le réactif Tanret est seulement impuissant à faire distinguer l'une de l'autre les diverses variétés d'albumine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du phosphore dans le fer et l'acier. — M. P. ARTMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 203). — L'auteur présente d'abord l'état de cette question dans un exposé général très riche en références bibliographiques.

Les méthodes volumétriques actuellement appliquées sont basées sur le dosage du molybdène dans le précipité de phosphomolybdate d'ammonium par oxydation, acidimétrie ou iodométrie; dans tous les cas, il faut que le précipité ait une composition constante, comme dans le cas des méthodes pondérales.

On sait que les avis des auteurs sont très partagés sur ce point.

Les méthodes pondérales ont recours soit à la pesée du phosphomolybdate lui-même, soit à celle du pyrophosphate de magnésium. Pour le premier cas, on trouve indiqués les facteurs suivants :

Facteur	Température de dessiccation	Auteurs
0,0160	103°	G. Chesneau.
0,01628	103°	A. Carnot.
0,0163	110-120°	H. Uelsmann.
0,0164	103-110°	J. Graffiau.
0,0164	120°	A. Tamm.
0,0165	103-110°	Valeur théorique.

La plus grande divergence entre ces chiffres est de 2,5 p.100.

Finkener a préconisé le déplacement du sel ammoniacal à 160-180°, soit en chauffant dans un creuset de Gooch, soit en dissolvant dans AzH^3 et évaporant la solution ; dans ce cas, on trouve comme facteurs :

0,0164	Hundeshagen.
0,0165	L. Schneider.
0,01658	Finkener.
0,0166	L. Schneider
0,0165	Valeur théorique.

La plus grande différence atteint 1,25 p. 100.

On peut également peser sous forme de pyrophosphomolybdate, après calcination au rouge faible ; on trouve comme facteurs :

0,01690	Chesneau.
0,01721	Hanamann, Maude.
0,01725 $Mo^{24}O^{72}P^2O^5$	Meineke, Christensen.
0,01754 $Mo^{24}O^{88}P^3O^5$	Meineke.

Différence maxima 3,5 p. 100. Le précipité est très hygroscopique.

La méthode pondérale au pyrophosphate de magnésium a contre elle les inconvénients suivants :

1. Importance des erreurs de pesée en raison de la richesse du corps pesé (dix-sept fois moindre que celle du phosphomolybdate) ;
2. Nécessité de séparer la silice ;
3. Dangers d'entraînement d'oxyde de fer ;
4. Dangers d'entraînement de phosphate d'ammonium et d'hydrate de magnésium dans le précipité ;
5. Durée trop longue du dosage.

Les méthodes oxydimétriques présentent un certain coefficient d'incertitude, car on n'est pas exactement fixé sur le composé auquel conduit la réduction de MoO^3 ; selon qu'on adopte l'un ou l'autre des coefficients indiqués, on peut avoir une erreur de 6,8 p.100. Elles ont pour avantage le facteur de calcul élevé : $1 P \rightarrow 6,8$ ou $7,2 KMnO^4$; le point final de la réaction est très net.

Dans les méthodes acidimétriques, on trouve aussi, entre les coefficients indiqués par les auteurs, des différences considéra-

bles, qui peuvent atteindre 7,7 et même 9,4 p.100 et qui sont dues à ce que la composition du précipité varie suivant le liquide utilisé pour le lavage; cependant, en pratique, ces méthodes sont applicables, car on fixe le titre de la liqueur de titrage au moyen d'un phosphate comme en opérant dans les mêmes conditions pour le dosage proprement dit.

L'auteur préconise, pour les dosages rapides, le procédé iodométrique, qui n'a qu'un coefficient d'erreur de 2,6 p.100. Pour des titres en phosphore de 0,5 à 1 p.100, il est au moins aussi exact que la méthode par précipitation magnésienne. Cette dernière n'est plus applicable à 0,01 p.100 de phosphore.

La méthode la plus exacte est celle par pesée directe de Finkener.

Précipitation du phosphomolybdate d'ammonium. — Le précipité retient facilement du fer; d'autre part, des solutions ferriques faiblement acides ont une action dissolvante sur lui. Il faut employer un excès de réactif en présence d'une quantité suffisante d' AzO^3H . Le réactif est à 61 gr.5 de MoO^3 par litre; il en faut 45 à 50 cc. pour une prise d'essai de 1 gr. et 5 milligr. de phosphore. Si la teneur est plus faible, on augmente la prise d'essai, et l'on prend 10 cc. de réactif en plus par gr.

Les sels ammoniacaux exercent une action dissolvante; un excès est inutile; on emploie, pour 1 gr. de matière et 50 cc. de réactif, 5 gr. de nitrate d'ammonium.

La précipitation s'effectue à 95°; on ajoute le réactif goutte à goutte en agitant vigoureusement pendant 5 minutes, et on laisse reposer ensuite autant de temps.

Réactifs à employer. — 1. Solution molybdique: 150 gr. dissous à froid dans 990 cc. d'eau; cette solution est versée dans 450 cc. d' AzO^3H ($D=1,2$), en agitant constamment et en refroidissant; on complète 2 litres.

2. Lessive bromée: 1.400 cc. d'eau de brome saturée sont versés peu à peu dans 50 cc. de $NaOH4N$ en refroidissant.

3. Hyposulfite de soude: 62 gr. de $Na^2S^2O^35aq.$ et 2 cc. de $NaOH N/4$ sont dissous dans 5 litres d'eau; la solution, conservée sous une couche d'huile de vaseline, garde son titre pendant plus de 2 mois; on en fixe la valeur à l'aide de l'iode ou sur une solution de titre connu en AzH^2Cl ; $9I \rightarrow 3AzH^3 \rightarrow 1P.$

4. Soude 2N exempt de ammoniaque et de nitrite.

5. SO^2H^24N de même pureté.

6. $KMnO^4$ à 5 p.100.

7. Na^2HPO^4 12 aq.

8. Solution de H^2O^2 obtenue en diluant au dixième le produit Merck à 30 p.100 exempt d'acide phosphorique.

9. Solution pour laver: 5 p.100 d' AzH^3AzO^3 , 0,5 p.100 d' AzO^3H .

Mode opératoire. — La prise d'essai (0 gr. 3 à 1 gr. pour le fer brut, 2 à 4 gr. pour l'acier) est dissoute dans AzO^3H ($D=1,135$);

pour 1gr., on emploie 25cc. d'acide ; au bout de 3 minutes, on chauffe, et l'on réduit le volume du liquide à moitié. Pour l'acier, on peut oxyder immédiatement ; pour le fer brut, il faut filtrer le graphite et laver le filtre avec AzO^3H (D. = 1,135). On ajoute encore 10cc. d' AzO^3H et 5cc. de $KMnO^4$, puis on fait bouillir jusqu'à disparition de la couleur rouge-violet ; le MnO^2 séparé est réduit avec 5 à 10cc. de H^2O^2 , et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide et brun clair. Le volume est porté avec $AzOH^3$ (D. = 1,135) à 50cc. pour 1gr. de fer ou à 75-100cc pour 2 ou 4gr. Par gr. de fer, on ajoute 5gr. d' AzH^4AzO^3 ; pour des prises d'essai inférieures à 1gr., jamais moins de 5gr. d' AzH^4AzO^3 pour 50cc. On chauffe à l'ébullition et l'on retire du feu. Dans la solution chaude à 95°, on ajoute, très lentement, pour 1gr. de fer brut, 45 à 50cc. de réactif molybdique, pour l'acier 40 ou 60cc. (prise d'essai de 2 ou 4gr.), en agitant vigoureusement, de façon à faire l'opération en 3 minutes ; on continue comme il est indiqué plus haut ; la température baisse ainsi à 40° environ.

On décante ; après 2 lavages, on fait passer sur le filtre et on lave encore 3 à 4 fois ; on emploie, pour terminer le lavage, de l'eau froide (10 à 12°) ; pour les quantités indiquées et des filtres de 6 centim. de diamètre, il faut 5 à 6 lavages et 40 à 50cc. d'eau pour enlever l'acidité.

On prépare dans la fiole de titrage 10cc. de lessive bromée dilués de 20cc. d'eau. Le précipité peut être traité de deux manières : 1° on le chasse du filtre avec de l'eau dans la lessive bromée, et l'on dissout les particules restées adhérentes au papier avec le moins possible de $NaOH$ 2N et on lave à l'eau ; 2° on passe le filtre et le précipité dans la fiole, et l'on répartit le précipité avec un agitateur ; ce dernier procédé est le plus simple et ne donne pas de pertes d' AzH^3 ; le papier ne donne pas d'écart de résultat appréciable.

On ajoute 7gr. de Na^2HPO^4 ; on complète le volume à 80 cc. avec de l'eau ; on dissout le phosphate, puis on ajoute 0gr. 5 de KI , puis 10 à 15cc. de SO^2H^2 4N. L'iode mis en liberté est titré par l'hyposulfite de soude N/10.

La valeur de la lessive bromée doit être déterminée avec l'hyposulfite exactement dans les mêmes conditions de teneur en Na^2HPO^4 , de volume, etc. et contrôlée de temps en temps. La différence entre la valeur de la lessive bromée et la quantité d'hyposulfite retirée $\times 0,00018$ donne la quantité de phosphore.

D'après les résultats exposés, la précipitation double du phosphomolybdate et la séparation préalable de la silice sont inutiles si l'on observe scrupuleusement les conditions indiquées.

E. S.

Dosage du vanadium dans les aciers au chrome-vanadium. — M. O. BECKER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 194, d'après *Stahl und Eisen*, 1912, p. 1876). — L'auteur discute les méthodes de Ledebur, de Blair, et de Pozzi-Escot et conclut qu'elles sont trop compliquées et trop longues. Ses essais ont montré que, même lorsqu'on a beaucoup de chrome en solution (0gr.1062), le dosage du vanadium par le procédé Campagne n'est pour ainsi dire pas influencé. Il recommande une méthode dans laquelle, après séparation du fer de la solution chlorhydrique par l'éther, on réduit par évaporations répétées avec HCl ; on traite ensuite par SO^{II}_2 et l'on titre au permanganate en présence de l'acide phosphorique. On peut, par ce procédé, effectuer 4 à 5 dosages de vanadium par jour. E. S.

Titrage de l'acide arsénieux par le permanganate de potassium en présence d'HCl. — MM. L. MOSER et F. PERJATEL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 4, d'après *Wiener Monatshefte*, 1912, p. 751). — 0gr.1 à 0gr.3 d'acide arsénieux sont dissous dans un peu de lessive de soude (correspondant à 1 gr. de soude caustique) dans une capsule de porcelaine ; on dilue avec 100 à 200 cc. d'eau ; on acidifie avec HCl (D = 1,19), de façon à en mettre 10 à 15 cc. par gr. de soude caustique employée pour la dissolution. Dans la solution froide on laisse couler goutte à goutte, en agitant constamment, de la liqueur de permanganate de potassium N/10. La fin de la réaction est déterminée par la coloration rose persistant pendant 2 à 3 minutes. E. S.

Dosage de l'argent dans le protéinate d'argent. — M. J. MARSCHNER (*Apotheker Zeit.*, 1912, p. 886). — Pour doser à froid l'argent dans le protéinate d'argent, l'auteur propose le procédé suivant : on dissout, dans 10 cc. d'eau froide, 1 gr. de la substance séchée à 80°, et l'on ajoute, en agitant, 10 cc. de SO^{II}_2 concentré ; on introduit par petites portions, et en agitant continuellement, 2 gr. de permanganate de potassium finement pulvérisé ; on laisse reposer le mélange pendant 15 minutes ; afin d'éliminer l'excès de permanganate, on ajoute avec précaution quelques grains d'acide oxalique jusqu'à décoloration de la solution ; on ajoute 10 cc. d' $\text{AzO}^{\text{III}}\text{H}$ à 25 p. 100, ainsi que 30 à 50 cc. d'eau, et l'on titre, après addition d'environ 5 cc. d'une solution de sulfate de fer ammoniacal, avec une solution de 1/10 de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à coloration brune. On doit employer au minimum 7 cc. de sulfocyanure, correspondant à 8 p. 100 d'Ag. A. B.

Nouveau réactif du sulfure de carbone. — M. E. KUROVSKI (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1912, p. 847). — Le réac-

tif proposé par l'auteur est une solution alcoolique d'acétylacé-
tone-thallium, qu'on obtient en chauffant le carbonate de thal-
lium avec une solution alcoolique d'acétylacéto-
ne. Ce réactif donne, avec une goutte de sulfure de carbone, un précipité volu-
mineux de couleur orangé. Avec des traces de sulfure de carbone
(1 goutte pour 1 litre de benzol), on obtient encore la coloration
jaune et un trouble. D'autres combinaisons sulfureuses organi-
ques donnent également des précipités, mais les colorations
varient.

A. B.

**Quelques nouvelles réactions de la diphényl-
amine.** — M. J.-J. LUTSLIHSKY (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912,
p. 917). — L'eau de chlore pure donne, avec une solution sulfurique
de diphénylamine, une coloration bleue analogue à celle
obtenue avec les nitrates et les nitrites. Avec le chlore à l'état
naissant, la réaction est encore plus sensible, car on peut déce-
ler, en présence d'HCl, moins d'un centième de milligramme de
bichromate de potasse. Une réaction analogue est obtenue en pré-
sence d'HCl avec KMnO_4 et KClO_4 le plus pur et le bioxyde de
manganèse. On obtient cette réaction avec une solution de
0,01 p. 100 d'eau oxygénée Merck.

SO^2H^2 très pur (1,84), fraîchement électrolysé à -10° avec des
électrodes de platine et dilué ensuite avec de l'eau pure, donne
aussi la coloration bleue, mais elle ne se produit pas si l'on
chauffe après l'électrolyse.

A. B.

**Réaction pour différencier l'anhydride acétique
de l'acide acétique cristallisable.** — M. F. KLEIN
(*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1912, p. 140). Si l'on chauffe le
liquide à essayer avec un cristal de bioxyde de sélénium, ou
mieux avec du sélénite de sodium, on obtient, avec l'anhydride,
un précipité rouge amorphe, tandis qu'avec l'acide acétique la
solution reste limpide.

**Dosage du saccharose dans l'urine en présence
d'autres sucres.** — M. JOLLES (*Zeits. Biochim.*, 1912, p. 56).
— D'après l'auteur, les sucres en général (glucose, lévulose,
sucre interverti, maltose, galactose, lactose, rhamnose, arabi-
nose) deviendraient optiquement inactifs lorsqu'on les main-
tient pendant 24 heures en contact avec une petite quantité de
soude, à une température de 37 à 38° . Le saccharose ferait seul
exception à cette règle, ce qui permet de doser ce sucre dans
l'urine, quand il y existe en même temps que le glucose.

Si l'urine contient moins de 5 p. 100 de glucose, on l'addi-
tionne de son volume d'eau ; si la quantité de glucose est supé-
rieure à 5 p. 100, on ajoute deux volumes d'eau. On prend alors

10 cc. d'urine diluée, qu'on additionne de 2cc.5 de soude normale; on introduit le liquide dans une fiole bouchée; on chauffe pendant 24 heures à 37°; après refroidissement, on acidifie par l'acide acétique; on défèque à l'acétate de plomb; on filtre et l'on procède à l'examen polarimétrique; si la solution n'est que faiblement lévogyre, c'est que l'urine ne contenait pas de saccharose; si, au contraire, il se produit une rotation à droite, c'est que l'urine contenait du saccharose, et la déviation observée permet d'en déterminer la proportion.

Cette méthode n'est pas applicable aux urines qui contiennent de l'acide β -oxybutyrique ou d'autres substances exerçant une action sur la lumière polarisée.

Quinine; réaction de la thalléioquinine. — M. C.-H. LAWAL (*American Journal of pharmacy*, 1912, p. 484). — Pour obtenir la réaction de la thalléioquinine, on emploie avec succès le réactif de Nelden, dont voici la formule :

Bromate de potassium. 0gr.5
Acide bromhydrique à 40p.100 10cc.
Eau q. s. pour 100—

Dissoudre le bromate dans l'acide bromhydrique et ajouter l'eau.

A 100cc. de solution diluée de quinine, on ajoute 5 à 10 gouttes du réactif et 10 gouttes d'ammoniaque; dans la solution à 1/100.000, on observe encore la coloration verte.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, publié par le Dr ARTHUR STÄHLER, Privat docent de l'Université de Berlin, avec la collaboration d'un grand nombre de spécialistes universitaires et industriels. — TOME I Partie générale: *Le laboratoire de chimie minérale et son agencement. — Opérations mécaniques.* — Un volume de 786 pages, avec 1064 illustrations (Veit et Cie, éditeurs à Leipzig). Prix: broché 25 marcs, relié 28 marcs. — *Le manuel des méthodes de travail en chimie minérale*, dont le Dr A. Stähler commence la publication, comprendra cinq volumes.

Celui qui vient de paraître montre que cet ouvrage constituera un monument important dans la littérature chimique. Il existait déjà des traités du même genre pour la chimie organique; en voulant en doter également la chimie minérale, l'auteur a tenu à traiter la question

dans son ensemble et d'une façon aussi complète que possible ; ce programme nécessitait, pour être rempli, une collaboration soigneusement choisie et particulièrement compétente.

Il faut féliciter le Dr A. Stähler d'avoir réussi aussi parfaitement dans le choix de ses collaborateurs et d'avoir maintenu dans leur production l'unité de direction vers le but visé par l'ouvrage.

Ce but est de mettre à la disposition des chimistes des laboratoires de recherches et d'industrie toutes les indications nécessaires pour trouver rapidement l'appareil et la méthode qu'il convient d'appliquer pour la solution des divers problèmes qu'ils ont à résoudre.

Dans le premier volume, on trouve des indications sur les dispositions à adopter dans l'installation d'un laboratoire et de ses annexes et sur tous les appareils qui en constituent l'outillage : matériel général, verrerie, appareils électriques (production et utilisation du courant, instruments de mesure, etc.), appareils de chauffage et de réfrigération. Après un chapitre consacré aux précautions à prendre dans les travaux de laboratoire, on trouve des instructions sur les opérations mécaniques et le montage des appareils, puis sur les opérations générales : séparation des corps (pulvérisation, décantation, filtration, turbinage) et préparation des mélanges.

Tous ces chapitres sont traités avec tous les développements nécessaires ; les outils et les appareils les plus récents et les plus perfectionnés y sont décrits soigneusement : on y trouve des indications précieuses sur tous les instruments de précision qui ont été utilisés dans les conquêtes modernes de la chimie minérale. Les prix des appareils spéciaux sont indiqués.

Ceci indique que les chimistes tireront le plus grand profit du manuel de Stähler ; ce sera souvent pour eux un aide précieux leur évitant des recherches fastidieuses dans les publications périodiques.

Les volumes suivants traiteront : des opérations physiques et chimiques (TOME II), des dosages physico-chimiques (TOME III). Les deux derniers volumes seront consacrés aux spécialités.

E. S.

Travaux pratiques de chimie organique, par FR. ULLMANN, traduit de l'allemand par R. CORNUBERT, ingénieur-chimiste. 2^e édition française. 1 vol. de 262 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 7 fr. 50. — Ayant eu, depuis un certain nombre d'années, l'occasion d'enseigner la préparation des substances organiques, le professeur Fr. Ullmann a été à même de recueillir un grand nombre d'observations en ce qui concerne les méthodes de travail et leur utilisation par les étudiants. Ce qui distingue le présent ouvrage des manuels analogues, c'est sa partie théorique, qui a pour but de familiariser dès le début avec les diverses méthodes permettant d'effectuer des opérations courantes, telles que la nitration, la réduction, la saponification ; on a fait ressortir les avantages et les inconvénients de chacune de ces méthodes, tout en démontrant, au moyen d'exemples, de quelle façon chacune d'entre elles trouve son application pour chaque cas particulier.

Quant aux préparations d'exercice, on a choisi de préférence celles qui demandent des matériaux peu coûteux et faciles à se procurer.

Les préparations sont groupées de telle façon que, la matière première étant donnée, on lui fait subir un cycle de transformations successives qui permettent à l'étudiant d'exécuter une série d'opérations importantes : c'est ainsi qu'en partant du benzène et en le transformant graduellement en monochlorobenzène, en chlorodinitrobenzène, en dinitrophénylamine et en nitroaminodiphénylamine, l'élève apprend à connaître la chloruration, la nitration, la condensation et la réduction partielle d'un composé polynitré.

Au cours de ce travail, l'auteur a décrit également une préparation obtenue par voie électro-chimique, ce mode d'obtention présentant de l'intérêt pour une certaine classe de combinaisons. Enfin, dans la préparation du biphenyle, on a démontré comment l'action calorifique du courant peut être mise à profit pour les réactions pyrogénées.

La fabrication des celluloses de papeterie autres que celle du bois,

par H. de MONTESUS DE BALLORE, ingénieur civil. 1 vol. de 294 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs. 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, V^e). Prix : 12 francs. — Les papiers peuvent être divisés en trois grandes classes : le papier de luxe, le papier d'usage courant et le papier de pliage. La consommation du papier de luxe croît, cela est certain, mais très lentement, et cette industrie trouvera toujours à s'alimenter en matière première, d'autant plus que l'échelle de ses prix est plus élastique. Il n'en est pas de même pour la seconde classe, les papiers d'usage courant, c'est-à-dire ceux destinés aux usages journaliers, aux éditions, aux journaux, aux prospectus, et en général à tout ce qui s'imprime et s'écrit. C'est cette consommation qui va toujours en augmentant et dont les besoins se traduisent par des demandes de papier de plus en plus impérieuses. C'est pour répondre à ces besoins, qu'a considérablement augmentés la vulgarisation des machines à imprimer rotatives et à grand débit, que la papeterie a dû créer, elle aussi, les machines à papier à grande largeur et à grande vitesse, qui peuvent fabriquer jusqu'à 40 et 50 tonnes de papier par 24 heures; et c'est encore pour ces papiers-là qu'on dévaste les forêts. Lorsqu'il n'y aura plus de bois en quantité suffisante, avec quoi alimentera-t-on ces machines ? A ce moment-là, il ne restera plus que le bois provenant de la pousse annuelle des forêts réservées et aménagées pour des coupes périodiques, que la papeterie devra disputer aux autres industries.

Outre les bois, nous avons, pour alimenter la papeterie d'avenir :

Plantes croissant spontanément : bambou, papyrus, alfa.

Déchets de cultures : pailles (blé, seigle, avoine, riz), tiges de maïs, déchets de canne à sucre.

Déchets d'industrie : chiffons, câbles, cordes et ficelles, déchets de filature (coton, lin, chanvre, phormium, jute).

M. de Montessus de Ballore étudie spécialement chacune de ces matières, leur traitement, le rendement et l'usage des pâtes obtenues, et enfin, dans un dernier chapitre, il passe rapidement en revue quelques plantes qui ne paraissent avoir, tout au moins pour le moment, qu'un avenir très restreint en papeterie.

Mais auparavant, dans le chapitre Ier, l'auteur donne quelques principes de botanique et passe en revue les principaux caractères chimiques des éléments constituant les plantes; et, dans le chapitre II, il

décrit les méthodes de traitement permettant d'isoler industriellement la cellulose des plantes.

Cet ouvrage, écrit par un technicien, rendra les plus grands services aux spécialistes.

Evaporation des jus sucrés, par HORSIN-DÉON, ingénieur-chimiste, 1 vol. de 192 pages. (Geisler, éditeur, 1, rue de Médicis). Prix : 5 francs. — Avant la publication de cette étude, la question de l'évaporation n'avait jamais été étudiée à fond par les différents auteurs, qui s'y étaient fort peu attachés du reste et qui n'avaient même fait qu'effleurer le sujet. Les quelques documents épars qu'on rencontrait dans la littérature scientifique ne donnaient que des renseignements qui semblaient de prime abord contradictoires et dont il était impossible de tirer un enseignement utile. Par conséquent, l'auteur a dû créer de toutes pièces une théorie répondant aux données de la pratique journalière.

Il est ainsi parvenu à établir des formules permettant de calculer, avec une approximation plus que suffisante, les éléments d'un appareil d'évaporation ou de condensation à surface quelconque, résultat pratique vers lequel ont tendu tous ses efforts.

Les discussions qui ont suivi la publication de ces formules sont arrivées à démontrer leur justesse, et les différences qu'on rencontre chez divers auteurs qui, par la suite, ont présenté des façons différentes d'établir des calculs d'évaporation, ne reposent que sur la force même, et bien souvent le point de départ de leurs évaluations, mais le fond, c'est-à-dire les lois mêmes de l'évaporation qui ont été tracées sont demeurées immuables. C'est pourquoi l'auteur s'est étendu beaucoup plus sur la partie théorique que sur la partie pratique, qu'on trouvera simplement développée dans d'autres livres, et avec des points de vue qui peuvent différer sensiblement.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Diplôme de chimiste-expert. — La loi créant un diplôme de chimiste-expert est définitivement votée par le Parlement ; elle a été promulguée le 6 juin 1913 et publiée dans le *Journal officiel* du 8 juin. En voici le texte :

Article unique. — « Il est institué un diplôme de chimiste-expert, conféré après examens passés devant des jurys d'Etat nommés par les ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture.

« Ces jurys doivent être constitués par des membres du corps enseignant de l'Etat appartenant aux établissements publics de l'enseignement supérieur, à l'Institut national agronomique et à la Commission technique permanente instituée près les ministres de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie par l'article 3 du décret du 31 juillet 1906, complété par l'article 6 du décret du 6 août 1908.

« Ils siègeront une fois par an, s'il y a lieu, dans les villes dont l'Université est constituée par quatre Facultés ou dans les villes qui

possèdent une Faculté des sciences et une Ecole de plein exercice de médecine et de pharmacie.

« Ce diplôme de chimiste-expert sera délivré par le ministre de l'Instruction publique, à la suite d'examens dont le programme, ainsi que celui des études qui le précèdent, auront été arrêtés après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique et de la Commission technique permanente précitée.

« Il donnera seul le droit au chimiste-expert de s'intituler : chimiste-expert diplômé du Gouvernement.

« Un décret rendu en la forme des réglemens d'administration publique déterminera les diplômes ou titres nécessaires aux élèves pour suivre les études réglementaires.

« Il fixera le tarif des droits d'inscription, de travaux pratiques, d'examens et de diplôme à percevoir.

« A titre de disposition transitoire pendant l'année qui suivra la promulgation de ce décret, les chimistes-experts actuellement en exercice pourront obtenir le diplôme sur leur demande et sur la proposition d'une Commission instituée par les ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture.

« Chaque demande, accompagnée d'un exposé des titres et, s'il y a lieu, d'un état des services du candidat, devra être adressée au ministre de l'Instruction publique ».

Le texte de la loi qui vient d'être votée ne diffère guère de celui qu'avait voté le Sénat et que nous avons reproduit dans ce Recueil.

Le paragraphe portant la désignation des établissemens dans lesquels sera donné l'enseignement conduisant au diplôme de chimiste-expert a été supprimé.

Le paragraphe relatif à la situation des chimistes actuels est légèrement modifié ; le texte de la loi est très libéral, puisqu'il stipule que les chimistes pourront, dans le délai d'un an, s'ils en font la demande, obtenir le diplôme sans examen, à la condition que leur demande sera appuyée de leurs titres et des services rendus par eux et soumise à l'approbation d'une Commission instituée à cet effet par les ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture.

Compte rendu du VIII^e Congrès international de chimie appliquée à Washington et à New-York, par M. L. BARTHELEMY (*suite*) (1). — Voici l'originale conclusion de la communication de M. Eyde :

« Si vous me demandez ce qui, par-dessus tout, a contribué à un développement aussi rapide de cette industrie, je vous dirai que c'est surtout la confiance que m'accordèrent les financiers parisiens et la collaboration intime qui exista entre mes ingénieurs et moi. Nous étions pénétrés de la même pensée : créer quelque chose de grand et d'utile pour notre pays, et nous avions tous en vue la grande importance de cette industrie au point de vue international. Il y a, d'ailleurs, une chose que je désire vous dire et qui, plus que toute autre, a contribué au grand succès du développement de cette industrie, c'est qu'on a principalement employé dans ces travaux des hommes jeunes. Cette affirmation peut paraître étrange, mais

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 250.

« je vous assure que c'est le *manque d'expérience* qui a créé cette
« industrie. Si j'avais fait attention à tous les doutes, à toutes les
« hésitations qui me furent opposés par les soi-disant autorités pen-
« dant le développement de cette entreprise, l'industrie norvégienne
« du nitrate n'aurait jamais existé. Grâce à la jeunesse, à son cou-
« rage indompté, à son énergie et à son amour de l'action, cette
« œuvre a été faite, et, lorsque je jette un coup d'œil en arrière sur le
« travail accompli, je conserve un souvenir reconnaissant de tous
« les luttes que, comme patron, j'ai soutenues avec mes collabora-
« teurs ».

Passons maintenant à l'autre mode d'utilisation de l'azote atmosphérique.

D'après M. le Docteur Bernthsen, la fabrication synthétique de l'ammoniaque, qui paraissait, il y a peu de temps encore, un problème insoluble, est maintenant résolue grâce aux patients travaux de M. Haber et des chimistes de la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, et la première fabrique d'ammoniaque synthétique est en construction à Oppau, près de Ludwigshafen-sur-Rhin. On se rendra compte de la difficulté du problème lorsqu'on saura qu'il faut manier des gaz comprimés à une centaine d'atmosphères et les porter à une température supérieure à 400°. Dans ces conditions, l'hydrogène et l'azote se combinent sous l'influence d'agents catalytiques tels que le fer réduit chimiquement pur, le manganèse, le molybdène, le tungstène. Certains corps rendent plus actifs les catalyseurs : ce sont les oxydes, hydroxydes, sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou terreux. D'autres, au contraire, même à l'état de traces, détruisent l'effet des agents catalytiques : ce sont le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, le bore et leurs composés hydrogénés. Or, ces poisons peuvent être amenés soit par les gaz, soit par l'agent catalytique lui-même, et ce n'est pas là une des moindres difficultés du problème.

Une autre question est de savoir quelle est la meilleure méthode pour se procurer économiquement et à l'état de pureté l'azote et l'hydrogène entrant dans la fabrication de l'ammoniaque. Pour l'azote, nous savons déjà qu'on se propose de le tirer de l'air liquide. Pour l'hydrogène, il existe plusieurs moyens : c'est, notamment, un des sous-produits de l'électrolyse du sel ordinaire, et nous avons dit déjà que la *Badische Fabrik* se propose de le retirer du gaz à l'eau en liquéfiant les autres gaz par refroidissement.

Cette synthèse de l'ammoniaque constitue évidemment une tentative hardie et, quoi qu'en pense la *Badische Fabrik*, il semble que, pendant quelque temps encore, il sera prudent de commander son ammoniaque à la Compagnie du Gaz.

Séances des sections. — Avant de passer aux séances des sections, il convient tout d'abord de signaler une innovation bien américaine.

Dans chacune des salles, devant l'orateur, se trouvait un pavillon de phonographe transmettant, à l'aide de fils, les paroles dans un des coins de la salle où elles s'enregistraient sur des rouleaux qu'une jeune fille était chargée de changer et de classer au fur et à mesure de leur impression. C'était très joli en principe, mais, en réalité, cela ne fonctionna pas du tout. En effet, le rouleau n'enregistrait rien dans

les discussions où chacun parlait de sa place. D'autre part, dans les communications faites en une autre langue que l'anglais, c'était bien autre chose ; les rouleaux enregistraient bien, mais les jeunes personnes chargées de les reproduire n'y comprenaient rien. On ne pouvait évidemment pas leur demander de connaître les quatre langues officielles du Congrès, et je sais par expérience ce que devenait une communication française transcrite par un opérateur qui ne comprenait que l'anglais. Il n'est donc pas étonnant que les phonographes aient été supprimés dès le troisième jour.

Je n'ai pas la prétention de résumer ici les 750 mémoires présentés dans les 24 sections ou sous-sections du Congrès, et je me bornerai à résumer, sinon les principales communications, du moins celles qui présentent à mes yeux un intérêt plus immédiat.

Dans la section III A (Métallurgie et Mines), je dois signaler une communication de M. P. Heroult, de New-York, sur les *Récents modifications de la fabrication de l'acier au four électrique*.

D'après M. Heroult, le progrès de cette industrie a été longtemps retardé par suite des insuccès éprouvés dans leurs essais par un grand nombre de personnes non compétentes. Maintenant, le développement est rapide, et la production de 1910, en Allemagne, en Autriche et aux Etats-Unis, a plus que doublé celle de 1909. En Europe, on cherche surtout à faire des aciers spéciaux, mais, aux Etats-Unis, on va plus loin, et l'on espère, d'ici peu, produire au four électrique des rails au prix commercial. Ceux obtenus jusqu'à ce jour sont remarquablement exempts de traces d'oxydes ou de scories.

Le four électrique permet, en outre, de fabriquer dans de bonnes conditions des pièces d'acier fondu pour automobiles ; il permet aussi d'utiliser les débris achetés au prix bas des pièces contenant du chrome, du nickel et du vanadium.

La section III B (Explosifs) a entendu quelques communications susceptibles d'intéresser plus spécialement certains de nos collègues.

C'est d'abord celle de MM. Taffanel, directeur de la station d'essais de Liévin, et Dautriche, ingénieur des poudres et salpêtres ; elle est intitulée : *Dernières recherches de la station d'essais de Liévin sur les explosifs de sûreté pour mines grisouteuses et poussiéreuses*.

Les auteurs rappellent que la règle admise en France pendant vingt ans, et qui prenait comme critérium de leur sûreté la température théorique de détonation des explosifs, a été reconnue insuffisante et récemment abandonnée. Ils rappellent également que les règles généralement admises à l'étranger, et qui sont basées sur l'essai pratique d'inflammation par le tir au canon d'acier, sont encore plus critiques. En effet, les travaux de la station de Liévin ont établi que le problème est beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait cru tout d'abord, le mécanisme de l'inflammation du grisou et des poussières étant éminemment variable suivant les conditions du tir. En résumé, actuellement, tout ce qu'on croyait savoir est démolí, et il s'agit de reconstruire. Le mémoire indique les points déjà acquis : influence du bourrage, de la densité d'encartouchage, de l'enveloppe des cartouches, de la paroi du trou de mine, de la trituration du mélange explosif, de la longueur et du diamètre du canon d'épreuve, etc. On voit, par l'énoncé de ces conditions, la complexité du problème à résoudre, mais on peut avoir confiance dans l'esprit méthodique de M. Taffanel

pour le mener à bonne fin. Je dois ajouter que, pour être mieux compris de son auditoire, M. Taffanel a fait sa communication en anglais et même dans un anglais très pur et très littéraire, ce qui lui a valu les félicitations très méritées des auditeurs.

Une autre communication, intéressante surtout pour nos collègues de la première section, émane de M. Arthur Lee Robinson et est intitulée: *Incidents de détonateurs survenus dans la construction du Canal de Panama.*

L'orateur expose que, pendant les travaux du canal, de nombreux accidents se produisirent par suite de la rencontre de dynamite inexplosée par les pelles à vapeur. Il faut dire que, durant la seule année 1907, 5.087.000 livres de dynamite furent employées dans les travaux où 250 perforatrices étaient en service.

Les recherches entreprises pour remédier à cet état de choses montrèrent que les ratés étaient dus, non à l'explosif, mais aux amorces électriques dont les douilles se détérioraient et, point important, que cette détérioration provenait, non pas de l'extérieur, mais de la composition et du mode de fabrication des amorces elles-mêmes. On remédia à cet inconvénient, mais on en rencontra un autre dans l'irrégularité de la résistance des dites amorces en présence du courant. On fit donc de nouvelles études qui établirent :

1^o Que, pour un temps donné, il fallait, pour faire partir les amorces, une intensité de courant variant de 44/100 à 76/100 d'ampère ;

2^o Que, avec un courant constant, il fallait des temps variables pour faire détoner les amorces.

Il était donc facile de comprendre pourquoi, avec un grand nombre d'amorces reliées en série, on ne pouvait éviter de nombreux ratés. On dut donc renoncer à l'amorçage en série pour le remplacer par le montage en dérivation.

M. Robinson ajoute, ce qui ne nous étonnera pas, qu'il eut de grandes difficultés pour faire changer d'habitude à ses ouvriers.

Il me faut encore citer une communication du docteur Brunswig, de Berlin, sur *Un nouveau mode d'amorçage des explosifs tendant à augmenter considérablement leur effet utile.*

On sait que M. Dautriche, ingénieur français des poudres et salpêtres, a trouvé un mode à la fois très simple et très élégant pour la détermination de la vitesse de détonation des explosifs au moyen du cordeau détonant au trinitrotoluène. Ce procédé repose sur cette remarque qu'au point d'intersection de deux ondes explosives cheminant en sens contraire, il y a production d'un effet mécanique beaucoup plus intense. C'est en s'appuyant sur ce principe que M. le docteur Brunswig a eu l'idée d'établir un dispositif grâce auquel la rencontre de deux ondes explosives détermine l'explosion de la charge. Ce dispositif est d'ailleurs très simple. Il consiste en un bout de cordeau détonant, recourbé en boucle. On amorce la détonation des deux extrémités rapprochées de la boucle avec un détonateur ordinaire, et les deux ondes, cheminant en sens contraire, donnent une énergie initiale beaucoup plus grande au point de leur rencontre. Or, on sait que l'effet utile d'un explosif varie beaucoup avec l'énergie initiale qui provoque sa détonation ; c'est ainsi, par exemple, qu'une cartouche de dynamite détonant avec une capsule à charge de Ogr.50 de fulminate, produit des effets mécaniques moindres qu'avec une

capsule de 1 gr. L'idée du docteur Brunswig était bonne à signaler, car elle ouvre une nouvelle voie qui pourra être féconde en résultats.

(A suivre).

Cours pratique d'analyse par volumétrie physico-chimique (24-29 juillet 1913). Donné au laboratoire de chimie-physique de l'Université de Lausanne sous la direction de MM. Dutoit et Duboux. Méthode des conductibilités électriques appliquée spécialement à l'analyse des vins. — Ce cours a pour but de mettre les chimistes-analystes au courant des nouvelles méthodes d'analyse par les conductibilités électriques, et cela dans un minimum de temps. Il comprendra : 1^o quelques leçons théoriques relatives aux principes généraux de la méthode et à ses applications ; 2^o de nombreux exercices pratiques et des analyses effectuées par les participants eux-mêmes.

Les exercices sont choisis de telle sorte que les dosages qui sont toujours exigés (cendres, sulfates, chlorures, acide tartrique, acidité) soient effectués en premier lieu. Les dosages des autres éléments du vin (phosphates, potasse, chaux, magnésie, acide malique, acide succinique, etc.), auxquels le chimiste procède rarement, faute de méthodes rapides et précises, seront démontrés ensuite. Enfin, quelques exercices sur la détermination de l'alcalinité totale et de l'acidité faible des vins montreront aux chimistes que la méthode des conductibilités permet de doser des éléments importants que ne décelez pas l'analyse ordinaire.

Les inscriptions sont reçues jusqu'au 10 juillet par M. le professeur Paul Dutoit, rue Solitude 19, Lausanne.

Le coût de l'inscription est de 50 fr. et donne le droit de suivre les cours et les exercices pratiques, ainsi que de disposer des appareils et du matériel nécessaires pour les analyses.

Exposition de l'altération et de la falsification des denrées alimentaires. — Durant l'Exposition internationale qui a lieu à Gand d'avril à novembre 1913, il y aura une Exposition nationale de l'altération et de la falsification des denrées alimentaires. Cette Exposition se tiendra dans le pavillon affecté à la ville de Bruxelles.

Congrès international pour la lutte contre l'altération et la falsification des denrées alimentaires.

— Un Congrès international aura lieu à Gand, du 1^{er} au 3 août 1913, pour la lutte contre l'altération et la falsification des denrées alimentaires.

Le président du Comité d'organisation de ce Congrès est M. Camille de Bruyne, professeur à l'Université de Gand ; les vice-présidents sont MM. Wauters, de Bruxelles ; de Waele, de Gand ; Margulies, banquier, et Mme la baronne Osyde Zegwaart, d'Anvers ; secrétaires généraux : MM. Vandevelde, de Gand, et Neuckens, de Bruxelles.

Le Congrès comprendra quatre sections : 1^o section de chimie ; 2^o section d'hygiène ; 3^o section de consommation et d'enseignement ; 4^o section législative.

La cotisation à verser est de 10 francs.

Adresser les demandes à M. Neuckens, secrétaire général, à l'Hôtel de Ville, Bruxelles.

Concours. — Un concours s'ouvrira, au mois d'octobre 1913, pour l'emploi de six chimistes de première, deuxième, troisième ou quatrième classe du service des poudres.

Les candidats sont invités à faire parvenir, avant le 23 septembre prochain, leurs titres et références au directeur du laboratoire central des poudres, 12, quai Henri IV, à Paris. Il recevront de cet établissement tous renseignements complémentaires sur les conditions et la date exacte du concours.

Distinction honorifique. — Nous apprenons avec plaisir que M. Pellet, président d'honneur du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, vient d'être nommé *officier de l'ordre de Léopold II* (de Belgique). Nous lui adressons nos bien sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

ON DEMANDE CHIMISTE analyste connaissant particulièrement l'analyse des fers, fontes, aciers ordinaires et spéciaux, bronzes et laitons ordinaires et spéciaux, antifrictions, 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*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales D. B.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse des bauxites,

Par M. Ernest MARTIN (1).

Les bauxites renferment, comme principaux constituants, de l'eau combinée, de l'alumine, de la silice, du peroxyde de fer, de l'acide titanique et quelquefois de la chaux. Il y a aussi, mais en très petite quantité, du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du vanadium; on ne tient pas compte de ces corps dans les analyses courantes.

L'analyse des bauxites est assez délicate, en raison de leur attaque difficile, de la présence de l'acide titanique et aussi de la difficulté d'isoler et de peser directement l'alumine, qui cependant en est le principal constituant.

Ces raisons expliquent les différences, quelquefois importantes, constatées entre les résultats obtenus par divers laboratoires pour des échantillons identiques.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES MÉTHODES EN USAGE. — *De l'attaque.* — La plupart des chimistes attaquent les bauxites par fusion avec le mélange des carbonates. Je reproche à ce mode opératoire d'introduire dans les solutions une forte quantité de sels alcalins, qui rendent difficilement complets les lavages des hydrates précipités, lesquels sont toujours volumineux.

L'attaque directe par fusion avec les bisulfates alcalins présente le même inconvénient et, de plus, celui de laisser un plus fort résidu insoluble.

Il est bien préférable de faire l'attaque par les acides, suivant la méthode indiquée plus loin.

TITRAGE AU PERMANGANATE DE POTASSIUM. — *a) Titrage du fer et du titane après réduction par le zinc.* — Le titrage se fait généralement sur une partie aliquote du liquide provenant de l'attaque et après sa réduction par le zinc. Pendant la réduction, le titane passe à l'état de sels de sesquioxyde, et le fer à l'état de sels ferreux. J'ai constaté qu'en réalité la réduction du titane est difficilement complète; de plus, la liqueur s'oxyde avec une extrême facilité au moindre contact de l'air. Au titrage, c'est le titane qui utilise le premier le permanganate, mais il est impossible d'ap-

(1) Cet article a paru dans le *Moniteur scientifique* d'avril 1913.

précier le moment où, cette oxydation terminée, celle du fer commence.

Dans certains laboratoires, on se contente de titrer globalement la somme : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{TiO}^2$ en s'arrêtant à l'obtention de la teinte rose. Le titre de la liqueur de permanganate est, en effet, le même pour l'acide titanique que pour le peroxyde de fer, $\frac{\text{Fe}^2\text{O}^3}{160}$ correspondant à $\frac{2\text{TiO}^2}{160}$. Les dosages séparés des deux constituants sont le plus souvent utiles et mêmes indispensables pour des bauxites destinées à la fabrication de produits réfractaires. Il est, de plus, comme je l'ai indiqué, impossible d'obtenir en pratique une réduction bien parfaite ; la somme $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{TiO}^2$ ainsi fixée sera donc toujours trop faible.

b) Titrage du fer seulement, après réduction par l'acide sulfureux ou par l'hydrogène sulfuré. — L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré réduisent le fer et sont sans action sur les sels de titane. Il semble donc facile, après avoir ainsi réduit le fer, de le titrer au permanganate de potassium.

La difficulté est de chasser entièrement l'excès du gaz réducteur. C'est ainsi qu'en utilisant, comme le font beaucoup de chimistes, des sulfites ou mieux des bisulfites alcalins, on obtient une réduction complète des sels ferriques, mais il est ensuite impossible de priver la liqueur de l'excès d'acide sulfureux qu'elle renferme. Il est facile de se rendre compte du fait par l'essai suivant.

En ajoutant un sulfite ou un bisulfite alcalin pur à de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et en faisant bouillir, on constate que, même après plusieurs heures d'ébullition, la solution absorbe encore des volumes appréciables de liqueur titrée de permanganate. On obtient donc, par ce moyen, des chiffres en fer trop élevés.

MÉTHODE A LA SOUDE. — Cette méthode d'analyse ne donne pas séparément le fer et le titane ; elle consiste à peser, d'une part, la somme : $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{TiO}^2$, obtenue en précipitant par l'ammoniaque une partie de la liqueur, et, d'autre part, la somme : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{TiO}^2$, résultant de la précipitation d'une deuxième portion de la liqueur par la soude. L'alumine est déduite par différence. Le précipité fer et titane contenant de la soude doit être repris ; on reprecipite ensuite par l'ammoniaque.

Ayant eu à étudier tout particulièrement cette méthode, j'ai constaté que le poids : fer et titane était toujours trop fort et par suite celui de l'alumine trop faible. L'erreur, généralement supé-

rière à 1 p. 100, est due à ce qu'il reste toujours dans le précipité : fer + titane, de l'alumine et quelquefois même de la silice apportée par la soude ou provenant de l'attaque des vases. En faisant un deuxième et même un troisième traitement par la soude, après redissolution du précipité, on n'obtient pas de meilleurs résultats.

AUTRES MÉTHODES DE SÉPARATION ET DE DOSAGE. — La séparation directe de l'alumine à l'état de phosphate ne convient pas à l'analyse des bauxites ; la présence du titane gêne, et, de plus, l'alumine est trop abondante par rapport au fer.

La séparation de l'alumine par l'hyposulfite de sodium ne peut se faire, l'acide titanique précipitant en même temps.

La précipitation électrolytique du fer, aussi bien en solution citrique qu'en solution oxalique, donne de mauvais résultats. Il est impossible d'empêcher de l'alumine de se déposer en même temps que le fer et, en outre, le dépôt du fer est très difficilement complet.

Pour terminer cet aperçu sur les méthodes ordinairement utilisées, je dois signaler la séparation du fer d'avec l'alumine par le sulfure d'ammonium en milieu citrique ou tartrique. Cette méthode, préconisée par M. Taurel, donne de bons résultats ; elle présente seulement l'inconvénient de l'emploi du sulfure d'ammonium. M. Taurel précipite en premier lieu l'acide titanique par ébullition et en liqueur formique(1).

MÉTHODES ÉTUDIÉES ET ADOPTÉES PAR L'AUTEUR. — Il s'agit de deux méthodes, l'une utilisée depuis longtemps dans mon laboratoire et que je désignerai : première méthode ; l'autre que j'applique depuis peu de temps et que j'appellerai : deuxième méthode.

Ces deux procédés d'analyse des bauxites, soumis à de nombreux contrôles, ont été reconnus comme donnant des résultats exacts.

OPÉRATIONS COMMUNES AUX DEUX MÉTHODES. — *Préparation de l'échantillon.* — Une partie de l'échantillon est passée au tamis n° 80 ; il est à recommander, si la bauxite est très humide, de la sécher préalablement, sans dépasser 105°. Quelques gr. de la partie tamisée sont porphyrisés au mortier d'agate assez longtemps pour qu'on ne sente plus sous le pilon des grains résistants. La matière porphyrisée est ensuite entièrement séchée à l'étuve réglée à 100°-105°, puis conservée sous un dessiccateur.

Les résultats sont généralement rapportés à la bauxite sèche.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 323..

On dose, s'il y a lieu, l'humidité du minerai sur des échantillons spéciaux.

Perte au feu (eau combinée). — On la détermine sur 1 gr., en faisant usage d'un creuset en platine couvert. Il est inutile d'avoir recours au chalumeau ; un bon brûleur suffit. Il est important de chauffer très modérément au début, afin d'éviter l'entraînement d'une petite quantité de la matière.

Attaque. — Un gr. du minerai est introduit dans une fiole de 250 cc. environ ; on ajoute 15 cc. d'eau régale (parties égales d' HCl et d' AzO^3H), puis 30 cc. de SO^4H^2 à 50° B., qui est obtenu en mélangeant des volumes égaux d'eau et d'acide à 66° B.

On expose la fiole au bain de sable en chauffant modérément au début, puis plus fort ; après le départ des acides chlorhydrique et azotique et après concentration, il se dégage des vapeurs blanches ; on continue l'attaque jusqu'à obtention d'une masse solide de sulfates baignant dans l'excès d'acide ; on laisse refroidir, puis on ajoute de l'eau (50 cc. environ) ; on reprend au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des flocons légers en suspension.

PREMIÈRE MÉTHODE. — *Silice*. — La solution provenant de l'attaque est filtrée au-dessus d'une fiole jaugée de 500 cc. ; on lave complètement à l'eau chaude ; le filtre est brûlé dans un creuset en platine, et le résidu siliceux restant est fondu avec une très petite quantité de bisulfate de potassium ; la masse fondue est reprise à l'eau chaude acidulée par SO^4H^2 ; la reprise est assez longue ; lorsqu'elle est terminée, on filtre au-dessus de la fiole de 500 cc. contenant le premier filtratum ; on lave à l'eau bouillante ; le filtre est brûlé sans dessiccation préalable, et la silice obtenue est pesée.

La reprise au bisulfate est nécessaire, car il reste toujours, après l'attaque, de 4 à 8 milligr. de corps étrangers à la silice ; on utilise, pour cette reprise, 0gr.50 de bisulfate au plus.

La solution contenue dans la fiole jaugée est amenée au volume de 500 cc. après refroidissement et rendue homogène par agitation.

Alumine + peroxyde de fer + acide titanique. — On prélève 200 cc. (= 0gr.4 de bauxite) du liquide de la fiole jaugée ; on précipite par l'ammoniaque, puis on fait bouillir pendant quelques minutes pour chasser l'excès d'ammoniaque ; on filtre et on lave le précipité ; comme il ne reste que peu de bases non précipitées et que la solution est privée d' HCl , le lavage est facilement complet. Le précipité est calciné, puis pesé. La calcination doit être poussée au blanc ; il est aussi à conseiller d'ajouter un peu de

carbonate d'ammoniaque pur, puis de calciner à nouveau, afin de chasser entièrement SO^{II}_2 .

Chaux. — Les eaux filtrées de l'opération qui précède sont additionnées d'oxalate d'ammonium et portées à l'ébullition ; si, après un repos de quelques heures, il s'est formé un précipité, c'est que la bauxite examinée contient de la chaux. On filtre, s'il y a lieu, et on lave le précipité à l'eau chaude. L'oxalate de chaux, calciné ou titré au permanganate de potassium, donne la chaux.

Acide titanique. — On prélève 250 cc. (= 0 gr. 5 de bauxite) de solution de la fiole de 500 cc., qu'on introduit dans une fiole d'au moins 1 litre de capacité ; on neutralise par l'ammoniaque jusqu'à obtention d'un léger précipité, qui est ensuite redissous par 1 ou 2 gouttes de SO^{II}_2 étendu ; on ajoute 2 cc. de SO^{II}_2 à 50° B. (le même qui sert aux attaques) ; on étend la solution à 1/2 litre environ, et l'on porte à l'ébullition ; on retire du feu pour ajouter 10 cc. d'une solution saturée de bisulfite de soude (sel pur). La solution est alors portée à l'ébullition ; l'eau évaporée est remplacée à deux ou trois reprises par l'eau chaude ; l'acide titanique est précipité ; on ajoute deux gouttes de bisulfite, puis, après refroidissement, on bouche la fiole, et on la dispose inclinée sur un valet ; après dépôt, on filtre en décantant d'abord le liquide limpide ; le précipité obtenu passe rarement au travers des filtres et se lave facilement ; après lavage, on calcine sans dessiccation préalable. L'acide titanique est pesé.

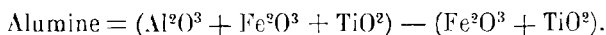
Peroxyde de fer. — Le liquide filtré du dosage de l'acide titanique est additionné de quelques gouttes de brome pur ; l'excès de brome est chassé par ébullition, et la liqueur chaude est précipitée par AzH_3 ; le précipité est filtré et lavé à l'eau bouillante ; on dissout le précipité contenu sur le filtre à l'aide de SO^{II}_2 dilué, en étalant le filtre dans une capsule ; on utilise en tout 30 cc. de l'acide à 50° B. ; la solution est filtrée, afin de la débarrasser du premier filtre, puis on réduit par le zinc dans un courant d'acide carbonique. Le zinc utilisé doit être exempt de fer. La réduction achevée, on filtre rapidement sur du coton de verre, puis on titre au permanganate de potassium ; la liqueur titrée de permanganate convenable au dosage doit être telle que 1 cc. corresponde à 0 gr. 005 environ de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$.

Il est indispensable, après le traitement au brome, de bien suivre le manuel opératoire indiqué. En réduisant directement la solution par le zinc, sans précipiter par AzH_3 , on obtient des chiffres en fer trop forts.

J'avais recours autrefois à l'acide azotique. Il fallait alors utili-

ser, surtout avec les bauxites riches en fer, un volume assez fort d'acide et faire bouillir pendant longtemps. En employant cet acide, il est prudent de calciner le précipité des hydrates et de reprendre ensuite les oxydes par HCl, ce qui est très long. Ces raisons m'ont fait préférer l'usage du brome.

Alumine. — Se déduit par différence :



DEUXIÈME MÉTHODE. — *Peroxyde de fer.* — Après l'attaque et la reprise, ajouter à la solution 40 cc. d'HCl fort; titrer à l'ébullition avec une solution de chlorure stanneux, en s'arrêtant à la disparition de la teinte jaune. Le titrage doit se faire à la lumière du jour.

Il est commode de faire usage d'une burette à pince munie d'un tube capillaire deux fois recourbé; la partie horizontale du tube doit avoir 15 centim. environ, et son diamètre intérieur 4 millim. au maximum; avec ce dispositif, la colonne de liquide ne se coupe pas. Quant à la liqueur convenable de chlorure stanneux, on la prépare en dissolvant 40 gr. du sel dans 50 cc. d'HCl, puis étendant à un litre. Le titre est déterminé par une solution de chlorure ferrique contenant 40 gr. de métal par litre. Pour fixer le titre, on prend 40 cc. de la liqueur de fer. La liqueur d'étain (conservée dans une atmosphère d'acide carbonique) doit être titrée de nouveau à chaque série de dosages.

Le titrage doit commencer après quelques instants d'ébullition; il est important que l'ébullition soit maintenue jusqu'à sa fin. Avec les bauxites très siliceuses, l'ébullition est irrégulière, et il peut se produire des projections. Afin d'éviter cet accident, il est bon de se servir d'un petit bain de sable. Le virage est très net, mais non instantané. On calcule en Fe^2O^3 . Le titane n'exerce aucune influence.

Silice. — La solution ayant servi au titrage du fer est diluée à l'eau chaude, puis filtrée. Le filtratum est recueilli dans une fiole jaugée de 500 cc.; le précipité est lavé à l'eau chaude, calciné dans un creuset en platine et pesé; la silice est alors chassée par l'acide fluorhydrique; on ajoute, de plus, 2 gouttes de SO^2H^2 . Le faible résidu restant est pesé après avoir été fortement calciné; en retranchant son poids du précédent, on obtient la silice.

Le résidu laissé par l'acide fluorhydrique est fondu avec quelques centigr. de bisulfate de potassium; la masse est reprise par l'eau acidulée, et le liquide limpide est ajouté à celui de la fiole de 500 cc. La solution du ballon jaugé est partiellement neutralisée, de manière à ne pas avoir une trop forte acidité, puis elle

est soumise à un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain ; on complète le volume à 500 cc. et l'on filtre sur filtre sec, pour éliminer l'étain. Il est inutile de tenir compte du volume du précipité.

Alumine + peroxyde de fer + acide titanique. — 200 cc. (= 0 gr. 4 de bauxite) de la liqueur filtrée sont prélevés ; on peroxyde par le brome ou par AzO^3H , puis on précipite par AzH^3 . La suite du dosage est opérée comme avec la première méthode ; toutefois il est indispensable de laver jusqu'à disparition totale de HCl.

Chaux. — La chaux est déterminée sur la liqueur filtrée du dosage précédent, et en opérant comme pour la première méthode.

Acide titanique. — Son dosage est effectué sur 250 cc. de la solution filtrée (= 0 gr. 5 de bauxite) ; on précipite par ébullition comme il a été dit au sujet de la première méthode.

En neutralisant par AzH^3 , on a un précipité brunâtre, qui se redissout facilement par l'addition de 2 cc. de SO^3H^2 à 50° B. ; on fait bouillir pendant 1/2 heure pour chasser H^2S ; après ce temps seulement, on ajoute les 10 cc. de la solution saturée de bisulfite de sodium, et l'on porte encore à l'ébullition pendant une 1/2 heure.

Alumine. — Se déduit par différence :

$$\text{Alumine} = (\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{TiO}^2) - (\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{TiO}^2)$$

ANALYSE RAPIDE DES BAUXITES PAR LA MÉTHODE PRÉCÉDENTE MODIFIÉE. — Les modifications en question rendent la méthode précieuse aux exploitations de bauxites et aux fabrications utilisant ce minerai, cela toutes les fois que les résultats ne peuvent être attendus trop longtemps. Je ne conseille pas l'emploi de cette méthode modifiée pour les transactions commerciales.

Le fer et la silice sont déterminés comme il a été dit. Le résidu, toujours faible, laissé par l'acide fluorhydrique, n'est pas repris.

Le liquide privé de la silice est amené au volume de 500 cc. sans enlever l'étain.

Acide titanique. — L'acide titanique est dosé colorimétriquement par l'eau oxygénée. Le dosage se fait par comparaison et en se servant d'une liqueur titrée d'acide titanique. La solution titrée, est préparée en fondant 1 gr. d'acide titanique pur et sec avec un excès de bisulfate de potassium, reprenant par l'eau fortement acidulée à l'aide de SO^3H^2 et complétant le litre ; 1 cc. de cette solution renferme 0 gr.001 d'acide titanique.

Le titrage colorimétrique peut se faire simplement comme il suit : on prélève 50 cc. de la solution de la fiole jaugée (= 0 gr. 1

de bauxite), qu'on introduit dans une éprouvette cylindrique; on mesure, d'autre part, 50 cc. d'eau distillée, qui sont transvasés dans une éprouvette semblable à la première; au liquide de chacune des éprouvettes on ajoute 5 cc. d'eau oxygénée; le liquide provenant de l'attaque de la bauxite se colore en jaune, et l'intensité de la coloration dépend de la teneur en titane. La solution type est restée incolore; on ajoute à cette solution, à l'aide d'une burette, de la liqueur titrée de titane jusqu'à égalité de teinte dans les deux éprouvettes. Il est important de rendre les liquides homogènes avant d'observer les teintes et de conserver des dilutions égales par addition d'eau pure à l'éprouvette qui ne reçoit pas la liqueur titrée. A chaque cc. de liqueur de titane utilisé correspond 1 p.100 d'acide titanique pour la bauxite.

Pour avoir une précision plus grande, on peut faire usage d'un colorimètre.

Le fer influe peu sur les résultats; on peut facilement, d'ailleurs, tenir compte de son action en ajoutant à la solution type une quantité équivalente de chlorure ferrique.

Chaux. — Sur une deuxième partie aliquote de la solution, on recherche et l'on dose, s'il y a lieu, la chaux, après avoir enlevé le fer et l'alumine. Les bauxites contiennent assez rarement de la chaux.

Alumine. — Elle s'obtient ici par différence.

COMPOSITION DES BAUXITES. — Les principaux gisements de bauxites se trouvent dans le sud-est de la France. Le minerai extrait provient presque totalement du Var, des Bouches-du-Rhône et de l'Hérault. Le département du Var possède les mines les plus importantes.

Les bauxites ont des compositions très variables. Leur couleur varie du blanc au rouge, et il n'est pas rare de trouver du minerai à teintes variées. Il se produit assez souvent des changements importants de composition dans un même gisement.

Ces considérations générales montrent l'utilité des analyses fréquentes dans les exploitations et les soins qui doivent être apportés aux échantillonnages destinés à fixer les compositions moyennes des lots.

Le tableau ci-dessous donne, à titre de simple renseignement, les analyses de quelques échantillons de bauxite :

Provenance	Couleur	Perte au feu (eau combinée)	Silice	Oxyde ferrique	Acide titanique	Chaux	Alumine
Var							
<i>Arrondissement de Bri- gnoles :</i>							
Mines aux envi- rons de Bri- gnoles.....	1... Bauxite rouge	12,90	1,76	21,38	2,21	—	60,70
		11,62	1,13	24,56	80	—	59,66
	2... »	12,86	2,00	20,60	2,82	0,42	61,23
		14,70	19,13	5,11	1,52	0,52	56,96
	3... Bauxite rosée	14,86	4,34	5,41	1,59	—	71,60
		15,06	8,01	3,07	2,85	—	70,80
	4... Bauxite lilas	16,10	21,06	3,47	2,95	1,80	53,59
		15,89	13,20	3,62	2,88	—	63,50
	5... »	15,08	14,30	3,57	2,10	—	62,87
		15,10	10,60	0,74	1,60	—	68,90
6... Bauxite blanche	13,33	3,20	15,81	2,70	—	64,69	
	14,00	9,95	4,50	3,00	—	67,80	
<i>Le Val.....</i>	1... Bauxite rouge	13,35	0,90	17,95	3,05	—	64,60
<i>Vins.....</i>	2... Bauxite blanche	13,90	8,20	4,22	3,10	—	70,38
	1... Bauxite rouge	12,10	2,90	21,50	2,50	—	61,00
Mines aux envi- rons de Ma- zanges.....	2... »	14,80	9,20	13,10	2,35	—	60,55
	3... Bauxite rosée	14,65	6,30	8,00	2,25	—	68,75
	4... Bauxite violette	15,95	17,30	5,05	2,63	—	59,72
	5... Bauxite blanche	15,80	8,00	2,01	3,40	—	70,74
	<i>Fox-Amphoux.....</i>	Bauxite rouge	13,63	4,10	27,14	2,60	—
<i>Sillans.....</i>	»	11,42	1,05	29,27	2,85	—	55,35
<i>Rognette.....</i>	»	20,57	0,27	20,10	2,81	—	56,00
<i>Rians.....</i>	»	12,70	19,55	16,22	2,78	—	48,40
<i>Arrondissement de Dra- guignan :</i>							
<i>Le Luc.....</i>	1... »	12,72	2,80	20,27	2,96	0,68	60,30
	2... »	12,90	2,40	20,17	2,84	—	61,50
	3... »	12,60	1,70	19,82	2,98	—	62,86
	4... »	12,66	2,16	20,69	2,82	—	61,57
Bouches-du-Rhône :							
<i>Maussane ..</i>	1... »	19,80	2,20	14,00	2,50	—	61,30
	2... »	18,90	1,54	21,21	3,34	—	54,86
	3... Bauxite blanche	19,80	12,30	3,45	3,70	—	60,20
<i>Paradou ...</i>	1... Bauxite rouge	15,10	2,70	21,30	2,90	—	57,80
	2... »	15,58	3,73	4,74	3,00	—	72,76
Hérault :							
<i>Bédarieux</i>	Bauxite blanche	15,10	1,60	0,67	3,80	—	78,53
Provenances di- verses.....	1... Bauxite rouge	12,50	5,25	24,21	2,28	—	55,51
	2... »	13,10	22,20	12,03	2,05	—	50,30
	3... Bauxite rosée	15,60	5,95	5,09	2,39	—	70,82
Ariège :	Bauxite rosée	14,79	12,02	4,71	3,32	traces	64,80

Perfectionnement des méthodes gravimétriques d'analyse, nécessitant la calcination d'un précipité,

Par M. GEORGES RAY,

Professeur à l'Ecole coloniale d'agriculture de Tunis.

On sait que les méthodes classiques de dosage, par pesée d'un précipité après calcination (BaSO_4 , $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}_7$, CaO), sont rendues délicates :

1° par la difficulté qu'on éprouve à séparer correctement le précipité, ce qui nécessite une filtration sur papier spécial à feutrage serré (tel que le n° 589 de Schleicher et Schüll), un lavage prolongé du précipité et une dessiccation à l'étuve du filtre et de son contenu ;

2° par le trouble qu'apporte à la calcination du précipité la présence du filtre (action réductrice particulièrement fâcheuse dans le cas de BaSO_4), ou, si l'on calcine le filtre à part, par la minutie des opérations tendant à éviter toute perte de matière dans les transvasements.

J'évite ces inconvénients multiples, tout en gagnant un temps considérable, en supprimant les filtrations, en séparant et en lavant les précipités au centrifugeur, après quoi ces précipités sont séchés et calcinés dans les tubes mêmes qui ont servi à les isoler.

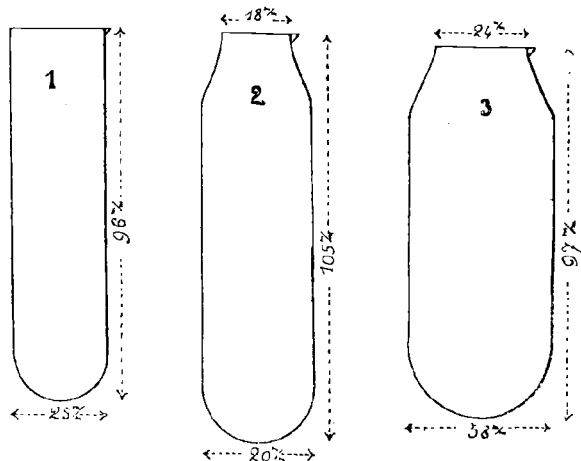
Pour arriver à ce résultat, j'ai été conduit à faire établir des tubes de centrifugeur *en quartz*, seule matière transparente résistant à l'action des hautes températures (point de fusion 800°). De plus, les objets en verre de quartz (1) subissent sans dommage les variations de température les plus brusques, ne sont pas hygroscopiques, sont insolubles dans l'eau et les acides et sont moins attaqués par les solutions alcalines que les verres des meilleures qualités (2).

J'ai donc fait établir en quartz transparent plusieurs modèles de tubes pour centrifugeurs, d'abord de simples tubes à essais avec petit bec, destinés à servir dans un centrifugeur Jouan modèle C, obligeamment mis à ma disposition par M. le

(1) Fabriqués couramment aujourd'hui (brevets Heraeus à Hanau, Billon-Daguerre à Paris).

(2) Ces raisons ont d'ailleurs favorisé l'adoption, par les chimistes, des capsules de quartz pour remplacer, dans la plupart de leurs usages, celles de platine (voir par exemple : Arragon, *Substitution des capsules de quartz à celles de platine pour l'analyse des vins*, *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 72).

D^r Ch. Nicolle, directeur de l'Institut Pasteur de Tunis. Ces tubes m'ont été fournis par la maison Poulenc, suivant les dimensions indiquées au croquis ci-dessous (tube 1). Ils ont une



Modèles de tubes dont les dimensions sont réduites de moitié.

contenance utile de 34 cc. et reviennent à 12 fr. pièce. Leur faible capacité m'a conduit par la suite à commander des modèles plus grands et de forme un peu différente, destinés aux porte-tubes d'un centrifugeur *Turnilo* (appareil suffisant dans la pratique pour la séparation des précipités de densité élevée, malgré une vitesse de rotation et une commodité d'emploi bien moindres que dans le centrifugeur Jouan). Ces tubes, comme on peut s'en rendre compte par l'examen du croquis coté qui les représente (tubes 2 et 3), ont le fond rond, le corps cylindrique et l'extrémité supérieure conique, avec un léger bec. Leur contenance utile est, pour le petit modèle, de 45 cc., et, pour le grand, de 85 cc. Ils m'ont été vendus respectivement 12 fr. 50 et 23 fr. 30 pièce, par la Maison Neveu. Tous les tubes avaient été numérotés par le fabricant, ceux du type 1 par dépolissage au jet de sable, les autres au moyen d'un petit chiffre fait d'un fil de quartz fondu.

Par l'emploi de ces tubes spéciaux, on abrège considérablement les opérations de précipitation, de lavage et de séchage des précipités ; on réalise, en outre, la calcination directe au bec Méker ou au chalumeau, sans avoir à craindre la moindre perte de matière. La seule précaution à observer est d'éviter de serrer fortement, dans une pince, un tube de quartz au moment où on le

chauffe brusquement, afin d'éviter une rupture rendue à peu près inévitable par l'effet de l'inégale dilatation.

Cela dit, on pourra juger de la commodité d'emploi des tubes de centrifugeurs en quartz, par l'essai simple d'un dosage d'acide sulfurique (dans une liqueur approximativement normale, par exemple), effectué comparativement par la méthode classique et par le procédé que je préconise. En plus de la période de dépôt à chaud du précipité de BaSO_4 (5 heures au moins), on gagne par les centrifugations un temps considérable. La filtration, délicate en raison de la ténuité du précipité, étant supprimée, on n'a qu'à faire suivre la précipitation d'une centrifugation, qui permet, après décantation du liquide limpide, de procéder sans retard au lavage. Quatre ou cinq lavages à l'eau bouillante suffisent en général pour que les eaux de décantation ne renferment plus de BaCl_2 . Chaque centrifugation ne demande que quelques minutes pour un appareil tournant à 2.000-2.500 tours. Sous l'influence de la force centrifuge, les précipités se collent énergiquement au fond des tubes, constituant des « culots » qu'on remet en suspension dans le liquide laveur, après décantation du liquide limpide surnageant. Il suffit, pour cela, de s'aider d'un agitateur constitué par un gros fil de platine, qu'on lave soigneusement à la pissette après usage, en recueillant, bien entendu, les quelques gouttes de liquide nécessaires à cette opération. Après chaque centrifugation, la décantation du liquide limpide se fait très aisément, sans qu'on ait à redouter les pertes par entraînement.

Quant au séchage du précipité, on l'accélère en mettant le précipité lavé en suspension dans un peu d'alcool absolu, centrifugeant, décantant, et séchant pendant quelques instants le tube au-dessus d'une flamme. On peut alors calciner immédiatement, ce qui se fait très rapidement et sans projections. Il ne reste plus qu'à peser le résidu calciné dans le tube lui-même, après refroidissement à l'exsiccateur. Il va sans dire qu'on a taré préalablement chaque tube de quartz, une fois pour toutes.

On voit que, si le temps gagné est loin d'être négligeable, l'exactitude reste rigoureuse, puisqu'on n'a à craindre aucune perte. En outre, les analyses en série se font, par ce procédé, avec la plus grande facilité (à raison de 4 ou 6 dosages menés de front).

Pour toutes ces raisons, la méthode est à recommander dans bien des cas, en particulier pour la détermination rapide et exacte des sulfates contenus dans les vins. Actuellement, on applique le plus souvent à cette recherche, et pour gagner du

temps, la méthode Marty, par approximations successives. Il serait bien préférable de faire, dans tous les cas, un dosage exact, qui par l'application du perfectionnement que je propose, ne demanderait pas sensiblement plus de temps que la méthode approchée.

Enfin, il va sans dire que la séparation et la calcination des précipités de phosphate ammoniaco-magnésien dans les dosages d'acide phosphorique, et celles de l'oxalate calcique dans les dosages de chaux, sont grandement facilitées et activées par l'emploi des tubes de centrifugeurs en quartz. Chacun pourra d'ailleurs s'en rendre compte à peu de frais, dans les laboratoires possédant un centrifugeur, sans qu'il soit nécessaire que j'insiste davantage.

Essai de la farine de moutarde,

PAR M. le D^r P. CARLES.

Les circonstances nous ayant appelé à faire un certain nombre d'essais de farine de moutarde, nous en avons profité pour vérifier dans quelle mesure sont fondées les objections faites à la méthode du Codex.

Notre collègue et ami Domergue (1), le premier, a reproché au dispositif décrit au formulaire officiel de donner des pertes d'allylsénévol. Le bouchon de liège ne lui inspire pas confiance, et il le remplace par un bouchon rodé. Son appareil élégant est la commodité même, mais nous ne le croyons pas nécessaire pour éviter les pertes.

M. Boutron (2) a fait de nombreuses objections : l'addition de l'huile dans l'appareil distillatoire est, dit-il, inutile, ainsi que celle de l'alcool ; le tube de dégagement n'a pas besoin de plonger dans l'ammoniaque ; il est indifférent de mettre cet alcali au début ou à la fin ; il est prudent de laver le tube à l'éther pour le purger des traces restantes de produit sulfuré ; il vaut mieux opérer sur 10 gr. de farine que sur 5, sauf à pousser moins loin la distillation ; après 12 et 24 heures de macération, les dosages sont supérieurs à ceux obtenus au bout de 3 à 4 jours ; une addition de 2 p. 100 d'acide tartrique au macéré majore les résultats ; enfin, la farine, en vieillissant, perd une partie de son essence, ce qui paraît tenir à son degré d'hydratation ; aussi propose-t-il de limiter ce degré à 2 p. 100.

M. Penau (3), au lieu de doser le sel d'argent une première

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 271.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 91.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 63.

fois avant la distillation et une deuxième fois après par le sulfo-cyanure et la volumétrie, préfère agir par pesées avec les chlorures à l'exclusion de tout autre méthode.

Avant de répondre à ces diverses critiques, on nous permettra d'ajouter notre part d'argumentation à la méthode officielle.

Le Codex recommande, d'abord, une macération préalable de 6 heures dans l'eau. Cette durée, à notre avis, gagnerait à être écourtée; nous y reviendrons tout à l'heure.

Selon nous, la présence de l'alcool au début du chauffage est, sinon indispensable, du moins sage et utile, tandis que l'huile est de pure prudence, sauf cependant pour les farines entièrement deshuilées, à manifestations mousseuses brusques.

Lorsqu'on arrête l'opération après le passage des 50 premiers c. cubes, le distillatum qui suit — sauf pour les échantillons à faible degré — noircit *toujours*, et même parfois *précipite abondamment* un deuxième échantillon de sel d'argent ammoniacal. C'est pourquoi nous nous sommes fait une règle de pousser la distillation le plus loin possible. Dans ce but, nous plaçons au préalable dans le ballon récipient jaugé le sel d'argent et l'ammoniaque, et nous recueillons le distillatum jusqu'au remplissage des 100 cc. Au lieu de 30 minutes, l'opération dure 15 minutes de plus.

Quant au tube abducteur en verre, celui qui nous sert a trois branches; sa partie moyenne est entourée d'un réfrigérant ordinaire, et il se termine en une pointe étirée qui plonge à peine dans le liquide argentique; avec cette fermeture à eau, il ne saurait y avoir de pertes.

C'est avec ce matériel que nous avons constaté le retard des combinaisons sulfurées et considéré comme prudent de n'opérer que sur 4 gr. avec les moutardes riches, et même de distiller 70 cc. sur les 30 cc. de liqueur d'argent pour faire le total de 100 cc.

Nous ne croyons pas davantage qu'il soit nécessaire d'attendre pendant 24 heures pour assurer la désulfuration intégrale de l'allylsévenol. Nous estimons qu'en agitant très vivement de loin en loin, ce délai peut être diminué de moitié. La durée d'une nuit, par exemple, suffirait. Nous nous basons sur ce que, au bout de 12 heures, le produit noir décoloré par filtration n'a pas de nouveau bruni.

Le Codex recommande encore de laver le filtre à l'acide azotique d'abord, à l'eau distillée ensuite et de sécher avant l'usage.

Ces exigences ne nous semblent opportunes qu'avec les papiers communs. Cependant, même en pareil cas, nous croyons qu'on peut y suppléer avec avantage en rejetant les 30 ou 40 premiers c. cubes de liquide qui ont entraîné par lavage toutes les impuretés.

Reste le mode de dosage par le sulfocyanure, le sel de fer et l'acide azotique (procédé Charpentier-Volhard) (1). Voici sur ce point notre avis : quiconque l'a appliqué une seule fois reconnaît qu'il est impossible de faire mieux, aussi aisément et aussi vite.

Revenons maintenant sur les 6 heures de macération préalable.

Nous avons fait les expériences suivantes :

Nous avons choisi une moutarde en poudre de belle apparence. Nous en avons pris trois échantillons de 5gr. chaque et nous les avons introduits dans trois ballons jumeaux, avec le volume réglementaire d'eau et plus tard d'huile et d'alcool. Nous avons distillé l'un des échantillons après une heure de macération, un autre après deux heures, le troisième au bout de six heures ; non seulement nous avons distillé 70cc. (dont 20cc. d'alcool) sur les 30cc. d'argent ammoniacal, mais nous avons recueilli à la suite et séparément 20cc. de distillatum, auxquels nous avons mélangé 5cc. du même liquide argentique alcalin.

Or, nous avons constaté que, tandis que les queues du premier échantillon n'étaient pas colorées, celles des deux autres avaient bruni fortement. Le lendemain, dans le n° 2, il y avait un dépôt pondérable et dans le n° 3 un autre bien plus pondérable encore.

Les dosages de l'allylsénévol dans les 100cc. ont été :

N° 1, après 1 heure de macération, 0,98 p.100.

N° 2, après 2 — — 0,92 —

N° 3, après 6 — — 0,85 —

Ces expériences semblent prouver qu'après une heure de macération la combinaison organique sulfurée se transforme en une nouvelle moins volatile, laquelle reste dans les queues de distillation, ce qui diminue les rendements en allylsénévol.

Nous appuyant sur ces données générales, nous dirons maintenant à M. Boutron : l'huile est parfois très utile, et l'alcool est indispensable pour marcher vite et bien. Avec le tube abducteur à bout étiré, on a une fermeture à eau automatique, qui rend la plongée dans l'alcali indifférente.

(1) Voir DENIGÈS, *Titrimétrie générale*, page 536.

Opérer sur plus de 5gr. de farine serait souvent une grosse erreur ; il serait préférable de n'opérer que sur 4gr. pour les farines riches. 2p.100 d'acide tartrique sont sans effet utile.

Nous répondrons à M. Penau : les dosages du sel d'argent peuvent être faits aussi bien avec les chlorures qu'avec le sulfocyanure. Ceux qui n'ont ni burette, ni ce dernier réactif et qui croient à la supériorité des procédés pondéraux choisiront sa méthode ; les autres n'hésiteront pas à se conformer au Codex.

Degré d'hydratation de la moutarde en poudre. — C'est encore M. Boutron qui a ouvert ce débat (1).

Il est admis que le passage de la graine à l'étuve facilite sa pulvérisation, flatte l'aspect de la poudre ; de plus, la farine se conserve d'autant mieux que la graine était plus sèche au moment de sa mouture. Il est également reconnu que cette poudre s'altère vite en milieu humide et plus encore en atmosphère à la fois chaude et humide. Ce phénomène est commun à toutes les poudres végétales, mais il présente une importance toute particulière à propos de la moutarde, si l'on ne perd pas de vue que l'essence de moutarde ne peut se développer sans l'assistance de l'eau. Dans une atmosphère humide, cette formation est minime sans doute, mais comme elle est continue et que le produit est volatil, on comprend que la réserve est épuisée à court terme et que le médicament est rapidement dépourvu de ses vertus révulsives.

Aussi, il est aisé de prévoir que ce rôle néfaste de l'humidité peut devenir l'origine de conflits entre fournisseurs et détaillants. Il prouve aussi que, lorsqu'un inspecteur prélève une poudre suspecte, il doit renfermer les échantillons dans les flacons bien bouchés et ne pas en retarder l'analyse.

M. Boutron propose de réduire à 2p.100 la tolérance d'humidité de la farine médicinale. A notre avis, cette rigueur serait excessive. Nous avons fait prendre de la farine de moutarde dans une droguerie en gros, dans une autre de détail et enfin dans une pharmacie, toutes trois de Bordeaux. Chacun des trois échantillons était de bonne qualité, puisqu'ils ont fourni en allylsénévol 0.99, 0.97, 0.93 p.100 ; tous trois ont donné, au bain-marie à 100°, 7 p.100 d'humidité. Le lendemain, chacune des trois farines avait repris à l'air libre sensiblement 5p.100 et le surlendemain 6p.100. Ces 6p.100 se sont maintenus pendant près de 20 jours en dépit des temps humides survenus dans l'intervalle.

(1) *Loco citato*, p. 63.

Malgré tout, l'humidité est plus tard revenue autour de 7 p. 100, sous l'influence de pluies continues, et pour 5 gr. de matière seulement en capsule métallique.

Par conséquent, il serait excessif d'exiger des détenteurs ordinaires un degré d'hydratation inférieur à 6 ou 7 p. 100.

Cette opinion ne vise bien entendu que l'article de vente quotidienne.

En résumé, le procédé d'essai de la farine de moutarde du Codex ne nous paraît pas mériter de sérieux reproches. Pour notre part, nous ne lui demanderions que de :

1° limiter à une heure (1) la durée de la macération de la poudre dans l'eau ;

2° réunir dans le flacon récipient l'alcali et le sel d'argent et compléter les 100 cc. réglementaires avec les premiers 70 cc. obtenus par distillation directe ;

3° agiter entre temps vivement ce mélange et le passer au bout de 12 heures sur un petit filtre, en ayant soin de rejeter les 30 ou 40 c. cubes écoulés les premiers et de n'opérer les dosages que sur les 50 c. cubes arrivant à la suite ;

4° fixer à 6 ou 7 p. 100 la tolérance en humidité volatilisable à 100° ;

5° ordonner que, pour les moutardes riches, la prise d'essai ne devra être que de 4 gr., et, pour les moutardes déshuilées, de 3 gr. ;

6° après avoir complété les 100 cc. fixés, recueillir, à titre de contrôle, 20 cc. de distillat supplémentaire, y ajouter 5 cc. de nitrate d'argent et autant d'ammoniaque. De cette façon, on aura le lendemain la certitude que l'intégralité de l'allylsénévol a été enlevée et l'on pourra au besoin mesurer l'importance de la perte.

Nous nous sommes assuré que, dans ces conditions, un même échantillon peut fournir plusieurs fois de suite des résultats numériques rigoureusement semblables.

(1) La farine de moutarde est un médicament très actif, auquel on demande le plus souvent une prompte révulsion. Comme cette action repose presque en entier sur son allylsénévol, la thérapeutique demande qu'elle soit toujours en mesure de produire son essence à très bref délai. Par conséquent, toute farine qui, par suite d'une division trop grossière ou de toute autre cause, demanderait même une demi-heure pour produire son essence révulsive serait un mauvais médicament.

A défaut de raisons cliniques, nous sommes donc autorisé à limiter à une heure la durée de la macération qui précède à la séparation de l'allylsénévol utile par distillation.

Recherche de la saccharine dans la bière,

PAR M. RENE LEDENT.

Pour l'extraction de la saccharine de la bière, nous employons, depuis plusieurs années, avec succès l'appareil représenté ci-contre et qui n'est qu'une modification de celui décrit antérieurement par M. Duyk (1). Il se compose d'un tube en verre de 90 centim. de longueur et de 15 millim. de diamètre intérieur, surmonté d'une boule à robinet fixée à l'aide d'un bouchon; à ce tube est raccordé, à l'extrémité inférieure, également à l'aide d'un bouchon, un tube en verre, courbé comme l'indique la figure. Le tout est maintenu verticalement dans un support ordinaire.

Pour faire fonctionner cet appareil, on introduit dans le grand tube, par la boule à robinet, environ 50 cc. de bière et, immédiatement au-dessus, de l'éther en quantité suffisante pour provoquer la sortie, par le petit tube, de quelques gouttes de bière. On laisse alors couler *goutte à goutte*, de la boule au robinet, la bière à analyser.

Si on le juge nécessaire, on peut faire repasser une deuxième et même une troisième fois la bière à travers l'éther.

Les avantages de cet appareil sont les suivants :

1^o Suppression de toute émulsion et, par le fait même, suppression de toute opération préalable (défécation ou autre) à l'extraction du liquide sacchariné par l'éther ;

2^o Les gouttes de bière tombant dans l'éther d'une certaine hauteur s'étalent et offrent ainsi une grande surface d'extraction au dissolvant ;

3^o Emploi d'un volume d'éther très réduit, d'où suppression de la récupération de ce dissolvant par distillation ;

4^o Appareil d'un nettoyage facile, et surtout d'installation peu coûteuse, les différentes pièces qui le constituent se trouvant dans tous les laboratoires.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 82.

Sur une cause d'erreur dans la méthode Kjeldahl-Gunning,

Par M. E. CARPIAUX,

Assistant à la station de chimie et de physique agricoles de Gembloux.

En 1899, Gunning proposait une modification à la méthode primitive de Kjeldahl (1). Cette modification consiste à traiter 0gr. 5 à 1 gr. de la substance à analyser par 25 à 30 cc. d'un mélange préalablement préparé par fusion de 1 partie de SO^4K^2 et 2 parties de SO^4H^2 . L'avantage de ce procédé sur le Kjeldahl initial ne réside pas seulement dans la rapidité de l'opération, mais dans la réalisation d'une oxydation plus parfaite par l'action d'une température plus élevée. Dans la suite, Arnold et Wedemer (2) proposèrent de commencer l'oxydation de la substance par 30 à 50 cc. de SO^4H^2 et d'ajouter 15 à 25 gr. de sulfate potassique lorsque l'opération est assez avancée. Ils évitaient ainsi la mousse qui rend la méthode de Gunning incommode ; l'opération était, en outre, rendue plus rapide en facilitant l'oxydation par l'emploi de 1 gr. de mercure et de 1 gr. de sulfate de cuivre anhydre. Les mêmes auteurs montrèrent que la méthode Kjeldahl originale et la méthode Gunning ne permettent pas l'attaque de nombreux noyaux azotés existant dans les produits végétaux (alcaloïdes, antipyrine, etc.) et que leur méthode présentait, à ce point de vue, certains avantages. Ce sont ces constatations qui ont fait admettre cette modification, qui est devenue officielle en Belgique, en France et en Hollande.

Cet emploi assez généralisé de la méthode Gunning donne une importance considérable à un travail de P. A. W. Self paru sous le même titre que cette petite note (3). La *Chemiker Zeitung* (4) résume ainsi ce travail : « Dans l'application de la méthode Kjeldahl-Gunning, il peut se produire des pertes d'azote plus ou moins importantes lorsque la quantité de SO^4K^2 est trop grande relativement à celle de SO^4H^2 . La disparition de l'azote peut même être complète lorsque la température s'élève et que la composition du mélange $\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$ se rapproche de SO^4KH . En employant, pour l'attaque de la substance, 25 cc. de $\text{SO}^4\text{H}^2 + 12$ gr. de SO^4K^2 , il devra toujours rester à la fin de l'opération au moins 15 gr. de SO^4H^2 . On ne doit donc oxyder que des poids de matière convenables pour rester en dessous de cette limite,

(1) *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, t. 28, p. 488.

(2) *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, t. 34, p. 525.

(3) *Pharm. Journ.*, 1912, t. 35, p. 384.

(4) *Chemiker Zeit. Repertorium*, 1912, t. 36, p. 613.

soit des maxima de 3 gr. 5 pour les matières riches en hydrates de carbone, 3 gr. pour celles renfermant 5 à 10 p. 100 de graisse et 1 gr. 5 pour celles en renfermant 80 à 90 p. 100 ».

Nous avons cru faire œuvre utile en soumettant ces conclusions à une vérification.

Dans des ballons Kjeldalh tarés, nous avons introduit 1 gr. 5 de tourteau de sésame, 0 gr. 5 de mercure et 20 cc. de SO^4H^2 . Nous avons ainsi complètement oxydé la matière. Les ballons ont été repesés, et nous avons ainsi déterminé la quantité approximative de SO^4H^2 resté libre. Nous avons ensuite ajouté des quantités croissantes de SO^4K^2 et nous avons prolongé l'oxydation pendant 2 heures. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous.

Les conclusions de M. Self sont entièrement exactes. Il est donc indispensable d'user de prudence dans l'emploi de la méthode Gunning, d'employer des quantités modérées de SO^4K^2 et de ne pas prolonger l'ébullition outre mesure, afin d'éviter la distillation de SO^4H^2 et l'obtention de sulfate acide de potasse, ce qui est surtout à craindre lorsqu'on opère au moyen de ballons de faible capacité.

Poids d'acide restant après l'oxydation	A) Quantité de SO^4K^2 à ajouter pour transfor- mer SO^4H^2 restant en SO^4KH .		B) Quantité de SO^4H^2 ajouté.	B		Azote p. 100 trouve
	—	—		—	A	
gr.	gr.	gr.	gr.	—	—	—
—	—	0,0	—	—	—	5,13
—	—	0,0	—	—	—	5,13
15,5	27,6	5,5	4/5	—	—	5,13
15,6	27,8	5,5	4/5	—	—	5,13
17,5	31,15	10,4	1/3	—	—	4,83
15,6	27,8	9,3	1/3	—	—	5,15
17,2	30,6	20,6	2/3	—	—	3,17
16,7	29,7	19,8	2/3	—	—	0,52
15,5	27,6	27,6	1	—	—	1,08
12,8	22,8	22,8	1	—	—	2,05
17,5	31,15	46,7	3/2	—	—	0,00
17,9	31,9	47,9	3/2	—	—	2,99

Moyen d'enlever les taches produites sur les objets de platine dans l'analyse des cuirs par le procédé de Baland,

Par M. CHRISTO D. MANZOFF,
Chimiste au Ministère des finances, à Sofia.

On prend un mélange d'un gramme environ de NaHCO^3 ou de Na^2CO^3 avec 0 gr. 5 de borax, qu'on place sur l'objet de platine à

nettoyer ; on chauffe d'abord au bec de Bunsen, puis avec le chalumeau à gaz jusqu'à fusion. La flamme du chalumeau est dirigée sur la tache, et en même temps on incline l'objet de manière que la masse liquéfiée vienne au contact de la partie à nettoyer.

La même opération est répétée une ou deux fois jusqu'à ce que la tache disparaisse complètement.

La masse est ensuite enlevée avec de l'eau chaude ; le platine est nettoyé et a repris un vif éclat.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé nouveau pour le montage des préparations microscopiques. — M. C. CÉPÈDE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 mars 1913). — Dans les recherches microscopiques poursuivies par M. Cépède sur des matériaux divers, animaux ou végétaux, il a maintes fois compris combien il serait désirable de pouvoir observer les préparations sur leurs deux faces à l'aide des plus forts grossissements. L'examen à l'immersion ne porte, en effet, que sur une face de la préparation, ce qui empêche l'étude complète de l'objet monté.

Après de nombreux essais, M. Cépède a réalisé, d'une manière simple, rapide et peu coûteuse, un nouveau mode de montage permettant d'examiner la préparation sur les deux faces.

Il prend une lame ordinaire, qu'il perce dans sa région centrale, d'un trou de 49 millim. de diamètre : le bord supérieur est rodé obliquement, de manière à avoir un diamètre extérieur de 23 millim. ; sur la face opposée, on pratique un léger rôdage de finissage. La lame ainsi préparée est prête au montage. On prend deux lamelles rondes de 22 millim., qui sont toutes deux porte et couvre-objet. La lame a la grande lumière en haut ; on place une lamelle dans la lumière ; on verse le milieu permanent (baume ou gélatine glycinée) ; on place convenablement l'objet à examiner ; on place ensuite la deuxième lamelle, sur laquelle on exerce une légère pression ; le baume ou la gélatine s'étale et agit comme un ciment, unissant les lamelles à la lame ajoutée ; on laisse sécher comme à l'ordinaire.

Lorsqu'on examine au microscope une préparation ainsi faite, quelle que soit la face tournée du côté de l'objectif, les lamelles et la mince couche de baume sont seules interposées entre l'objet examiné et l'objectif.

Ce mode de montage présente plusieurs avantages : les lamelles, unies par le milieu de montage durci, conservent une flexibilité

telle qu'on ne risque pas soit d'écraser la préparation, soit de délériorer la lentille frontale de l'objectif ; d'autre part, on peut placer les unes sur les autres les préparations, sans s'exposer à les abîmer, puisque, de chacun des côtés de la lame, l'objet à examiner se trouve placé dans une concavité ; on peut ainsi emballer facilement plusieurs préparations superposées, après les avoir réunies par un caoutchouc ou un fil.

Dosage de la morphine dans l'opium et dans les préparations à base d'opium. — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 février 1913). — On prend 7 gr. 50 de poudre d'opium desséchée à 60° et préparée d'après les indications du Codex ; on les triture avec 3 gr. de chaux éteinte et finement tamisée ; on délaie ce mélange avec 30 cc. d'eau distillée, et l'on introduit la bouillie ainsi obtenue dans un flacon de 125 gr. bouché à l'émeri, en ayant soin de laver le mortier et le pilon avec 45 gr. d'eau distillée, qu'on ajoute dans le flacon ; on agite fréquemment ; après un contact de 2 heures, on filtre sur une éprouvette graduée ; on retire 52 cc. de filtratum, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer à large col de 110 à 120 cc. avec 5 gr. d'acétone pure ; on ajoute dans la fiole 1 gr. de chlorure d'ammonium, et l'on abandonne à la cristallisation, en recouvrant la fiole avec un verre de montre ; au bout de 24 heures, on filtre dans un entonnoir contenant deux filtres exactement équilibrés, qui ont été mouillés et égouttés ; avec la liqueur limpide et colorée qui passe on entraîne sur le filtre tout le précipité de morphine impure resté adhérent aux parois de la fiole, en s'aidant, au besoin, d'un agitateur muni d'un anneau de caoutchouc ; on lave cette morphine avec de l'eau distillée saturée de morphine, jusqu'à ce que le liquide passe incolore et ne louchisse plus avec le nitrate d'argent acidulé par AzO^3H ; on lave ensuite à quatre reprises, chaque fois avec 15 cc. d'acétone pure et anhydre saturée de morphine ; on dessèche à 100°, et l'on pèse. L'augmentation de poids du filtre chargé de morphine indique la quantité de morphine contenue dans 3 gr. d'opium.

Pour doser la morphine dans un extrait d'opium, on dissout 3 gr. d'extrait dans 75 gr. d'eau ; on dilue la solution ainsi obtenue avec 3 gr. de chaux éteinte ; après un contact de 2 heures, on retire 65 gr. de liqueur calcique filtrée, correspondant à 2 gr. 50 d'extrait, et on les traite comme ci-dessus.

Si l'on a à doser la morphine dans le laudanum ou dans la teinture d'opium, on prend 75 gr. de l'un ou l'autre de ces deux médicaments ; on les évapore à siccité au bain-marie ; on reprend le résidu par 75 cc. d'eau ; on mêle avec 3 gr. de chaux éteinte ; après un contact de 2 heures, on retire 52 cc. de liqueur acétique filtrée (correspondant à 50 gr. de laudanum ou de teinture), qui sont traités comme ci-dessus.

Recherche et dosage du plomb dans un cas mortel d'encéphalopathie saturnine. — M. PANCIER (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mai 1913). — Le malade faisant l'objet de cet article était un homme présentant le liseré des gencives caractéristique, n'ayant jamais eu de coliques de plomb, ni aucune autre manifestation de saturnisme. Il fut pris subitement de phénomènes cérébraux et succomba le troisième jour.

M. Pancier fut chargé de l'analyse toxicologique ; il rechercha le plomb dans l'urine recueillie *post mortem*, ainsi que dans le foie, le cerveau et le rein. Il détruisit la matière organique par le procédé azoto-sulfurique de Denigès, mais sans addition de permanganate de potasse, comme le recommande M. Barthe.

Les liqueurs sulfuriques incolores obtenues ont été ramenées, à l'aide de l'eau distillée, au poids initial de l'organe et additionnées du tiers de leur volume d'alcool. Dans toutes ces liqueurs, il s'est produit un précipité blanc formé de sulfate de chaux et de sulfate de plomb. Ce précipité, recueilli sur un petit filtre préalablement mouillé, a été lavé avec de l'eau alcoolisée faiblement sulfurique, puis dissous dans une solution de tartrate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque.

Le précipité noir de sulfure de plomb obtenu a été recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré assez longtemps pour entraîner les dernières traces de sulfate de chaux. Le précipité de sulfure de plomb a été dissous sur le filtre par AzO^3H tiède ; la solution nitrique ainsi obtenue a été évaporée au bain-marie ; le résidu a été dissous dans l'eau distillée, puis précipité de nouveau à l'état de sulfate et pesé.

Voici les résultats obtenus :

Foie	2 milligr. 846 p.100.
Cerveau.	1 — 913 —
Reins	3 — 074 —
Urine	traces de plomb.

Si l'on rapproche ces chiffres de ceux indiqués par les auteurs qui ont eu à s'occuper de cas analogues, on constate que M. Hugouenq, dans un cas d'empoisonnement criminel, a obtenu les résultats suivants :

Foie	5 milligr. p.100.
Cerveau.	0 — 8 —
Reins	traces de plomb.
Gros intestin et matières fécales . . .	215 milligr. p.100.

M. Barthe a trouvé, dans un cas d'empoisonnement accidentel :

Foie.	4 milligr.02 p.100.
Reins	30 — 8 —
Cerveau	aucune trace de plomb.
Intestin, estomac .	traces de plomb.

On doit tenir compte de la quantité de plomb qu'on rencontre normalement dans l'organisme et qui provient des aliments, mais cette proportion est bien inférieure à celle trouvée ci-dessus. D'après Legry, le foie ne contiendrait pas plus de 0 milligr. 5 p. 100 gr. de plomb normal.

La répartition du plomb dans le saturnisme chronique est différente, d'après Blyth, pour la totalité de l'organe :

Foie	46 à 81 milligr.	
Reins	3 à 53	—
Cerveau	72 à 80	—

Dans l'expertise qu'a faite M. Pancier, les quantités pour la totalité des organes, en admettant une égale répartition, ce qui n'est pas exact, seraient :

Foie	43 milligr.	
Reins	9	— 529
Cerveau	25	— 634

Ces chiffres sont supérieurs à ceux indiqués pour le plomb existant dans l'économie.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide phosphorique. — MM. L. MOESER et G. FRANK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 346). — La méthode suivante peut remplacer la méthode au molybdate pour les phosphorites et les apatites et même dans la plupart des cas.

Dans un ballon de 100 cc., on chauffe au bain de sable, jusqu'à l'ébullition, 0 gr. 3 à 0 gr. 5 de matière avec 4 à 6 cc. de SO^4H^2 concentré ; suivant la nature du phosphate, on maintient une douce ébullition pendant 10 à 30 minutes ; pour les phosphorites calciques pauvres en silice, en matières organiques, en chlore et en fluor, 10 minutes suffisent ; il faut éviter d'évaporer à siccité, car une partie de P^2O^5 échapperait au dosage sous forme d'acide pyro ou métaphosphorique ou de silicylphosphate. Après refroidissement, on ajoute 30 à 40 cc. d'alcool à 95° et 2 cc. de lessive de potasse à 10 p. 100 ; on mélange soigneusement ; après refroidissement complet, on passe d'abord le liquide limpide, puis le précipité, sur un filtre humecté par l'alcool, et on lave avec l'alcool à 95°. L'acide phosphorique se trouve dans le liquide filtré, et toutes les bases sont insolubilisées à l'état de sulfates. Le filtratum est dilué avec un égal volume d'eau et rendu faiblement alcalin avec l'ammoniaque. L'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en

ajoutant au liquide chauffé à presque ébullition environ 25 cc. de mixture magnésienne ; on termine comme d'habitude pour peser à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Le traitement par SO^4H^2 en excès met en liberté l'acide phosphorique, déplace les acides chlorhydrique et fluorhydrique, oxyde la plus grande partie des matières organiques et insolubilise la silice par déshydratation. L'addition de lessive de potasse a pour but de faciliter la filtration.

Seul le manganèse n'est pas séparé entièrement s'il existe en grande quantité ; on obtient cependant de bons résultats avec les phosphorites ferrugineuses qui ne contiennent que peu de manganèse. Pour les scories Thomas, qui en contiennent beaucoup, l'acide phosphorique peut être précipité à l'état de phosphate ammoniacal de manganèse et pesé à l'état de pyrophosphate.

E. S.

Dosage du platine. — M. R. GAZE (*Apoth. Zeit.*, 1912, p. 959, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1913, p. 48). — Dans le dosage du platine sous forme de sulfure, le précipité filtre souvent mal, et la précipitation est difficilement complète ; on évite ces inconvénients en ajoutant du chlorure mercurique à la solution de platine chauffée à 80-90° ; on sature d'hydrogène sulfuré, puis on chauffe de nouveau. La précipitation est rapidement complète. On mettra de 5 à 10 p. 100 de chlorure mercurique.

Le sulfure de mercure disparaît pendant la calcination.

P. T.

Séparation du fer d'avec le manganèse. — M. M. F. H. CAMPBELL (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1913, p. 3). — La solution froide des sels de fer et de manganèse (préférablement les sulfates) est presque neutralisée par AzH^3 ; on ajoute un mélange à volumes égaux d'une solution d'iodure de potassium à 25 p. 100 et d'une solution saturée d'iodate de potassium.

Après dépôt du précipité de fer, l'iode libéré est détruit par addition d'un léger excès d'une solution d'hyposulfite de sodium à 20 p. 100 ; on laisse alors reposer, et le liquide surnageant est décanté sur un filtre ; on lave le précipité à l'eau graduellement chauffée, en terminant par l'eau bouillante. Le filtratum est rendu acide avec HCl dilué ; on ajoute 5cc. d'une solution saturée de phosphate d'ammonium avec 20gr. de chlorure d'ammonium. On rend la solution faiblement alcaline par AzH^3 ajoutée goutte à goutte, et le précipité amorphe obtenu est rendu cristallin par digestion à 80° ; on filtre sur un creuset de Gooch ; on lave avec AzH^3 très diluée, puis on calcine à l'état de pyrophosphate de manganèse.

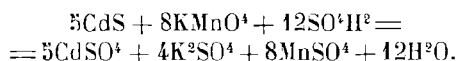
En présence des sels de chaux ou de magnésie, on sépare

d'abord le manganèse à l'état de sulfure, puis on redissout dans HCl, et l'on continue comme précédemment. Le nickel, le cobalt et le zinc ne gênent pas.

P. T.

Dosage du soufre dans le fer brut et l'acier. — MM. A. VITA et C. MASSENEZ (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 194, d'après *Stahl und Eisen*, 1912, p. 2.089). — 4 à 8gr. de fer brut ou 8gr. d'acier sont dissous à la façon ordinaire dans HCl, et le gaz H²S mis en liberté est recueilli dans une solution de sulfate de cadmium. Le liquide, avec le précipité de sulfure de cadmium, est, dans le cas de fer brut, chauffé pendant une demi heure à l'ébullition pour chasser les carbures d'hydrogène qui ont pu être dissous. Le précipité est ensuite introduit dans une fiole contenant 600cc. d'eau, qui a été nettement colorée en rouge par du permanganate de potassium ; on titre ensuite également au permanganate, en acidifiant par SO⁴H².

L'oxydation se fait suivant l'équation suivante :



Le titre en soufre de la solution de permanganate de potassium est le huitième du titre en fer.

E. S.

Analyse du ferro-zircone. — M.M. WUNDER et B. JEANNERET (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 99). — Les auteurs répondent aux critiques faites de leur méthode par Weiss et Trautmann (1). Leurs essais, faits avec de l'oxyde de zircone pur et finement pulvérisé, ont montré qu'en chauffant, même pendant plusieurs heures, on ne solubilise pas la zircone. Il faut prendre certaines précautions pour éviter de perdre du zirconium à la filtration : addition de 1gr. de Na²CO³ à la solution bouillante du produit fondu et emploi de filtres renforcés ; ces deux mesures sont indispensables pour empêcher la zircone finement divisée de traverser le filtre.

Le résidu insoluble dans l'eau, traité par HCl chaud (1 : 1), ne donne pas de zircone soluble.

On a vérifié qu'en opérant sur un mélange d'alumine et de zircone, on ne sépare que la première.

Par contre, l'attaque au nitrate de potasse ou de soude solubilise de la zircone.

La solubilité de la zircone dans HCl en présence de l'oxyde de fer n'a pas pu être constatée.

E. S.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 402 et 483.

Dosage du cuivre au moyen de l'hypophosphite de sodium. — M. R. WINDISCH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 1). — La méthode a été étudiée spécialement pour le dosage du cuivre dans son sulfate.

50 cc. de solution à 5p.100 sont additionnés de 3 cc. de SO_2H^2 et de 10 cc. de solution d'hypophosphite de sodium à 200 gr. par litre ; on chauffe de façon à arriver à l'ébullition en 10 minutes ; le précipité, qui est du cuivre métallique (formé de l'hydrure qui se précipite d'abord et qui se décompose aussitôt avec dégagement d'hydrogène), est filtré *immédiatement*, lavé à l'eau chaude et finalement à l'alcool ; on le calcine dans un creuset de quartz, jusqu'à poids constant pour être certain de la transformation totale en oxyde ; cette oxydation est assez longue et peut durer plus d'une heure.

La précipitation du cuivre par l'hypophosphite est absolument complète.

La présence de quantités importantes de sulfate ferreux ne paraît pas influencer le résultat.

E. S.

Préparation de la potasse à l'alcool. — M. MALFATTI (*Zeits. des allg. oesterr. Apoth. Ver.* 1912, p. 578). — Pour préparer une liqueur de potasse qui conserve son titre et ne brunisse pas, l'auteur recommande de triturer dans un mortier la potasse avec un peu plus de son poids d'oxyde de calcium, en ayant soin d'ajouter un peu d'alcool ; on ajoute ensuite la quantité nécessaire d'alcool, et on laisse le tout en contact pendant quelques temps, en ayant soin d'agiter de temps en temps ; on décante ensuite la solution limpide. La production de la couleur brune est due probablement à des solutions colloïdales ou à des métaux finement pulvérisés tenus en suspension, en particulier du fer et du cuivre.

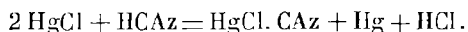
A. D.

La méta-phénylène-diamine, réactif des sels d'or. — M. le Dr J. A. SIEMSEN (*Chemiker Zeit.*, 1912, p. 934). — Si l'on traite une solution aqueuse de chlorure d'or par une solution sulfurique de méta-phénylène-diamine (5 p. 1000), il se produit, selon la concentration de la solution d'or employée, une coloration variant du jaune au brun foncé, qui peut être attribuée à une réduction de l'or à l'état colloïdal. Une solution à 5 p. 100 de chlorure d'or, diluée au centième, donne encore une coloration violette immédiate avec la solution de méta-phénylène-diamine.

A. B.

Recherche du sublimé dans le calomel. — M. E. WOHLSCHLÄGER (*Pharmaceutische Praxis*, 1912, p. 551). — L'acide cyanhydrique, en solution diluée sous la forme d'eau

d'amandes amères, versé sur le chlorure mercureux, colore celui-ci immédiatement en gris. Mis en présence, même de traces de sublimé, la couleur reste blanche. Si la quantité du chlorure mercureux est très faible, la coloration grise apparaît au bout de quelque temps, et ce temps varie selon la quantité en présence. D'après l'auteur, le chlorure mercureux, sous l'action de l'acide cyanhydrique, serait transformé en une combinaison double avec production de mercure métallique et d'acide chlorhydrique, selon l'équation suivante :



A. B.

Dosage du phénol en présence des matières organiques. — M. E. MOORE MUMFORD (*Chemical News*. 1913, p. 253). — Pour certains travaux bactériologiques, l'auteur a eu l'occasion de déterminer de petites quantités de phénol ou de ses composés en présence de grandes proportions de matières organiques.

Les solutions phénoliques avaient été soumises à l'action bactérienne et contenaient, avec le phénol qui y était en très petite proportion, des proportions relativement grandes de peptone et d'autres composés protéiques. Dans ces conditions, les méthodes usuelles pour le dosage du phénol ont été reconnues inapplicables, et il a été nécessaire de trouver une méthode convenable.

L'auteur a reconnu qu'il était nécessaire de détruire les matières organiques étrangères sans perdre aucune trace sensible de phénol, et il a trouvé que la méthode bien connue de dosage des nitrates pouvait être adaptée au dosage du phénol.

Cette méthode est basée sur le fait que l'acide phénolsulfurique est rapidement nitré et que le composé obtenu, rendu alcalin par l'ammoniaque, se transforme en picrate d'ammonium, dont la coloration jaune peut être évaluée par une détermination colorimétrique.

L'auteur opère comme suit : on prend un certain volume du liquide contenant le phénol, qu'on additionne de quelques c. cubes de SO^4H^2 concentré ; on chauffe à 80° ou 90° ; si cette température n'est pas dépassée ou si elle n'est pas maintenue plus d'une minute, il n'y a aucune perte de phénol, et le phénol est entièrement transformé en dérivé sulfonique. A la solution chaude on ajoute un volume déterminé d'une solution de nitrate de potasse à 10 p.100, et cela en quantité suffisante pour oxyder les matières organiques présentes et aussi pour nitrer le dérivé sulfoné. On continue de chauffer, et l'on porte même à l'ébullition si cela est nécessaire pour détruire les matières organiques et pour obtenir un liquide incolore ou jaune paille.

On laisse refroidir ; on rend le mélange alcalin avec de l'am-

moniaque concentrée ; on compare la teinte obtenue avec celle d'une solution type de phénol qui a été sulfonée et nitrée dans les mêmes conditions.

Cette méthode de dosage du phénol n'est peut-être pas d'une rigueur absolue, mais elle est suffisante pour les travaux ordinaires et a permis à l'auteur d'estimer 0gr.0001 de phénol.

On peut l'appliquer aux α et β -naphthols, ainsi qu'au dosage de l'acide salicylique.

H. C.

Procédé pour différencier le beurre de cacao d'avec le beurre vert. — MM. CECIL REVIS et RICHARDSON BOLTON (*The Analyst.*, 1913, p. 201). — Cet

essai est une modification de celui proposé par Halphen, lequel opère comme suit : 1 gr. de la matière grasse, d'une clarté absolue, est, après filtration, dissous dans 2cc. de tétrachlorure de carbone ; à 2cc. de ce mélange on ajoute goutte à goutte une solution à volumes égaux de brome dans le tétrachlorure de carbone jusqu'à ce que la coloration du brome soit persistante ; au mélange ainsi obtenu on ajoute 3cc. d'éther de pétrole ($D=0,700$) ; on bouche le tube qui contient le mélange et on laisse en l'état pendant 24 heures à la température ordinaire. Halphen dit que, dans ces conditions, une solution de beurre de cacao pur reste parfaitement limpide, tandis que les solutions contenant des *beurres verts* donnent un précipité floconneux, et qu'on peut reconnaître par ce moyen la présence de 5 p. 100 de *beurre vert* dans le beurre de cacao.

Les auteurs ont expérimenté ce procédé, qui ne leur a pas donné satisfaction, car, avec plusieurs sortes de *beurres verts*, ils n'ont obtenu aucun précipité. De plus, ils ont remarqué que, si l'on additionne de brome une solution de beurre de cacao dans le tétrachlorure de carbone, le mélange devient immédiatement trouble, tandis qu'avec les *beurres verts*, il reste parfaitement limpide ; en outre, le trouble produit dans le premier cas ne disparaît pas avec l'éther de pétrole.

En présence de ces constatations, les auteurs ont apporté une légère modification au dissolvant employé et ont trouvé que leur méthode permet de différencier entre eux les *beurres verts* et le beurre de cacao véritable et de déceler 10 p. 100 de ce dernier dans ceux-ci. Ils opèrent comme suit :

Un gr. de la substance grasse, filtrée et parfaitement limpide, est dissous dans 2cc. d'un mélange à volumes égaux de tétrachlorure de carbone et d'éther de pétrole (distillant au-dessous de 40°) ; on prend 2cc. de la solution ainsi obtenue, qu'on introduit dans un tube à essai de 15 centim. environ de longueur sur un demi-centim. de diamètre. Ce tube est refroidi dans l'eau, et la solution de brome dans le tétrachlorure de carbone,

préparée comme il a été dit plus haut, est ajoutée goutte par goutte en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration due au brome persiste. Il faut éviter avec le plus grand soin de mettre une goutte en excès. Le tube est fermé avec un bouchon ; si, au bout de 15 minutes, la solution est parfaitement limpide, cela prouve qu'il n'y a pas de beurre de cacao, ou qu'il y en a une proportion inférieure à 10 p. 100. Si l'on obtient un trouble, c'est l'indice qu'il y a du beurre de cacao.

Cette méthode peut être approximativement quantitative en faisant des mélanges de beurre de cacao avec des matières grasses solides à faible indice d'iode, si l'on n'a pas à sa disposition du *beurre vert*, et en comparant les troubles obtenus dans ces mélanges avec celui que donne l'échantillon à analyser.

Après que les troubles ont été comparés, 2cc. d'éther de pétrole sont ajoutés dans les tubes ; on mélange par renversement, puis on laisse reposer pendant une nuit ; le beurre de cacao laisse déposer un très fin précipité de couleur jaunâtre, qu'il est facile de distinguer d'avec le léger précipité floconneux donné par les *beurres verts* dans les mêmes circonstances.

Les auteurs ont établi aussi que le beurre de cacao est complètement soluble dans le mélange tétrachlorure de carbone + éther de pétrole dans les proportions indiquées plus haut, tandis que les *beurres verts* connus donnent une solution qui se trouble presque immédiatement et dans laquelle se forme un abondant précipité après un repos de deux heures. C'est pourquoi, la solution employée pour l'essai doit être parfaitement limpide.

D'autre part, pour ne point confondre les diverses matières grasses avec le beurre de cacao, les auteurs opèrent comme suit : la solution de matière grasse, après traitement par le brome, est abandonnée à elle-même pendant 15 minutes, et le trouble est examiné par transparence. Si celui-ci est dû à du beurre de cacao véritable, il n'est nullement floconneux, et la présence de particules floconneuses est la caractéristique des autres matières grasses. Si, maintenant, à la solution bromée on ajoute 2cc. d'un éther de pétrole (distillant entre 90° et 100°) et si, après mélange, le trouble disparaît entièrement, cela prouve que la substance essayée est du beurre de cacao, car le trouble dû aux autres matières grasses est entièrement insoluble.

Par cette méthode, 5p.100 de graisses étrangères peuvent être recherchées dans 95p.100 de beurre de cacao ou de *beurre vert* ; au-dessus de 10p.100, on obtient un précipité floconneux si abondant qu'il est impossible de s'y méprendre. H. C.

Dosage des matières grasses par agitation à froid avec le trichlorure d'éthyle. — M. R. NEUMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 243, d'après *Vers.* — *Stat.*, 1913, p. 701).

— L'auteur a étudié le remplacement de l'éther par le trichlorure d'éthyle pour le dosage des matières grasses. L'emploi de ce dissolvant peut être généralisé. Pour les fourrages riches en albumine, il faut faire précéder l'extraction d'un traitement par HCl, afin de dissoudre cette albumine (méthode Hissink). Les avantages du trichlorure d'éthyle sont : suppression de la dessiccation préalable ; abréviation de la durée de la digestion. Le dissolvant en question présente l'inconvénient d'être très sensible à l'action de la lumière ; de plus, le pipetage direct est désagréable. Le prix du trichlorure d'éthyle est plus faible que celui de l'éther ; il n'y a pas de frais de purification, et les pertes sont très faibles.

E. S.

Sur un indicateur colorant minéral. — M. C. REICHAARD (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 837). — L'indicateur que signale l'auteur est l'oxyiodure de bismuth, qui se dissout dans les acides dilués avec une couleur jaune ; cette couleur disparaît sous l'action des alcalis et réapparaît si l'on acidifie la solution alcaline. Ce changement de coloration peut donc être employé pour le titrage des alcalis et des carbonates, à condition de ne pas opérer dans des solutions trop diluées (pas au-dessous de 1/4 normal). On obtient cet indicateur en traitant par une solution d'un iodure alcalin l'hydrate de bismuth, délayé préalablement dans l'eau.

A. B.

Dosage de l'acide borique dans le lait ou la crème.

— F. W. RICHARDSON et W. M. KEIGILLEY WALTON (*The Analyst*, 1913, p. 140). — On ajoute 5 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 5 p. 100, à 50 cc. de lait ou à 10 gr. de crème mélangés avec 40 cc. d'eau. Les mélanges sont agités et portés à l'ébullition pendant quelques secondes ; on filtre ; les liquides filtrés sont employés au dosage de l'acide borique après 4 ou 5 lavages du contenu des filtres à l'aide de l'eau bouillante.

A l'un ou l'autre des liquides refroidis on ajoute 2 cc. d'une solution alcoolique de phénolphthaléine à 1 p. 100, puis de la soude titrée N/10 jusqu'à apparition d'une teinte bleue sombre ; à ce moment, on ajoute une proportion de glycérine égale à environ le tiers du volume du liquide, puis on continue le titrage avec la soude N/10, jusqu'à ce que la teinte bleue sombre apparaisse de nouveau. Dans ces conditions, 1 cc. de NaOH N/10 = 0 gr. 0071 d'acide borique. Un peu de pratique permet de saisir le point final de la réaction.

Six laits additionnés d'une quantité connue d'acide borique ont donné les résultats suivants :

BoO³H³ p. 100

Présent . . .	0,045	0,012	0,093	rien	0,015	0,006
Trouvé . . .	0,041	0,014	0,085	—	0,0124	0,005
Erreur . . .	— 0,004	+ 0,002	— 0,007	—	— 0,0026	— 0,001

Six crèmes ont donné :

BoO³H³ p.100

Présent. . .	0,050	0,020	0,010	rien	0,150	0,100
Trouvé. . .	0,050	0,0202	0,0096	—	0,161	0,1001
Erreur. . .	—	+ 0,0002	- 0,0004	—	+ 0,011	—

Cette méthode, simple et rapide, donne des résultats suffisamment exacts. Si l'on désire éliminer le cuivre, on peut ajouter 0gr.5 de poudre de zinc au mélange bouillant de lait ou de cuivre et de sulfate de cuivre. Les filtratums sont alors incolores. Les auteurs préfèrent laisser le cuivre, car le petit excès de ce métal sert comme indicateur en donnant une coloration bleue caractéristique très différente de la teinte verte du début avant l'addition de la soude N/10.

H. C.

Recherche de l'acide diacétique dans l'urine. — MM. BÉLA DE ONDREJOVICH (*Pharmaceutische Zeit.*, 1912, p. 644). — On acidifie 5 cc. d'urine avec 5 gouttes d'acide acétique à 50p.100, et l'on ajoute une quantité suffisante d'une solution de bleu de méthylène à 2 millièmes pour obtenir une coloration bleue prononcée; une seule goutte suffit généralement; on ajoute ensuite 4 gouttes de teinture d'iode, après quoi le mélange prend une teinte rouge. Si l'urine contient de l'acide diacétique, le mélange reprend, au bout d'une minute, sa couleur bleue, même verte parfois; en l'absence d'acide diacétique, elle conserve sa couleur rouge.

Cette réaction résulte de ce que l'acide diacétique en solution acide a la propriété de former une combinaison qui se décompose facilement en iode-acétone et acide carbonique.

Si l'urine contient de l'acide diacétique, celui-ci, après avoir été acidifié, se combine avec l'iode et ne contient plus d'iode libre; mais une urine qui ne contient pas d'acide diacétique est saturée par 4 gouttes de teinture d'iode et elle contiendra de l'iode libre.

Cette réaction peut servir même pour une appréciation quantitative.

A. B.

Huile de coton. — M. E. GASTALDI (*Pharmaceutical Journal*, 1912, II, p. 553). — La réaction d'Halphen serait due aux impuretés de l'alcool amylique. La pyridine, la quinoline, l'aniline, les alcalis fixes, l'ammoniaque produisent la coloration.

On peut donc faire la réaction de la façon suivante: à 5cc. d'huile, ajouter une goutte de pyridine et environ 4cc. de solution à 1p.100 de soufre dans le sulfure de carbone; chauffer au bain-marie pendant une demi-heure.

Ce procédé permet de déceler 0,25p.100 d'huile de coton.

A. D.

Nouveau procédé pour déceler rapidement le suif dans la cire d'abeilles. — MM. OSTROGOVICI et S. PETRISHOV (*Buletinul Societatei de Stiinta de Bucarest*, 1912, p. 127).

Le procédé est basé sur la transformation de la glycérine contenue dans le suif en acroléine, qu'on caractérise à l'aide d'une solution de phloroglucine dans une solution concentrée d'acide sulfureux (réactif de Barbet et Jandrier). A cet effet, on commence par faire fondre, dans un creuset en porcelaine d'une contenance de 30 cc., 6 à 7 gr. de chlorure de zinc déshydraté et divisé en petits fragments; on ajoute 1 gr. de cire, et l'on couvre immédiatement. Dans l'intérieur du couvercle, on a préalablement étendu deux ou trois gouttes du réactif; après avoir chauffé pendant 30 à 40 secondes, on enlève le couvercle, qu'on humecte avec quelques gouttes d'alcool. Avec la cire pure, on n'obtient qu'une coloration à peine brune; par contre, la coloration varie du rouge-jaunâtre au rouge foncé si la cire contient une proportion de suif plus ou moins considérable.

A. B.

Térébenthine d'Amérique. — M. E. J. PARRY (*Chemist and Druggist*, 1912, II, p. 52). — L'analyse d'un grand nombre d'échantillons permet à l'auteur d'assigner les limites suivantes :

Densité à 15°	=	0,862 - 0,870
Indice de réfraction	=	1,4680-1,4730
Point d'ébullition initial	=	154° - 155°5
Distillant au-dessous de 160°		72 - 74,5 p.100
— — 170°		95 - 97,5 —
Indice de brome	=	1,96 - 2,31
— d'iode (Hubl)	=	360 - 375
— — (Vijs)	=	335 - 350
— — des derniers 10 p. 100 (Hubl)	=	349 - 369
— — (Vijs)	=	350 - 365
Indice de réfraction 1 ^{er} 20 p. 100		1,4700-1,4722
— — 2 ^{es} —		1,4700-1,4724
— — 3 ^{es} —		1,4710-1,4735
— — 4 ^{es} —		1,4710-1,4740
— — 5 ^{es} —		1,4780-1,4821

A. D.

Réaction de la selle. — M. GLUCKSMANN (*Pharmaceutical Journal*, 1912, II, p. 711). — Dissoudre quelques milligr. d'extrait dans l'alcool dilué et chaud; ajouter HCl concentré jusqu'à coloration jaunâtre. La solution obtenue étant divisée en deux parties, l'une est chauffée avec précaution et doit prendre une teinte jaune; l'autre, étant additionnée d'une trace de naphтол α et chauffée, prend une coloration rouge-rosé, qui devient plus foncée par refroidissement et passe au bleu. Le liquide, étant alors dilué avec trois volumes d'eau et filtré, se décolore, et le filtre retient un précipité violet-bleu.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Análisis y ensayos químico-industriales, par J. BALTA R. DE CELA. 1 vol. de 725 pages (Adrian Romo, éditeur, Alcalá, 5, Madrid). — Les neuf premiers chapitres de cet important traité sont consacrés aux diverses opérations de chimie analytique par voie sèche et par voie humide : réactions caractéristiques des divers éléments, analyse qualitative des produits minéraux et organiques, analyse des gaz. Deux chapitres sont consacrés aux méthodes générales électrolytiques, colorimétriques et volumétriques.

Les chapitres X et XI traitent des minéraux, des alliages et des produits céramiques.

Les chapitres XII et XIII, des matières colorantes minérales et organiques, des allumettes et des explosifs.

Le chapitre XIV s'occupe des eaux potables et industrielles, des incrustations, des corrosions, etc.

Les chapitres XV et XVI, des combustibles et des matières lubrifiantes.

Le chapitre XVII, des papiers, des matières textiles et des cires.

Le chapitre XVIII, de l'analyse des produits agricoles.

Enfin, les deux derniers chapitres traitent des alcools, des boissons fermentées et des produits alimentaires.

Le chimiste industriel auquel s'adresse cet ouvrage y trouvera, sous une forme claire, précise et élégante, tous les renseignements analytiques nécessaires au contrôle journalier du travail de l'usine ; aussi sommes-nous assuré que l'intéressant traité de M. J. Balta R. de Cela, dont vient de s'enrichir la littérature technique espagnole, trouvera un chaleureux accueil auprès des chimistes de la péninsule et de ceux des autres pays.

P. T.

Les nouveautés chimiques pour 1913, par C. POULENC, docteur ès-sciences. 1 vol. de 329 pages, avec 196 figures. (J.-B. Bailière et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 francs. — M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les *appareils de physique* qui s'appliquent particulièrement à la chimie.

Parmi ceux-ci, nous signalerons les nouveaux dispositifs pratiques pour la détermination de la densité des corps solides de faible volume et de forme irrégulière, qui permettent de donner, avec une manipulation très simple, la densité exacte des pierres précieuses, puis la nouvelle bombe calorimétrique et le spectrophotomètre de Féry. Enfin, les interféromètres de Zeiss, destinés à rendre pratique l'analyse délicate des gaz et des eaux.

Dans le second chapitre, sont réunis tous les appareils de *manipu-*

lation chimique. On y trouve décrits de nombreux appareils de chauffage, des petits fours à moufle chauffés au gaz ou au pétrole, des appareils s'appliquant à la distillation, un dispositif ingénieux permettant de distiller le mercure dans le vide, enfin de nouveaux appareils à faire le vide.

Parmi les *appareils d'électricité*, nous signalerons de nouveaux appareils de mesures électriques pour manipulations, des enregistreurs sensibles à enregistrement discontinu.

Parmi les *appareils s'appliquant à l'analyse*, sont décrits quelques nouveaux appareils d'un emploi général en analyse, comme les burettes, les balances etc., le nouveau carbonimètre à fonctionnement continu de Vaillant, l'appareil à mesurer les gaz de Niclardot.

Dans la subdivision traitant des *analyses diverses*, signalons l'appareil de Marchal, qui permet de se rendre compte de la valeur d'un charbon au point de vue du gaz d'éclairage et des sous-produits qu'il peut fournir par la calcination, la méthode du professeur A. Gautier pour la recherche de faibles traces de fluor dans les minerais, les eaux et les tissus vivants.

Enfin, dans la partie traitant des *analyses des substances alimentaires*, signalons les alambics spéciaux pour l'extraction et le dosage de l'acidité volatile des vins.

Parmi les *appareils intéressant la bactériologie*, mentionnons le nouveau tube de Laveran modifié par Pompéani, ainsi que l'aspirateur du même auteur, appareils qui ont servi à celui-ci pour ses recherches sur les microorganismes de l'air atmosphérique.

Sucrierie de betterave, par E. SAILLARD, professeur à l'École nationale des industries agricoles de Douai, directeur du laboratoire du Syndicat des fabricants de sucre de France. 4 vol. de 600 pages. (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, à Paris). Prix : 5 francs. — Ce volume débute par les méthodes qui se recommandent actuellement pour le contrôle chimique du travail industriel et des pertes. Viennent ensuite des données générales sur la législation et les statistiques de production, de consommation et d'exportation dans les principaux pays, puis des données techniques sur la production de la vapeur, le contrôle des générateurs, l'utilisation de la vapeur soit comme moyen de chauffage, soit comme force motrice. Des données chimiques sur les principales substances relatives de la betterave terminent ces généralités.

Plusieurs chapitres sont consacrés à la betterave (historique des essais faits sur la betterave, essai des graines, composition de la plante entière (racine et feuilles), choix de la betterave, culture de la betterave.

Les opérations préparatoires de la fabrication (achat, transport, conservation en silos, lavage, découpage en cossettes, etc.) sont étudiées surtout au point de vue pratique.

Les divers modes d'extraction des jus qui ont été employés jusqu'à ce jour sont rappelés en un historique sommaire, qui est suivi de l'étude des procédés d'extraction actuellement employés. Le travail des presses à pulpe, le séchage des pulpes et leur emploi comme fourrage sont l'objet d'un chapitre spécial.

L'épuration calco-carbonique (chaulage, défécation, carbonatation) et la sulfitation sont envisagées au point de vue théorique et pratique. La qualité des pierres à chaux, la marche du four à chaux ont une grande influence sur le travail industriel. Un historique sommaire des procédés d'épuration accompagne ces données

Le poste de l'évaporation est celui qui a le plus d'importance au point de vue de la dépense du charbon en usine. Des exemples de calcul montrent la marche à suivre pour calculer les surfaces de chauffe à donner aux appareils et pour suivre la quantité de vapeurs dépensées en usine pour l'évaporation et les chauffages.

Le travail des masses cuites et les divers procédés ou appareils employés, les turbines sont l'objet de données pratiques. L'auteur passe ensuite en revue les modes d'utilisation de la mélasse.

Les pertes sont l'objet de données spéciales pour chaque poste de travail. Elles sont ensuite rassemblées en un chapitre qui se rapporte au contrôle pendant la campagne entière et au contrôle par semaine. L'ouvrage se termine par la description de quelques procédés d'épuration d'eaux résiduaires employés en pratique.

On trouvera réunies dans ce volume les données chimiques, techniques et agricoles dont on fait journellement usage dans l'industrie sucrière.

Collection de recettes rationnelles pour le nettoyage, le détachage, le dégraissage, le blanchissage, le blanchiment. par HERÇAY, ingénieur-chimiste. (Desforges, éditeur, 29, quai des Grands-Augustins, Paris). — L'auteur de ce volume a groupé une collection de formules qu'on rencontre éparées dans une foule de publications et qu'on retrouve toujours difficilement le jour où l'on en a besoin. Celles qui font l'objet du recueil de M. Herçay concernent le nettoyage, le détachage, le dégraissage, le blanchissage des matières animales, végétales et minérales.

Assurément ce volume sera très apprécié du public, et le succès en sera très certain, si ces formules ont été choisies parmi celles qui donnent de bons résultats.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Diplôme de chimiste-expert. — Nous avons publié, dans le numéro de ce Recueil du mois de juillet 1913, le texte de la loi instituant le diplôme de chimiste expert : un arrêté rendu par le ministre de l'Instruction publique et celui de l'Agriculture, à la date du 7 juillet 1913, désigne les membres d'une Commission chargée d'élaborer des projets de règlements fixant : 1^o les programmes d'études et d'examens ; 2^o les conditions de scolarité ; 3^o le tarif des droits à percevoir.

Cette Commission, qui siégera au ministère de l'Instruction publique, est composée comme suit : *Président* : M. Elie Rabier, conseiller

d'Etat ; *Vice-presidents* : M. Guignard, directeur honoraire de l'Ecole de pharmacie de Paris, membre de l'Institut, et M. Appell, doyen de la Faculté des sciences de Paris, membre de l'Institut ; *Membres* : MM. Astier, sénateur ; Bayet, directeur de l'enseignement supérieur ; Béhal, professeur à l'Ecole de pharmacie de Paris ; Berthault, directeur au ministère de l'Agriculture ; Gabriel Bertrand ; Bordas ; Cazeneuve, sénateur ; Chabrié ; Daniel Vincent, député ; Desgrez ; Armand Gautier ; Gautier, directeur de l'Ecole de pharmacie de Paris ; Haller ; Landouzy, doyen de la Faculté de médecine de Paris ; Lindet ; Moureu ; Muntz ; Perrot ; Pouchet ; Poulenc (Camille) ; Roux, directeur de l'Institut Pasteur ; Roux, directeur de la répression des fraudes au ministère de l'Agriculture ; Schmidt, député, et Valeur.

Sont nommés *secrétaires* de la Commission : MM. Bruno, Généres et Huet ; *secrétaires adjoints* : MM. Toubeau et Bouton.

La Commission dont la composition est ci-dessus indiquée est exclusivement chargée de la rédaction des projets de règlements visant les programmes d'études et d'examen, les conditions dans lesquelles sera accomplie la scolarité et le tarif des droits que les candidats devront acquitter.

Rien n'a encore été décidé relativement à la disposition transitoire applicable aux chimistes désireux d'obtenir le diplôme de chimiste-expert sans accomplir aucune scolarité et sans subir d'examens. Il est très possible que la Commission ci-dessus désignée soit consultée sur ce point ; mais rien n'est certain à cet égard ; aussi M. le ministre de l'Instruction publique est-il dans l'impossibilité de donner, pour le moment, aucune suite aux demandes qui pourraient lui être adressées. Quoi qu'il en soit, les chimistes intéressés agiront sagement en réunissant dès maintenant les éléments du dossier qu'ils devront faire parvenir au ministre, notamment leurs titres, les travaux qu'ils ont publiés, les fonctions qu'ils ont remplies. Nous espérons être en mesure de leur indiquer le moment où ils pourront faire l'envoi.

Compte rendu du VIII^e Congrès international de chimie appliquée à Washington et à New-York, par M. L. BARTHELEMY (*suite et fin*) (1). — Dans la section III C (Industries des silicates), je dois noter une intéressante communication de MM. Klein et Philipps, du Bureau of Standards de Pittsburg, sur le rôle de la magnésie dans les ciments. Ces auteurs prétendent que la magnésie n'a pas une action aussi nuisible qu'on le pense généralement et qu'une proportion dépassant même 7p.100 n'empêche pas forcément les ciments d'être hydrauliques. Tout dépendrait, d'après les auteurs, de l'état chimique dans lequel se trouve la magnésie.

Dans la section VI B (Industries de fermentation), je note pour mémoire une communication de MM. Ammann et Lindet sur *l'influence de la pression sur la fermentation alcoolique*, et une autre de M. E. Barbet sur *Un nouveau procédé industriel de distillation du maïs par saccharification acide, avec utilisation de tous les sous-produits*.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 250 et 291.

La section VIII A (Hygiène) s'est beaucoup occupée de l'éternelle question de l'alimentation des villes en eau potable et de l'épuration des eaux usées. Si je qualifie cette question d'éternelle, c'est que je pense qu'elle restera éternellement à l'ordre du jour, parce qu'elle ne pourra jamais être résolue que d'une façon relative. En effet, si une grosse agglomération a la chance de trouver, dans un rayon praticable, des eaux pures qu'elle puisse capter, cela ne peut être qu'au détriment de populations qui protestent, et toujours sans résoudre le problème des eaux usées. En ce qui concerne ces dernières, il est certain maintenant que, sauf pour les villes qui, comme Berlin, se trouvent dans des conditions particulièrement favorables, l'épandage n'est pas une solution, ou, tout au moins, n'est qu'une solution provisoire qui conduira à l'inévitable colmatage. D'autre part, la méthode des lils bactériens s'applique difficilement aux énormes quantités d'eaux usées provenant des grosses agglomérations.

La solution radicale, pour Paris, consisterait évidemment dans un canal à la mer, mais elle soulèverait les légitimes protestations des riverains de la baie de Seine ou de la baie de Somme. D'ailleurs, quand bien même la question serait résolue de cette façon radicale pour les eaux d'égout de l'agglomération parisienne, le problème subsisterait pour les autres villes, et surtout pour les eaux résiduaires industrielles dans les pays où n'existe pas le tout-à-l'égout. Là, le problème est purement chimique, ces eaux, avant d'être renvoyées à la rivière, devant être préalablement neutralisées, si elles sont acides ou alcalines, et, autant que possible, débarrassées de leurs éléments fermentescibles par oxydation ou précipitation et décantation. Malgré tous les règlements qu'on prépare, les industriels ne pourront jamais renvoyer à la rivière que de l'eau *épurée*, mais non de l'eau *pure*, et ils resteront toujours en butte aux récriminations des syndicats de pêcheurs à la ligne ; ceux-ci seront quelquefois étoutés par l'Administration, qui, surtout si la politique s'en mêle, prétendra qu'on peut faire des omelettes sans casser d'œufs et que, si l'on permet à un industriel d'amener, par les salaires, le bien-être dans une région, c'est à condition que les goujons n'en pâtissent pas.

Aux Etats-Unis, on paraît avoir reconnu l'impossibilité d'alimenter en eau pure les grosses agglomérations, et l'on se borne à rendre les eaux potables au moyen d'un traitement complémentaire. Jusqu'à ce jour, ce traitement complémentaire a consisté dans l'addition d'hypochlorites aux eaux, surtout d'hypochlorite de chaux. C'est, d'ailleurs, la solution qui a été employée à Paris pendant l'été de 1911, et c'est celle à laquelle on est forcément obligé d'arriver quand on veut pratiquement stériliser des quantités énormes de liquide sans dépense excessive. Toutefois, il y a actuellement tendance à remplacer les hypochlorites par le chlore, soit gazeux, soit liquéfié par pression, ce qui serait une évidente amélioration. Ce n'est pas encore là la solution idéale, à cause du goût spécial que le chlore peut donner à l'eau ; c'est, en tout cas, une solution pratique, économique, et l'on peut dire saine, car les petites quantités de chlorures ou de chlorates qui restent finalement dans l'eau sont en proportion beaucoup plus faibles que celles qu'on rencontre dans la plupart des eaux minérales vendues très cher à ceux qui prétendent boire de l'eau pure. En Amérique, bien que les neuf dixièmes de la population ne boivent que de l'eau — ceux qui

boivent des cocktails les prennent entre les repas — l'inconvénient de ce procédé de stérilisation se fait moins sentir que partout ailleurs, parce que, été comme hiver, on n'y boit que de l'eau glacée, et j'ai pu maintes fois constater par moi-même que le goût de chlore ne se remarque que lorsqu'on la boit sans glace.

La purification des eaux par l'ozone, par les rayons ultra-violet et autres procédés similaires, possible pour les villes de second ordre, ne paraît pas pratique aux Américains pour les énormes agglomérations, et je n'ai pas entendu dire que ces procédés soient appliqués aux Etats-Unis.

Cette digression résume les diverses communications faites au Congrès sur la question. Ces conclusions sont d'ailleurs d'accord avec celles du Congrès d'hygiène qui s'est tenu à Washington peu de temps après celui de chimie, et le président de la délégation française à ce Congrès, notre collègue M. Emile Kern, m'a confirmé que c'était surtout des chimistes que les hygiénistes paraissent attendre la solution de ces deux importantes questions des eaux d'alimentation et des eaux usées. Il est toutefois hors de doute que les solutions données jusqu'à ce jour par les chimistes laissent encore à désirer.

Dans la section d'électrochimie, je citerai la communication de M. Fitz-Gérald, de Niagara-Falls, sur les *Pertes de chaleur dans les fours électriques*, parce qu'elle est intéressante en ce sens qu'il a traduit en kilowatts-heures les pertes de chaleur des fours électriques dans les trois cas principaux de perte qui sont : 1° durée d'échauffement du four ; 2° rayonnement ; 3° conductibilité.

M. Fitz-Gérald admet que 1.000 grandes calories exigent 1,16 kilowatts-heures, ce qui montre que le prix de la calorie est toujours élevé lorsqu'on emploie l'électricité comme mode de chauffage. Il faut donc, dans les fours électriques plus que dans tous les autres, éviter les dépenses et augmenter la rapidité de l'énergie fournie.

Par exemple, en augmentant de 5,7 p.100 la rapidité de l'énergie fournie, la quantité de kilowatts nécessaire est réduite de 5,9 p.100.

Dans une autre expérience, en réduisant de 80 à 53 mètres carrés, soit de 34 p.100, la surface d'un four porté à 2.000° et consommant 746 kilowatts-heures, on a obtenu une réduction de 18 p.100 dans la quantité de kilowatts-heures par kilogramme produit. Enfin, la perte par conductibilité est descendue de 38 à 32 kilowatts en recouvrant les briques réfractaires ordinaires par un revêtement isolant de kieselguhr.

Séance de clôture. — La séance générale de clôture a eu lieu le 13 septembre dans la salle des fêtes du Collège de la ville de New-York. D'après la tradition, cette séance a pour but de choisir le lieu du prochain Congrès et de statuer définitivement sur les divers vœux et résolutions adoptés par les sections pendant le cours du Congrès ; ce n'est généralement là qu'une simple formalité, et il est rare qu'il y ait discussion. Or, contrairement à l'usage, et à la grande surprise de tous ceux qui n'étaient pas dans le secret des dieux, toutes les propositions des sections — sauf une — ont été refusées ou profondément modifiées par l'Assemblée générale. L'unique proposition ratifiée dans son entier est celle concernant l'adoption des conclusions du rapport de la *Commission internationale pour l'unification des méthodes d'épreuves sur la stabilité des explosifs*.

Je n'insiste pas sur les résolutions adoptées, qui se rapportent presque toutes, soit à des questions de chimie analytique, soit à l'organisation des Commissions internationales d'analyses, dont l'une est présidée par notre compatriote, M. le professeur Lindet. On a notamment décidé que les poids atomiques déterminés chaque année par la Commission internationale spéciale ne seraient pas modifiés dans les transactions commerciales au fur et à mesure de leur apparition, mais conserveraient leur valeur d'un Congrès à l'autre.

Enfin, le Congrès a accepté la proposition du Gouvernement russe de se réunir à Saint-Petersbourg en 1915, et il a désigné, comme président effectif du IX^e Congrès de chimie appliquée, M. le professeur Walden, membre de l'Académie des sciences de Saint-Petersbourg et directeur de l'Institut polytechnique de Riga. Il faut espérer que, dans trois ans, nos chimistes industriels comprendront qu'ils ne doivent pas laisser une autre nation que la France jouer à Saint-Petersbourg un rôle prépondérant.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

CHIMISTE ingénieur, docteur ès sciences, diplômé de l'Université de Genève, cherche emploi dans industrie ou laboratoire d'analyses. Bonnes références. — Adresser les offres à M. Melchisedec Beça, 4, rue des Vieux-Grenadiers, à Genève.

INGÉNIEUR CHIMISTE nombreuses années de pratique industrielle dans la fabrication de l'acide sulfurique et des engrais, le grillage des blends et le traitement des minerais complexes; ayant complètement installé et dirigé importantes usines, cherche situation analogue. Excellentes références. — Ecrire W.28.7, bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche et dosage de l'arsenic par l'appareil de Marsh,

PAR M. G. MELLÈRE.

Nous nous proposons de décrire ici le dispositif que nous employons au laboratoire des travaux chimiques de l'Académie de médecine pour la recherche et le dosage de l'arsenic, dans les eaux minérales en particulier.

Cette recherche peut être effectuée directement sur le résidu sec d'une eau, lorsque celle-ci est peu minéralisée et que le résidu, traité par le mélange azotosulfurique pour détruire les traces de matières organiques et finalement amené à l'état de résidu sulfaté, peut être facilement introduit en totalité dans le flacon de l'appareil de Marsh, sans trop élever la teneur saline du milieu, ce qui provoquerait rapidement la passivité du zinc. Afin qu'il ne se perde pas d'arsenic au cours de la concentration de l'eau, on doit s'assurer de l'alcalinité de cette dernière et éviter toute action un peu vive du feu sur les particules salines qui se déposent et se dessèchent sur les parois de la capsule. Aussi convient-il, de toutes façons, de terminer l'évaporation au bain-marie.

Si la concentration de l'eau ou la présence de métaux lourds (Cu, Hg, Pb) en quantités appréciables exige la séparation préalable de l'arsenic à l'état de sulfure, on concentre l'eau, après l'avoir partiellement neutralisée par SO^4H^2 pur, si elle est fortement alcaline (cas d'une eau de Vichy), en laissant subsister une alcalinité d'environ 5cc. de liqueur normale par litre. Après destruction des matières organiques par le mélange azotosulfurique, l'arsenic est isolé à l'état de sulfure par H^2S , séparé des métaux lourds par $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$, puis transformé en As^2O^3 avec les précautions ordinaires.

Pour un essai toxicologique, exigeant la destruction d'une grande quantité de matières organiques, nous conseillons d'employer la méthode azotosulfurique conduite comme nous l'avons indiqué (1), c'est-à dire en opérant dans une atmosphère close (ballon en verre d'Iéna), modification qui réalise un progrès considérable sur la destruction des matières organiques opérée dans

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 140.

une capsule, c'est-à-dire à l'air libre (voir fig. 1). Dans toutes ces manipulations, on doit éviter la filtration sur papier, la cellulose du papier pouvant retenir les produits contenus à l'état de traces dans une solution, et recourir à la centrifugation.

Nous n'avons pas besoin d'insister sur la nécessité d'employer des produits d'une extrême pureté.

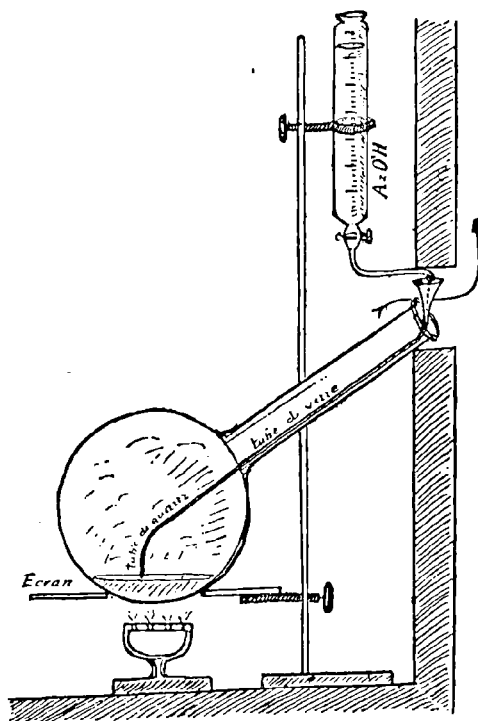


Fig. 1.

Nous ferons seulement remarquer que la forme sous laquelle le zinc pur est livré au commerce est peu appropriée à l'application qui en est faite dans ce cas particulier. Le zinc purifié et granulé présente, en effet, le minimum de surface pour un poids donné ; il s'attaque mal, même après cuivrage ou platinage, et reprend souvent sa passivité lorsque le sulfate de zinc se concentre dans la liqueur, alors qu'une nouvelle addition de sel de cuivre ou de platine est formellement contre-indiquée sous peine de perte de As. Nous conseillons d'obvier à cet inconvénient du zinc pur granulé en fondant ce dernier dans un petit creuset et en le projetant d'une hauteur de 30 à 40 centim. sur la paroi froide et lisse d'un carreau de porcelaine. Chaque goutte de zinc

fondu s'étale et se solidifie instantanément sous forme d'un disque peu épais. On prépare une certaine quantité de ces disques de zinc laminé, qu'on conserve dans un flacon bien bouché, à l'abri des vapeurs du laboratoire. Au moment de l'emploi, on introduit dans l'appareil de Marsh un poids connu de zinc ainsi préparé (10 gr., par exemple), en ayant soin de rouler les disques en cornets pour qu'ils n'adhèrent pas entre eux et pour qu'ils occupent le plus grand volume possible. On leur fait perdre leur passivité, d'ailleurs moins grande que celle du zinc granulé, par immersion dans une solution très étendue de PbCl_4 ou de SO_4Cu , qu'on rejette ensuite.

Ce zinc laminé est attaqué très régulièrement ; il offre à la solution arsenicale une surface considérable, ce qui provoque une réduction quasi instantanée de As_2O_3 et de As_2O_5 . De plus, la dose introduite dans le flacon, de poids connu, peut et doit être entièrement dissoute au cours de l'essai, ce qui permet d'effectuer, au besoin, une correction pour la trace d'arsenic que le zinc pourrait encore contenir malgré les soins apportés à sa purification.

Disons quelques mots maintenant du dispositif employé. Sur ce point, chacun connaît suffisamment les appareils d'Armand Gautier ou de Gabriel Bertrand, pour ne citer que les plus connus, dispositifs qui répondent bien aux exigences de ce dosage. MM. Jadin et Astruc (1) ont imaginé récemment un flacon producteur d'hydrogène, spécialement approprié à cette opération.

Nous insisterons seulement sur quelques modifications de détail qu'un long usage de cette méthode nous a amené à adopter, et nous donnerons ci-dessous le schéma du dispositif que nous employons depuis longtemps au laboratoire de l'Académie de médecine.

Le flacon dont nous faisons usage est en verre soufflé de 75 cc. à 100 cc. environ. Sa forme surbaissée assure sa stabilité ainsi que l'entraînement facile des gaz contenus dans une atmosphère très limitée. L'hydrogène s'échappe par une tubulure latérale, surmontée d'une allonge A remplie de fragments de zinc pur laminé sur lesquels se condensent et achèvent de se décomposer les gouttelettes acides qui sont toujours entraînées par le dégagement d'hydrogène.

En B, se trouve un mélange de bicarbonate de potasse et de sulfate de soude sec, ou simplement du phosphate de soude sec, destinés à dessécher le gaz et à retenir les dernières traces d'acide entraînés.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 370.

Nous avons renoncé à l'emploi systématique des tubes entièrement capillaires, dans lesquels le gaz passe trop vite à notre avis. Pour ralentir la marche du gaz dans la partie chauffée, nous employons un tube en verre peu fusible, de 3 à 4 millim. de diamètre intérieur, légèrement rétréci à son entrée pour faciliter son raccordement au tube desséchant ; ce tube est longuement et finement étiré au diamètre maximum de 1 millim. vers l'autre extrémité et recourbé ensuite brusquement à angle droit à sa partie terminale. La vitesse d'écoulement dans ce tube est cinquante fois moins rapide que dans un tube capillaire ordinaire, ce qui assure la décomposition intégrale du gaz. Toujours pour assurer une décomposition complète de AsH^3 , nous conseillons de donner à la partie CD une longueur de 25 centim., en associant au besoin pour le chauffage deux des petites grilles généralement employées à cet effet.

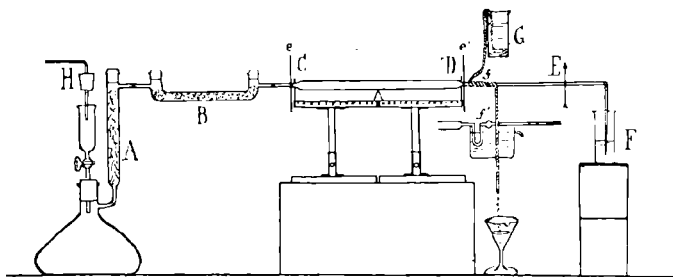


Fig. 2.

Comme d'habitude, le tube est refroidi en dehors de l'écran *e* par divers artifices suffisamment indiqués par les figures *f* et *f'* pour que nous n'ayons pas à les décrire. En E, devra être placée sous le tube une petite flamme assurant le chauffage du tube sans provoquer sa torsion. On obtiendra cette flamme en diminuant le débit d'une lampe à alcool ordinaire au moyen d'un disque en laiton percé d'un trou laissant passer une très petite mèche. Dans un dosage bien conduit, il ne doit pas se former d'anneau en E. Enfin, l'extrémité du tube courbé à angle droit pénétrera dans un gobelet renfermant un peu de solution de nitrate d'argent, qui devra rester incolore. On serait d'ailleurs averti d'un marche trop rapide (amenant la combustion incomplète de AsH^3 , ou l'entraînement d'un peu de As par le gaz mal refroidi), en examinant l'intérieur de l'extrémité du tube, qui se colorerait au contact de la solution d'argent. *Cette dernière indication est extrêmement sensible* ; elle précède la coloration du liquide.

Pour la conduite générale de l'opération, nous n'avons rien à ajouter aux prescriptions données par les auteurs. Nous dirons seulement que, pour réduire le plus possible la quantité de zinc à attaquer, nous conseillons de balayer au début l'atmosphère de l'appareil avec un courant auxiliaire de H ou de CO^2 pur, introduit à l'aide du dispositif H. Après avoir amorcé ensuite l'attaque du zinc avec un peu de SO^4H^2 étendu au $\frac{1}{5}$, on introduit la solution arsenicale en réglant le débit à la vitesse maxima d'une petite bulle de dégagement par seconde en F. On agira avec la même lenteur au moment du balayage final, car un courant de gaz chaud trop rapide pourrait volatiliser un peu d'arsenic primitivement déposé.

On peut, avec ce dispositif, obtenir le dépôt régulier d'une quantité d'arsenic allant jusqu'à 2 milligr. Au delà de ce taux, nous conseillons d'employer un autre mode de décomposition de l'hydrogène arsénié.

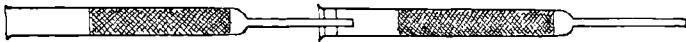


Fig. 3.

On peut, par exemple, fixer l'arsenic sur des tortillons de toile de cuivre contenus dans deux tubes en quartz, remplaçant le tube CD. On pèse les tubes avant et après l'opération ; le premier tube doit condenser la presque totalité de l'arsenic dans un dosage bien conduit, le second tube ne servant que de témoin. Ces deux tubes ne sont, bien entendu, chauffés qu'au niveau de la toile métallique, à l'aide de deux petits becs Bunsen.

Le principe de cette méthode a été donné par Filhol.

Un autre procédé permettant le dosage de l'arsenic par l'appareil de Marsh est celui qui consiste à mettre à profit la décomposition de l'hydrogène arsénié par le nitrate d'argent, et à déterminer volumétriquement ou gravimétriquement, soit la quantité d'argent déposée, soit la quantité d'acide arsénieux obtenu.

L'une et l'autre de ces deux dernières méthodes permettent de mener assez rapidement le dosage d'une quantité d'arsenic atteignant plusieurs centigrammes. Elles ne sauraient convenir pour les recherches toxicologiques, dans lesquelles il est indispensable de conserver le corps du délit en nature pour être présenté en cas de besoin, mais elles peuvent rendre service pour des opérations en série dans lesquelles on possède une indication relative à la quantité d'arsenic à doser ; elles seules permettent le traitement, par la méthode de Marsh, de liqueurs ne pouvant être

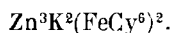
réduites à un petit volume (eaux de salines, eaux-mères). En pareil cas, nous nous sommes bien trouvé de faire couler lentement le liquide acidulé sur une longue colonne de zinc laminé, de façon à assurer un contact suffisamment prolongé entre le zinc et toutes les portions du liquide à traiter. Nous nous proposons d'ailleurs de décrire ultérieurement ces deux méthodes, en insistant sur les précautions opératoires qu'elles comportent.

Action d'un ferrocyanure soluble en excès sur les solutions de zinc, de cuivre, de nickel et sur un dosage volumétrique de ce dernier,

par M. RAOUL MEURICE,

docteur ès sciences, chargé de cours à l'Institut agronomique de Gembloux.

La réaction du ferrocyanure potassique sur les sels de zinc est bien connue. Si le réactif est ajouté en excès, le précipité qui se forme répond à la formule :



La réaction est nette, régulière, et peut être utilisée pour le dosage (méthode Galletti). J'ai vérifié la formule du précipité en opérant comme suit : la solution zincique (faite en partant du zinc métallique pur) est additionnée d'un excès mesuré de ferrocyanure; on ajoute du sulfate ammonique pour accélérer le dépôt du précipité; on porte à un volume déterminé; après dépôt, on prélève un certain volume du liquide limpide surnageant, et l'on titre l'excès de ferrocyanure par le permanganate de potassium en solution acidifiée par SO^4H^2 . Ce titrage doit s'effectuer en présence de beaucoup d'acide sulfurique et en solution très diluée, afin d'atténuer la teinte jaunée du ferricyanure qui se forme dans l'oxydation par MnO^4K .

Nous avons utilisé les solutions suivantes :

Solution de ZnCl^2 contenant 16 milligr. 91 de zinc.

Solution de K^4FeCy^6 à environ 35 gr. de sel anhydre par litre.

Permanganate de potasse : quantité correspondant à 5 milligr. 525 de Fe. 50 cc. de ferrocyanure correspondaient à 43 cc. 9 de KMnO^4 .

Mode opératoire : on prend 20 cc. de solution de zinc + 50 cc. de ferrocyanure + 5 gr. de $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$; on amène à 200 cc.; on titre 100 cc. par KMnO^4 . Trouvé : 335 milligr. de zinc, au lieu de 338. On a admis pour le calcul la composition $(\text{FeCy}^6)^2\text{Zn}^3\text{K}^2$.

Le mode opératoire, ainsi vérifié, a pu être utilisé pour déter-

miner la nature des précipités qui se forment dans les mêmes conditions avec les sels cuivriques et les sels de nickel.

Cuivre. — La composition du précipité formé par l'action d'un excès de ferrocyanure sur les sels cuivriques est très variable. Aussi cette réaction ne semble-t-elle pas utilisable pour doser le cuivre. (Il peut en être autrement lorsque le ferrocyanure n'est pas employé en excès).

La solution cuivrique a été faite au moyen de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{Aq}$ pur. Le permanganate a été titré au moyen de l'oxalate sodique (sec de Sørensen). La méthode est exactement celle qui fut employée pour le zinc. — On a remplacé $\text{SO}_4(\text{AzH}_4)_2$ par KCl . La solution de CuSO_4 avait une teneur en cuivre de 5 milligr. 912. Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

cc. de solution de Cu	milligr. de Cu	cc. de FeCy_6K_4	Ferrocyanure précipité (en cc. de KMnO_4)	Rapport Fe à Cu dans le précipité	
				numérique	en atomes
20	102	50	12,9	0,7	$\frac{\text{Fe}}{\text{Cu}} = \frac{7,95}{10}$
25	127,5	id.	16,1	0,697	$\frac{7,93}{10}$
30	153	id.	20,7	0,747	$\frac{8,5}{10}$
40	204	id.	27,1	0,730	$\frac{8,34}{10}$
15	76,5	100	8,2	0,592	$\frac{6,74}{10}$
20	102	id.	11,4	0,617	$\frac{7}{10}$
25	127,5	id.	15	0,650	$\frac{7,3}{10}$

L'examen de ce tableau montre que, dans les conditions où l'on s'est placé, la réaction n'est pas assez régulière pour servir de base à une méthode de dosage.

Cette irrégularité paraît due à l'influence de la concentration, et peut-être aussi à la faible solubilité du précipité dans le milieu où il se forme.

Nickel. — Les conditions dans lesquelles on opère ont une certaine influence sur la composition du précipité. Cependant il est possible, dans certaines conditions assez faciles à réaliser, d'obtenir un précipité de formule $\text{NiK}_2\text{FeCy}_6$. Cette réaction peut servir de base à un dosage volumétrique du nickel.

On a employé :

Solution de $\text{NiSO}_4(\text{AzH}^4)^2\text{SO}_4 \cdot 6\text{Aq}$ ou de NiSO_4 obtenue en dissolvant NiCO_3 pur dans SO_4H^2 .

Même ferrocyanure que précédemment.

KMnO_4 correspondant à 5 milligr. 5005 de Fe.

Si l'on ajoute, à une solution de nickel contenant 257 milligr. de métal, 50 cc. de ferrocyanure (sans $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}_4$); si l'on porte à 200 cc.; si l'on filtre et si l'on titre sur un certain volume du filtratum l'excès de ferrocyanure au moyen de KMnO_4 , on constate que le rapport atomique du fer au nickel est :

$$\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} = \frac{8,27}{10}$$

Plus l'excès de ferrocyanure est grand, plus on se rapproche d'un rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ égal à l'unité; si l'on prend une quantité de sulfate double de nickel et d'ammoniaque correspondant à 222 milligr. 8 de Ni, en présence de 100 cc. de ferrocyanure, le rapport devient $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} = \frac{9,38}{10}$.

Avec 20 cc. de la même solution de Ni (89 milligr. 14 de Ni) et 100 cc. de ferrocyanure, le rapport s'élève à $\frac{9,50}{10}$.

La présence, dans les mêmes conditions, de $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}_4$ élève le rapport à 1.

Cependant, l'addition de sulfate ammonique ne suffit pas pour obtenir ce résultat. Il faut en même temps un excès suffisant de ferrocyanure.

Ainsi, en prenant 222 milligr. 8 de Ni (50 cc.) et 100 cc. de ferrocyanure, malgré la présence d' $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}_4$, le rapport n'est plus que $\frac{9,54}{10}$. Mais si l'on opère en présence d'un excès de ferrocyanure, de façon que $\frac{1}{3}$ environ de ce réactif entre en réaction, et d' $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}_4$, le précipité contient toujours 1 de fer pour 1 de nickel.

Le dosage peut s'effectuer de la manière suivante : dans un ballon jaugé de 200 cc., on introduit de la solution de nickel contenant environ 0 gr. 1 de métal, puis 100 cc. de ferrocyanure (à 3,5 p. 100 environ de sel anhydre), enfin 5 gr. d' $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}_4$; on porte à 200 cc.; on filtre, et l'on prélève 100 cc., qu'on titre par KMnO_4 (environ décinormal).

Ce titrage s'effectue en présence d'une quantité suffisante de SO_4H^2 , en diluant les 100 cc. à 800 cc. environ; le terme est

atteint lorsqu'on obtient une coloration rosée persistant pendant quelques minutes.

Exemple :

Employé KMnO_4 correspondant à 5 milligr. 525 de Fe et à 5 milligr. 8041 de Ni.

Une solution de 102 milligr. 8 de Ni est additionnée de 100 cc. de ferrocyanure (dont 50 cc. correspondent à 46 cc. 3 de permanganate) et de 5 gr. d' $(\text{AzH}_4)_2\text{SO}_4$; on porte à 200 cc. ; on filtre ; on prélève 100 cc., qu'on titre par KMnO_4 . Il faut employer 37 cc. 4 de KMnO_4 .

Le ferrocyanure utilisé, exprimé en c. cubes de KMnO_4 , sera :

$$(46,3 - 37,4) \times 2 = 17,8.$$

Or 1 cc. de KMnO_4 correspond à 5 milligr. 525 de Fe.

1 de fer étant uni à 1 de Ni dans le précipité, le titre nickel de KMnO_4 est :

$$\frac{5,525}{x} = \frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} = \frac{55,41}{58,21}$$

d'où : Ni = 5 milligr. 8041.

La prise d'essai contenait donc :

5 milligr. 8041 \times 17,8 = 103 milligr. 2 de nickel (au lieu de 102,8).

(Laboratoires de chimie analytique de l'Institut agronomique de Gembloux).

Méthode de dosage des hypochlorites,

Par M. F. DUCCELLIEZ, à l'Institut de chimie de Montpellier.

Dès 1890, M. Harriot (1) a proposé, pour le titrage des hypochlorites, la mesure du volume d'oxygène que ces corps sont susceptibles de mettre en liberté sous l'influence du peroxyde de cobalt ; mais cet auteur n'a publié ni son procédé opératoire, ni les résultats des analyses effectuées par lui.

I *Oxydes de cobalt et de nickel*. — M. Blattner (2), dans le but de trouver l'explication de certains faits observés dans la fabrication industrielle de l'hypochlorite de sodium, a étudié l'action décomposante de sept hydrates métalliques sur les chlorures décolorants ; il a constaté que la décomposition s'effectue très approximativement dans le même délai, quelle que soit la concentration de la solution.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. III, 1890, p. 1.

(2) *Soc. chimique du Nord de la France*, 1892, p. 58.

Opérant avec l'oxyde de cobalt en poudre, nous avons observé qu'en élevant graduellement la température jusqu'à 100°, le volume d'oxygène dégagé ne correspond pas au titre arsénimétrique de l'hypochlorite de calcium soumis à l'expérience. L'oxyde en poudre, présentant une surface d'action faible et se rassemblant rapidement à la partie inférieure de la solution, doit laisser une partie de celle-ci échapper à son action, d'où production de chlorates.

Le dégagement d'oxygène est visible lorsque la température est voisine de 20°, fait qui nous a conduit à essayer l'opération à la température d'ébullition de l'éther; la décomposition est alors très lente. Autour de 45°, la réaction devient assez rapide, mais seulement au début.

L'oxyde de nickel agissant d'une façon analogue, ces oxydes se prêtent mal à la détermination que nous nous proposons.

TABLEAU I.
Décomposition de l'hypochlorite de calcium par les oxydes de cobalt et nickel.

N° des échantillons	Oxyde employé	Température	Temps	Titre Gay-Lussac	
				Par dégagement d'oxygène	Arsénimétrique
1	CoO	100°	1/2 heure	68,9	74,0
2	NiO	45°	4 heures	67,9	—
3	CoO	35° (éther)	5 heures	86,0	90,3
4	NiO	45°	4 heures	85,4	—

II. *Sels de cobalt et de nickel.* — Ces corps, du reste plus usuels que les oxydes correspondants, donnent, en présence de la solution alcaline d'hypochlorite de calcium, un précipité de peroxyde (1) très tenu restant en suspension dans le liquide.

Au point de vue du titrage, le dégagement d'oxygène se fait régulièrement; il débute vers 15°, et les sels doivent être ajoutés en petite quantité, sous peine d'obtenir, par suite d'une action catalytique trop puissante, outre de l'oxygène, du chlore et probablement de l'ozone.

Il semble donc facile d'opérer à la température d'ébullition de l'éther et d'éviter la formation de chlorates, mais, dans ces condi-

(1) CARNOT, *Comptes rendus*, t. CVIII, 1889, p. 610; BAYLEY, *Chemical News*, t. LXXXII, 1900, p. 179; HUTTNER, *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 81.

tions, la réaction totale est longue à atteindre ; même au bout de plusieurs heures d'expérience, le liquide agit encore sur le papier ioduré amidonné.

TABLEAU II.

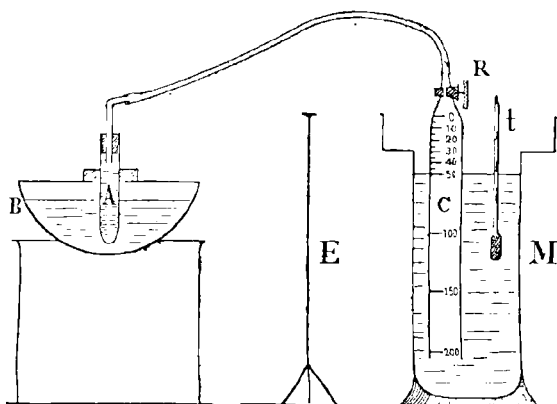
Décomposition de l'hypochlorite de calcium par les sels de cobalt ou de nickel.

N° des échantillons	Sel employé	Température	Temps	Titre Gay-Lussac	
				Par dégagement d'oxygène	Arsénimétrique
2	CoCl ² en excès 0 g. 5	100°	1/2 heure	81,6	90,9
2	CoCl ² 0 g. 05	36° (éther)	3 heures	88,5	—
2	—	40°	2 heures	87,6	—
2	—	50°	2 heures	89,9	—
3	NiCl ² 0 g. 05	50°	1 heure	69,0	72,0

III. *Température.* — Différents essais effectués avec le chlorure de cobalt, substance qui nous a paru la mieux appropriée à ces dosages, employé en petite quantité et en plongeant le tube à expérience brusquement dans l'eau à l'ébullition, nous ont fourni des résultats numériques supérieurs à ceux du tableau II.

Ces remarques nous ont conduit à opérer de la façon suivante :

IV. *Mode opératoire.* — 2 gr. d'hypochlorite de calcium, pulvérisés et exactement pesés, sont placés dans un tube à essais A avec 50 cc. d'eau bouillie.



D'autre part, une éprouvette graduée C, de 200 cc., munie d'un robinet à sa partie supérieure, assez étroite pour qu'on puisse évaluer le quart de cc. (une longueur de 40 centim. suffit), est

plongée dans une grande éprouvette en verre M, remplie d'eau non bouillie, puis on ferme le robinet R.

Le tube à essais A étant incliné, nous plaçons à son orifice 0 gr. 05 de chlorure de cobalt cristallisé; nous le fermons avec un bouchon de caoutchouc, livrant passage à un tube de verre réuni au moyen d'un tube étroit en caoutchouc, au robinet de l'éprouvette C. Ce robinet étant ouvert, nous égalisons le niveau de l'eau dans les deux éprouvettes C et M, et le nombre n de cc. est noté.

En redressant le tube A, nous faisons tomber le chlorure de cobalt dans la solution, et le tube à essais est placé brusquement dans l'eau à l'ébullition du bain-marie B.

Un écran E est placé entre le bain-marie et l'éprouvette; un thermomètre t indique la température de l'eau.

Au bout de 1/2 heure, le tube A est plongé dans l'eau froide, puis, après refroidissement, dans l'éprouvette M; on détermine alors, comme précédemment et en maintenant la cloche C avec une pince en bois, le nombre n' de c. cubes.

La température de l'eau étant généralement voisine de 15°, et la tension maxima de la vapeur d'eau à cette température étant de 1 centim. 27, les corrections de température et de pression montrent que le volume du gaz doit être multiplié par 0,93.

D'autre part, la formule du peroxyde de cobalt obtenu à 100° étant voisine de Co^2O^3 (1), le volume doit être augmenté de 1 cc. 2; c'est le volume d'oxygène absorbé dans la transformation de CoO en Co^2O^3 .

Le titre Gay-Lussac de l'hypochlorite de calcium peut donc être calculé par la formule :

$$T = (n' - n) 0,93 + 1,2.$$

V. *Hypochlorites alcalins*. — Les résultats de nos analyses (tableau III) établissent que le procédé précédent est parfaitement applicable aux hypochlorites alcalins. Nous employons 5 cc. d'hypochlorite, 40 cc. d'eau bouillie et 0 gr. 05 de chlorure de cobalt cristallisé. Le volume de chlore gazeux correspondant à 1 cc. de la solution est donné par la formule :

$$T = \frac{2(n' - n)0,93}{3} + \frac{2}{3} 1,2 = (n' - n) 0,372 + 0,48.$$

Dans le cas où la température serait assez différente de 15° et où la variation barométrique serait assez grande, il faudrait,

(1) D'après I. Bellucci et E. Claveri (*Atti r. Accad. Linc.* (5), 1905, p. 234, ce corps est stable même à 100°, ce qui assure la constance du terme correctif. Cette particularité n'existe pas pour le nickel.

dans les formules précédentes, substituer au terme ($n' - n$) 0,93 le volume donné par l'expérience, corrigé à l'aide des tables de Lunge (*Agenda du chimiste*).

TABLEAU III.

	TITRE	
	Par CoCl_2	Arsénimétrique correspondant
Hypochlorite de calcium.....	90,4	90,9
— —	68,2	67,8
— —	96,0	95,8
— —	97,3	97,6
Hypochlorite alcalin	9,39	9,40
— —	3,31	3,30
— —	5,39	5,38
— —	22,13	22,10

Conclusion. — Le titrage des hypochlorites de calcium et des hypochlorites alcalins à l'aide du chlorure de cobalt, en suivant les indications précédentes, se fait très rapidement et conduit à des résultats d'une grande exactitude.

En effet, ils concordent avec ceux de la méthode arsénimétrique, aux erreurs d'expérience près.

Application de l'aluminium activé au dosage du tannin,

Par M. E. KOHN-ABREST.

Wislicenus, dans ses intéressants travaux, a proposé, pour le dosage du tannin dans ses solutions, l'emploi des oxydes obtenus en abandonnant à l'air de gros grains d'aluminium fortement amalgamé. Il a constaté que l'hydrate, et même l'oxyde anhydre qui en dérive, s'emparent du tannin. Il a remarqué également que les substances végétales qui accompagnent généralement le tannin dans les macérations d'écorces non absorbables par la poudre de peau, ne sont pas fixées par l'oxyde d'aluminium. En se basant sur ces constatations, Wislicenus a imaginé le procédé de dosage du tannin suivant :

La solution de tannin est additionnée d'une assez forte proportion d'hydrate d'alumine spécial (environ 2 à 3 gr. pour 1 gr. de tannin); après un contact d'environ 24 heures, on essore à la trompe; le précipité est lavé à l'eau à deux reprises; les liquides essorés sont réunis et ramenés par évaporation au volume

primitif mis en expérience (1) ; on prélève un volume déterminé de ce liquide ; après évaporation à 100°, on pèse le résidu ; on évapore, dans les mêmes conditions, un volume égal de la solution primitive de tannin ; la différence de poids constatée entre les deux résidus secs exprime la proportion de tannin contenue dans le volume de liquide qu'on a évaporé après son traitement par l'hydrate d'alumine spécial de Wislicenus.

Toujours d'après Wislicenus, on peut encore se servir avec avantage de l'oxyde anhydre provenant de l'hydrate calciné au rouge (tannalithe). Dans ce cas, on essore le précipité, après plusieurs lavages à l'eau pour le débarrasser des substances retenues très légèrement ; on sèche le précipité à 100° ; il ne reste plus qu'à le peser, à le calciner et à le soumettre à une nouvelle pesée. La perte de poids exprime le tannin.

J'ai apporté à ce procédé quelques modifications, et je résumerai ainsi la technique qui me paraît recommandable.

100 cc. de la solution renfermant du tannin (0,5 à 1 p. 100 environ) sont mis en contact avec une lame d'aluminium ayant environ 1 millim. d'épaisseur et pesant à peu près 3 gr. Cette lame a été activée par immersion de trois minutes dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure à 1 p. 100, et rincée à l'eau ; on prolonge le contact de la lame activée et du liquide jusqu'à ce que tout le tannin soit précipité, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide ne donne plus de coloration avec le perchlorure de fer ; en général, un contact de 4 à 5 heures suffit, et cette précipitation sera beaucoup plus rapide (environ une heure), si on l'effectue dans un agitateur mécanique (2). Dans le cas où une activation du métal ne suffit pas, on retire la lame du milieu lorsqu'elle n'agit plus, c'est-à-dire lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, et on l'active de nouveau comme précédemment.

Lorsque la précipitation du tannin est terminée, on essore ; on lave, et l'on poursuit les opérations ainsi que l'a indiqué Wislicenus (les liquides sont amenés au volume primitif ; on en prélève une partie ; on évapore à siccité à 100°, en même temps qu'un volume égal du liquide primitif, etc.).

Cependant, lorsqu'on désire obtenir des résultats très précis, il est bon de tenir compte des très faibles quantités d'alumine qui sont dissoutes (quelques milligrammes) au cours de l'action

(1) Le lavage du précipité est nécessaire pour le débarrasser des substances étrangères qui resteraient très légèrement fixées sur lui.

(2) Nous disposons à cet effet d'un agitateur à bascule très simple.

de l'aluminium activé. Dans ce cas, après l'évaporation à 100° et pesée des deux résidus, on poursuit l'opération en déterminant les cendres de chacun de ces résidus et en retranchant, du poids de l'extrait à 100° qui correspond au liquide traité, l'excès du poids des cendres de ce résidu sur le résidu normal (1). La correction est d'ailleurs très faible et ne s'impose guère en général.

Dosage des phénols dans les créolines,

Par M. A. J. J. VANDEVELDE,

On attribue la fonction antiseptique des créolines au phénol et surtout aux crésols qu'elles renferment. J. M. Weiss (2) dose le phénol dans les huiles de goudron en se basant sur le point de fusion et sur le poids spécifique; il traite les huiles par une solution de soude caustique, afin de dissoudre les phénols, puis il traite toute la masse par un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que toutes les huiles aient été entraînées et qu'il ne reste plus que les phénates. Ces derniers sont alors traités par SO^2H^2 ; les phénols qui se séparent sont distillés et recueillis en deux parties, l'une distillant jusqu'à 190° et l'autre distillant de 190° à 202°. La deuxième fraction est rectifiée, et la partie passant au-dessous de 197° est jointe à la première fraction distillant jusqu'à 190°. Les constantes physiques sont déterminées à l'aide du produit ainsi obtenu, qui contient tout le phénol et une certaine quantité de crésols.

Depuis quelques mois, j'applique au dosage des phénols dans les créolines, mélanges d'hydrocarbures conjugués, et des phénols alcalinisés, une méthode simple et rapide, donnant des résultats fort satisfaisants et régulièrement constants. Je rappelle d'abord que le phénol bout à 181°5 et a un poids spécifique de 1,08, et que l'ortho-, le meta- et le para-crésol distillent respectivement à 190°, 202°8 et 201°8 et présentent respectivement un poids spécifique de 1,039, 1,033 et 1,033. Comme les phénols sont en solution alcaline et par conséquent à l'état de phénates non distillables, et que la créoline contient des hydrocarbures complètement entraîna- bles par la vapeur d'eau, il est préférable de soumettre toute la masse à une distillation préalable après un traitement à l'acide. Je traite donc 250 gr. de créoline par 500 cc. d'eau et SO^2H^2 jusqu'à réaction nettement acide de toute la masse, et le mélange est introduit dans une boule à décantation ;

(1) Liquide non traité par l'aluminium activé.

(2) *Journ. Franklin Institut.*, 1912, 174, 683-690.

j'ajoute 100 cc. de benzol pour faciliter la séparation des liquides, et j'abandonne au repos pendant 24 heures.

Au bout de ce temps, deux liquides suffisamment limpides se sont séparés, et la séparation du liquide aqueux inférieur est facile. Le liquide supérieur est séparé et soumis à une simple distillation, en recueillant tous les produits qui passent au-dessous de 230-240°. Dans ces conditions, le distillatum contient le phénol et les crésols, une certaine quantité des hydrocarbures les plus volatils et le benzol qui a servi à la séparation.

Le distillatum complet est agité à trois reprises différentes, dans une boule à décantation, avec 50 cc. de solution aqueuse de soude caustique à 10 p. 100, pour amener en solution tous les phénols. Grâce à la présence du benzol, la séparation des liquides est très rapide ; on réunit les liquides alcalins dans une éprouvette graduée mince de 250 cc. ; on traite par SO^2H^2 étendu, et l'on sépare ainsi les phénols. Une simple lecture donne la quantité approximative du volume des phénols, qu'on traduit en poids en divisant par la densité moyenne 1,055 ; une séparation au moyen de la boule à décantation permet de déterminer directement et plus exactement le poids des phénols.

Ce procédé donne, comme je le disais en commençant, des résultats suffisamment constants ; c'est ainsi que j'ai obtenu, pour un produit, 11,2 et 11,5 p. 100 ; pour un deuxième produit, 8,8 et 8,7 p. 100 ; un crésol savonneux a donné 34,0 et 34,5 p. 100 ; enfin une créoline déclarée exempte de phénols n'a rien laissé extraire.

Si le dosage des phénols a une importance incontestable, la véritable détermination de la valeur désinfectante des créolines ne peut se faire que par voie bactériologique, par les procédés connus.

Dosage des acides organiques fixes et nouveau mode de dosage de l'acide citrique dans les moûts et les vins,

PAR MM. L. MATHIEU ET L. FERRÉ.

La présence simultanée possible dans les moûts ou les vins des acides tartrique, malique et citrique a depuis longtemps incité les chimistes à rechercher des procédés permettant le dosage de chacun de ces acides, ce qui suppose, pour l'emploi des méthodes chimiques, la possession de procédés convenables pour leur séparation.

On sait depuis longtemps doser exactement l'acide tartrique

total par sa séparation, soit à l'état de bitartrate de potasse presque insoluble dans le mélange éthero-alcoolique (procédé Berthelot et de Fleurieu, 1865), soit à l'état de racémate de chaux (procédé de Pasteur, 1873). Par contre, le dosage des acides malique et citrique a longtemps arrêté les analystes.

On a pu caractériser la présence de l'acide malique et même l'évaluer approximativement par le malate de plomb, comme Aimé Girard et Lindet l'ont fait dans leurs études si documentées sur la composition des raisins (1898) ; la présence de l'acide citrique est mise en évidence par la réaction de Denigès ; mais chaque fois qu'on a tenté de séparer ces acides à l'état de sels insolubles, on a éprouvé des difficultés, les précipités étant ou incomplets ou constitués par des mélanges de sels de divers acides. Les solubilités des sels de ces acides, aux constitutions si voisines, ne sont nettement différentes pour aucun sel (plomb, calcium) et aucun solvant (alcool fort) ; cependant, dès 1878, M. Th. Schlœsing avait indiqué une méthode de séparation et de dosage des acides citrique et malique à l'état de pureté avec une approximation de $1/30$ à $1/200$ (Art. Tabac, Dict. Würtz, tome III, page 176).

Le problème ne revient pas d'ailleurs simplement à séparer ces trois acides ; il est plus complexe à cause de la présence possible, dans les moûts et dans les vins, non seulement d'acide succinique, d'acide lactique, mais encore de phosphates, de sels d'alumine, de fer, de gommés, de tannins, dont les propriétés précipitantes sont parfois communes avec celles de certains sels des trois acides étudiés ; peut-être même y a-t-il encore d'autres acides organiques à propriétés voisines de celles des précédentes dans les moûts de raisins verts.

On conçoit donc que les procédés de dosage, par des précipitations séparées, des acides malique et citrique dans les vins aient été abandonnés ; M. Mestrezat a pu appliquer avec succès, tout récemment, l'oxydabilité par le permanganate de potassium au dosage des acides tartrique et malique des vins (*Ann. de chimie analytique*, mai 1907). MM. Dutoit et Duboux ont déjà obtenu des résultats encourageants, mais non encore décisifs, par la méthode des courbes de neutralisation, basée sur la mesure des volumes des réactifs déterminée par les variations de la résistivité électrique (Volumétrie physico-chimique, 1912).

M. Mestrezat, reprenant l'étude de Péan de Saint-Gilles sur l'oxydation par le permanganate de potassium des acides tartrique et malique (*Annales de chimie et de pharmacie*, 1859), est arrivé à réaliser un mode opératoire donnant des résultats cons-

stants pour l'oxydation de ces acides par le permanganate en milieu acide et en milieu alcalin.

Les nombreuses vérifications que nous avons faites avec le mode opératoire de M. Mestrezat ont confirmé la valeur des coefficients donnés par ce chimiste; comme les vins peuvent renfermer de l'acide citrique naturel ou ajouté, nous avons cherché à appliquer à cet acide le dosage manganométrique. Nous avons d'abord déterminé le coefficient d'absorption de l'acide citrique pour le permanganate de potassium dans les conditions du mode opératoire de M. Mestrezat; nous indiquons, dans le tableau suivant, les quantités de permanganate nécessaires pour oxyder 1 gramme de chacun des trois acides :

	en milieu acide	en milieu alcalin
Acide tartrique . . .	1gr.447	0gr.620
Acide malique. . . .	2gr.078	0gr.615
Acide citrique (prise d'es- sai de 5 à 10 milligr.,	1gr.820	0gr.380

Pearce de Saint-Gilles avait déjà observé la faiblesse du coefficient d'oxydabilité de l'acide citrique en milieu alcalin et reconnu qu'il était dû à la transformation de l'acide citrique principalement en acétone, inattaquable par le permanganate, les produits dérivés oxydables étant en proportion moindre.

M. Mestrezat, dans sa méthode de dosage de l'acide malique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, juillet 1906), sépare d'abord ces acides organiques à l'état de sels de baryum insolubles dans l'alcool à 80°; le précipité est repris par l'eau acidulée par SO²H²; puis, par une addition d'alcool, les gommages, les matières pectiques et les albuminoïdes sont coagulés et retenus sur le filtre avec le sulfate de baryum; il ne demeure en solution que les acides avec les tannoïdes, qu'on enlève par le réactif de Laborde.

Ce procédé de séparation est parfait et permet également de recueillir dans le premier filtratum l'acide lactique pour son dosage (Moeslinger).

Quant au dosage de l'acide tartrique, nous préférons aux autres procédés la précipitation à l'état de racémate de chaux qui avait été autrefois indiquée en 1872 par Pasteur, lequel rapporte qu'il arrivait en moins d'une heure, en notant la fin de la précipitation par tâtonnement, à doser l'acide tartrique total à moins de 1 décigr. par litre.

Ce procédé, si intéressant par sa rapidité, a été repris récemment par M. Kling, qui a indiqué un mode opératoire différent et

ne demandant que quelques heures pour obtenir une précipitation complète et par suite un dosage exact.

Voici donc la suite des principales opérations de la méthode que nous proposons pour ces dosages :

1. Séparation des acides du vin par le procédé Mestrezat, avec dosage éventuel de l'acide lactique dans le filtratum Mœslinger.

2. Détermination par le procédé Kling de l'acide tartrique x sur une partie du précipité dissous dans l'acide sulfurique.

3. Oxydation en milieu acide et en milieu alcalin d'une autre portion du filtratum (technique de M. Mestrezat) ; cette oxydation porte sur les acides tartrique x , malique y et citrique z .

Supposons les trois acides présents aux doses x, y, z .

x est dosé directement par le procédé Kling ; on a donc, pour l'oxydation obtenue en milieu acide par le volume V de permanganate et en milieu alcalin par V' , a étant le titre du permanganate :

$$\begin{aligned} y \, 2,078 + x \, 1,820 &= Va - x \, 1,447 & (1) \\ y \, 0,615 + x \, 0,380 &= V'a - x \, 0,620 \end{aligned}$$

de ces deux équations, en remplaçant x par sa valeur trouvée, on déduit y et z .

Les coefficients d'oxydation indiqués plus haut ont donné les résultats suivants sur des solutions d'acides malique et citrique et sur leur mélange :

	Doses trouvées	Doses ajoutées	Ecart	
Acide citrique . .	3,70	3,77	0,07	
Acide malique . .	4,10	3,90	0,20	
Ensemble {	Acide malique . .	1,03	1,00	0,03
	Acide citrique . .	3,04	3,00	0,04

Il est à noter que la méthode s'applique aux vins et permet de doser l'acide succinique, qui, passant avec les acides oxydables par le permanganate de potassium, n'en trouble pas le dosage : étant inattaquable par ce réactif, il peut être dosé par l'un des procédés connus.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation quantitative du fer et du chrome. — MM. BOURION et DESHAYES (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 9 juin 1913). — M. Bourion a montré antérieurement

qu'en faisant agir un mélange de gaz chlorhydrique et de protochlorure de soufre (S^2Cl^2) sur un mélange d'oxydes ferrique et titanique, le fer se sépare quantitativement, à l'état de chlorure ferrique volatil, de l'acide titanique inattaqué. Cette méthode a été appliquée sans succès à la séparation du fer et du chrome.

Les auteurs ont réalisé cette séparation en se basant sur l'insolubilité dans l'eau du chlorure chromique anhydre (Cl^3Cr).

Si l'on transforme sans précaution les oxydes en chlorures par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, la dissolution par l'eau du chlorure ferrique entraîne celle d'une partie du chlorure chromique anhydre ; cet entraînement se produit également si l'on a recours à des dissolvants organiques (alcool absolu ou à 95° , éther à 65° ou éther anhydre).

On peut néanmoins recourir à l'eau comme agent séparateur, si l'on réalise convenablement la chloruration. Deux cas se sont présentés :

1^o En soumettant à l'action d'un courant lent de chlore (5 à 15 bulles par minute), chargé de vapeurs de bichlorure de soufre (porté à 30° - 40°), un mélange des deux oxydes chauffé graduellement de 200° à 650° , on est conduit à des nombres exacts pour des teneurs en oxyde chromique variant de 0 à 30 pour 100, comme le montre le tableau suivant :

	Cr ² O ³ p. 100		Fe ² O ³ p. 100	
	pris	observé	pris	observé
1. . .	0,66	0,64	99,34	99,32
2. . .	3,22	3,20	96,78	96,42
3. . .	7,68	7,61	92,32	92,84
4. . .	7,68	7,65	92,32	92,21
5. . .	19,99	19,91	80,01	79,72
6. . .	29,40	29,35	70,60	70,54

2^o On observe un important déficit en chrome dans des mélanges dont la teneur en oxyde chromique croît au-delà de 40 p. 100 ; ce déficit peut atteindre 5 p. 100 dans un mélange renfermant 95 p. 100 de cet oxyde.

Les auteurs ont constaté que c'est le chlorure chromique déposé en couche mince sur les parties froides du tube qui entre en solution. Ils ont remédié à ce phénomène en ajoutant aux oxydes environ une fois leur volume de sulfate d'ammoniaque pulvérisé ; si l'on chauffe progressivement ce mélange dans un courant de chlore seul, le sulfate d'ammoniaque fond, se décompose en SO^4H^2 et gaz ammoniac, que le chlore transforme en HCl et Az ; la matière devenue poreuse s'attaque ensuite facilement par le mélange chlorurant, et la tension de vapeur du chlorure chromique issu de ce mélange se trouve abaissée ; il en résulte que ce chlorure se dépose plus compact dans les régions moins éloignées des parties chauffées. On chauffe ensuite pro-

gressivement de 500° à 650°, pendant 3 ou 4 heures, ce mélange dans un courant lent de chlore chargé de vapeurs de chlorure de soufre.

Voici des résultats obtenus avec des mélanges contenant plus de 40 p. 100 d'oxyde chromique.

	Cr ² O ³ p. 100		Fe ² O ³ p. 100	
	pris	observé	pris	observé
1. . .	43,90	43,68	56,10	56,16
2. . .	61,02	60,88	38,98	38,93
3. . .	61,02	61,10	38,98	39,01
4. . .	76,71	76,57	23,29	23,11
5. . .	79,46	79,42	20,54	20,76
6. . .	79,46	79,30	20,54	20,59
7. . .	95,68	95,49	4,32	4,51
8. . .	95,68	95,32	4,32	4,48

On voit que, dans les essais 7 et 8, l'entraînement d'un peu de chrome par le fer affecte légèrement les teneurs en oxyde de fer.

Dans les deux cas, la masse du mélange d'oxydes pulvérisés, corrigée de la perte au feu, est voisine de 0gr.3 pour les mélanges pauvres en chrome, où elle est de 0gr.4 à 0gr.5.

Étalé dans une nacelle sur une longueur de 5 à 6 centim., le tube est chauffé dans cette région sur une longueur de 10 centim. environ; on déduit le poids d'acide chromique du poids de chlorure chromique obtenu en ajoutant à celui qui reste dans la nacelle celui qu'on recueille dans un creuset de Gooch taré, après qu'on l'a porté à 100°.

Pour le lavage du tube, qui est effectué à l'eau froide, on doit le sectionner, afin de retirer la nacelle sans entraîner le chlorure ferrique qui s'est partiellement déposé en avant du tube, à cause de la lenteur du courant gazeux; on a le poids d'oxyde de fer en précipitant cet oxyde par AzH³ dans des eaux de lavage oxydées par l'eau de brome ou par AzO³H, auxquelles on a ajouté celles qui sont contenues dans le laveur disposé à la suite du tube dans lequel s'est faite l'opération.

Dans les mélanges pauvres en fer, l'oxyde ferrique, recueilli dans un creuset de platine, doit être traité par l'acide fluorhydrique, pour être débarrassé de la petite quantité de silice qu'il contient.

Cette méthode se recommande pour des mélanges pauvres en chrome à cause de son exactitude, et pour des mélanges d'une teneur quelconque en chrome lorsque, au cours d'une analyse, les deux oxydes ont été amenés à l'état d'oxydes calcinés.

Elle peut être appliquée à la séparation de l'aluminium et du chrome et à l'analyse de la chromite, qui renferme notamment des oxydes de chrome, de fer et d'aluminium.

Recherche de l'arsenic dans les corps du groupe cacodylique. — M. FAVREL (*Bulletin commercial* du 31 mai 1913). — La recherche de l'arsenic dans les composés organiques, principalement dans ceux du groupe cacodylique, présente de grandes difficultés.

D'après M. Favrel, cette recherche peut être effectuée très facilement en utilisant la méthode Seybel et Wikander, perfectionnée par Giuseppe Bressanin, qui consiste à ajouter, à 15 cc. de SO^4H^2 à 50° Baumé, 1 cc. de solution de la substance arsenicale et 1 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième; on obtient immédiatement, avec des doses très faibles d'acide arsénieux, un précipité jaune d'iodure d'arsenic, ou un louche jaune, si la prise d'essai renferme moins de 1/50 de milligr. d'acide arsénieux.

Dans les mêmes circonstances, les composés arsenicaux organiques fournissent un précipité de couleur jaune-rougeâtre, constitué par de l'iodure d'arsenic mélangé d'iode. Il est facile, dans ce cas, de mettre en évidence l'iodure d'arsenic formé; il suffit, pour cela, d'ajouter au liquide rougeâtre obtenu 4 à 5 gouttes d'une solution de bisulfite de soude.

Il est très important de prendre SO^4H^2 ne marquant pas plus de 50° Baumé; un acide plus concentré mettrait de l'iode en liberté, ce qui ne se produit pas avec l'acide à 50° Baumé.

Les sels d'antimoine, d'étain et de plomb peuvent, dans les mêmes conditions, donner des précipités dont la couleur est voisine de celle de l'iodure d'arsenic, mais il est facile de différencier les iodures des métaux précipités, car ils ont la propriété de se dissoudre dans HCl, tandis que l'iodure d'arsenic est insoluble dans cet acide.

L'insolubilité de l'iodure d'arsenic dans HCl peut, du reste, être appliquée à la recherche de l'arsenic dans cet acide; il suffit d'ajouter, à 50 cc. d'HCl, 50 cc. de SO^4H^2 à 50° Baumé et 2 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième; on obtient alors le précipité jaune caractéristique d'iodure d'arsenic.

Cette méthode de recherche de l'arsenic dans les composés organiques est très sensible et se prête à un dosage rigoureux de l'arsenic.

Application du microscope à l'analyse du sang desséché employé comme engrais. — M. E. COLLIN (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mai 1913). — Le plus intéressant des divers engrais organiques utilisés est le sang desséché, qui, en raison de sa valeur commerciale relativement élevée, est souvent falsifié. On le prépare en coagulant la matière azotée du sang et en desséchant ensuite le coagulum. Les masses dures ainsi obtenues sont passées au moulin et réduites en poudre plus ou moins fine, de couleur brun-noirâtre, dont

les éléments ont une apparence cornée et une cassure brillante ; cette poudre est quelquefois mêlée de débris de paille. Pour examiner au microscope le sang desséché, on le réduit en poudre fine, et on le fait macérer pendant quelque temps dans l'eau additionnée de 2p.100 de chlorure de sodium ; on aperçoit alors au microscope des corpuscules arrondis ou fusiformes, représentant les globules vus de face ou de profil ; des particules plus volumineuses, peu colorées, représentant des globules de sang agglomérés ; des plaques transparentes, très peu colorées, qui sont des plaques de fibrine retenant quelques globules sanguins ; enfin, des fragments très colorés, qui sont des caillots fibrineux retenant de nombreux globules sanguins.

Afin de caractériser parfaitement le sang desséché, M. Collin a imaginé un procédé pratique qui consiste à traiter la poudre par l'acide lactique ; si l'on ajoute de l'acide lactique dans un verre de montre avec du sang desséché, le mélange, d'abord noir, perd sa couleur foncée ; au bout d'une demi-heure, on constate, au microscope, que les caillots colorés et fibrineux ont augmenté de volume et que leur bord s'est décoloré et est devenu transparent. Au bout de 24 heures, presque tous les globules sont dissous, et il ne reste sur la plaque que la partie fibrineuse. Cette façon de se comporter en présence de l'acide lactique est particulière au sang desséché, ce qui permet de le distinguer des autres matières animales azotées.

Dosage du glucose dans les urines par le procédé Causse-Bonnans. — MM. FESCHIET et MARTIN (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mars 1913). — Malgré les avantages incontestables qu'il offre au point de vue de la rapidité, beaucoup de confrères hésitent à employer le procédé de dosage du glucose par la liqueur de Fehling en présence du ferrocyanure de potassium (Causse-Bonnans).

Ils lui reprochent de donner une fin de réaction excessivement variable et, par là-même, des résultats incertains.

Nous pensons que la valeur du procédé ne saurait être mise en cause, du moins pour un dosage clinique, car il donne des résultats indiscutables ; mais il faut, pour cela, opérer avec beaucoup de soins et toujours dans les mêmes conditions ; on prépare les deux solutions suivantes :

<i>Solution A.</i>		<i>Solution B.</i>
Sulfate de cuivre		Sel de Seignette . . . 170 gr.
pur. 34 gr. 64		Lessive de soude à
Acide sulfurique		30p.100 . . . 300 cc.
pur. 5 cc.		Eau distillée
Eau distillée		q. s. pour . . . 1.000 »
q. s. pour . . . 1.000 »		

On prélève 10 cc. de chacune de ces solutions, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer ; on ajoute 40 cc. environ d'eau distillée, puis 5 cc. d'une solution de ferrocyanure de potassium à 5p.100 ; on fait bouillir, et l'on maintient l'ébullition pendant 30 à 40 secondes ; on verse goutte à goutte l'urine déféquée au sous-acétate de plomb, en chauffant par intermittence, afin de maintenir une faible ébullition, jusqu'à décoloration complète et obtention d'une coloration jaune clair ; on cesse alors de chauffer, et l'on continue à ajouter l'urine goutte à goutte jusqu'à apparition *brusque* d'un nuage noir ou brun, qui envahit rapidement la liqueur. La réaction est terminée.

Dès que la décoloration s'est produite, il serait aisé d'obtenir le nuage ; il suffirait de chauffer fortement, mais le résultat obtenu serait alors beaucoup trop fort.

On a conseillé d'arrêter l'affusion d'urine dès que la liqueur, sans se troubler, devient rouge.

Pour notre part, en suivant le mode opératoire indiqué plus haut, avec une liqueur conservée en flacons séparés (ce qui paraît préférable), nous avons toujours atteint le terme de la réaction sans obtenir la coloration rouge, qui ne paraît due qu'à un chauffage exagéré.

En somme, dans ce procédé, la cause d'erreur provient d'un chauffage excessif. et, pour l'éviter, il suffit de chauffer légèrement et par intermittence dès que l'ébullition s'est produite, et de ne plus chauffer du tout après décoloration et obtention de la coloration jaune.

La fin de la réaction est facile à saisir, car, si l'on peut voir dans le liquide des corpuscules bruns dès que la coloration jaune est atteinte, la réaction n'est terminée que lorsqu'une ou deux gouttes d'urine produisent *brusquement* un nuage grisâtre qui envahit rapidement la masse entière.

Recherche de la poudre de rhapontic dans la poudre de rhubarbe. — M. JUILLET (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mars 1913). — Il est très difficile de distinguer l'une de l'autre la poudre de rhapontic et celle de rhubarbe ; le microscope ne peut donner d'indications certaines : il y a bien la présence d'une plus grande proportion d'amidon dans le rhapontic et d'une moindre proportion d'oxalate de calcium dans la rhubarbe ; mais certaines circonstances peuvent modifier les proportions de ces deux éléments (degré de maturité des racines, destruction de l'amidon par les charançons). Les différences dans les dimensions des grains d'amidon sont inappréciables, et leur résistance à l'action des alcalis est identique, mais, en admettant même qu'on puisse distinguer les deux poudres l'une de l'autre, il est impossible d'affirmer la présence de la poudre de rhapontic dans une poudre de rhubarbe.

MM. Tschirch et Christofolletti ont indiqué un procédé permettant de différencier la poudre de rhapsontic d'avec celle de rhubarbe; ce procédé repose sur la présence, dans le rhapsontic, d'un glucoside qui n'existe pas dans la rhubarbe et qu'on appelle *rhapsonticine* (*rhapsontine* de Hesse, *ponticine* de Gilson).

Pour extraire ce glucoside, on prend 10 gr. de poudre, qu'on épuise à froid par l'alcool à 60°, jusqu'à obtention de 25 gr. de teinture; on filtre cette teinture si elle n'est pas limpide; on l'évapore au bain-marie chauffé à 80 degrés, jusqu'à ce que le résidu ne pèse plus que 7 gr.; on traite ces 7 gr. d'extrait par 10 c cubes d'éther; on agite, et on laisse reposer. Avec le rhapsontic, on obtient un dépôt cristallin, brunâtre, qui se forme au bout de quatre heures environ; la cristallisation est plus lente pour la poudre de rhubarbe; elle n'est complète qu'au bout de 24 heures pour un mélange de 75 parties de rhapsontic avec 25 parties de rhubarbe; elle dure plusieurs jours si le mélange comprend 25 parties de rhapsontic et 75 parties de rhubarbe. Les cristaux de rhapsonticine qui se forment sont des aiguilles fines, insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine et l'éther de pétrole, légèrement solubles à chaud dans l'acétone, l'acide acétique, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique. Ils colorent en rouge la lessive de soude ou de potasse, l'ammoniaque et l'eau de baryte; ils dégagent une odeur d'amandes amères au contact de l'acide nitrique dilué.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination de la sensibilité de la précipitation des métaux communs à l'état d'oxydes hydratés. —

MM. J. CURTMANN et A. St. JOHN (*Journ. of the amer. chem. Society*, 1912, p. 1681). — La recherche des métaux par précipitation à l'état d'oxydes hydratés est l'un des essais les plus communs et aussi l'un des plus importants de l'analyse qualitative; cependant aucun travail n'a encore été entrepris pour déterminer la sensibilité de cette réaction. C'est cette lacune que les auteurs ont voulu combler, et, pour résoudre le problème, ils ont opéré comme suit :

Dans une série de tubes à essais, ils placent des proportions d'un métal allant en décroissant et sous la forme d'une solution de l'un ou de l'autre de ses sels; dans chaque tube, ils ajoutent soit une solution à 10 p. 100 d'ammoniaque, soit une solution de soude caustique de même concentration et en léger excès, et cela suivant que le précipité est soluble dans un excès de précipitant. Les tubes sont ensuite examinés au point de vue des précipités

formés. Le volume total du mélange dans chacun des tubes, compris le réactif ajouté, était de 5 cc. Les résultats suivants ont été obtenus :

Plomb. — Une solution titrée de nitrate de plomb contenant une trace d'acide nitrique libre a été employée pour les essais. Le précipitant était une solution d'ammoniaque à 10 p.100. Les résultats sont résumés ci-dessous :

		à froid	à l'ébullition
5 cc. = 0milligr.025	de Pb	précipité important	précipité important
5 — = 0milligr.0125	de Pb	léger précipité	précipité abondant
5 — = 0milligr.005	de Pb	trouble	léger précipité
5 — = 0milligr.0025	de Pb	léger trouble	léger précipité
5 — = 0milligr.001	de Pb	très léger trouble	léger trouble
5 — = 0milligr.00075	de Pb	trouble à peine visible	limite de sensibilité

Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'ébullition. Les précipités étaient blancs et très divisés. Les résultats obtenus avec 0milligr.75 de plomb étaient visibles à l'œil sans aucun effort, et ils représentaient une concentration de une partie dans 6.500.

Argent. — Une solution de nitrate d'argent a été employée pour ces essais. Le précipitant était une solution de soude caustique à 10 p.100. Tous les tubes ont été chauffés à l'ébullition. Les résultats obtenus ont été les suivants :

5 cc. = 0milligr.025	d'Ag	précipité lourd
5 — = 0milligr.005	d'Ag	léger précipité
5 — = 0milligr.0025	d'Ag	trouble
5 — = 0milligr.001	d'Ag	léger trouble
5 — = 0milligr.0005	d'Ag	très léger trouble
5 — = 0milligr.00025	d'Ag	très léger trouble
5 — = 0milligr.000125	d'Ag	limite de la réaction

Les précipités obtenus étaient brunâtres. L'essai limite a été donné par une solution contenant une partie d'argent pour 40.000 parties d'eau.

Mercure (sels mercureux). — Une solution de nitrate mercurieux contenant approximativement 1 p.100 d' AzO^3H concentré a été employée pour ces essais. Voici les résultats obtenus :

		Soude caustique	Ammoniaque
5 cc. = 25milligr.	d'Hg	précipité abondant	précipité abondant
5 — = 5milligr.	d'Hg	précipité lourd	précipité lourd
5 — = 2milligr.5	d'Hg	précipité lourd	précipité lourd
5 — = 1milligr.	d'Hg	léger précipité	léger précipité
5 — = 0milligr.5	d'Hg	léger précipité ou coloration	très léger précipité qui paraît augmenter
5 — = 0milligr.25	d'Hg	léger précipité ou coloration	limite de la réaction
5 — = 0milligr.10	d'Hg	très léger précipité ou coloration	
5 — = 0milligr.05	d'Hg	très léger précipité ou coloration	
5 — = 0milligr.025	d'Hg	limite de la réaction	

Les résultats précédents montrent qu'une solution de soude à 10 p.100 est un réactif plus sensible pour la recherche du mercure à l'état de sel. mercurieux qu'une solution ammoniacale de même concentration. Avec le premier réactif, la limite est donnée par une solution dont la concentration est de 1 p.200.000, tandis que, avec le second réactif, la limite n'est plus que de 1 pour 20.000.

Mercure (sel mercurique). — Les résultats suivants ont été obtenus avec une solution de chlorure mercurique.

		Soude caustique	Ammoniaque
5 cc. = 25 milligr.	d'Hg	précipité <u>lourd</u>	précipité <u>lourd</u>
5 — = 12 milligr.5	d'Hg	léger précipité	beau précipité adhérent
5 — = 5 milligr.	d'Hg	léger précipité	léger précipité
5 — = 2 milligr.5	d'Hg	limite de la réaction	léger précipité
5 — = 1 milligr.			coloration après 1/2 minute
5 — = 0 milligr.5	d'Hg		légère coloration après 1/2 minute
5 — = 0 milligr.375	d'Hg		limite de la réaction

Les précipités obtenus avec la soude sont jaunes, mais prennent une coloration orangé par dilution. Avec l'ammoniaque, les précipités sont blancs. Les résultats limites obtenus montrent que la soude décèle une partie de mercure dans 2.000 parties d'eau, tandis que l'ammoniaque, qui est plus sensible, décèle une partie de mercure dans 13.000 parties d'eau.

Bismuth. — Dans les essais suivants, on a employé une solution de nitrate acide de bismuth dans AzO³H étendu. L'ammoniaque a donné les résultats suivants :

		à froid	à l'ébullition
5 cc. = 25 milligr.	de Bi	précipité <u>blanc</u> gélatineux	précipité <u>blanc</u> gélatineux
5 — = 5 milligr.	de Bi	précipité <u>blanc</u> gélatineux	précipité <u>blanc</u> gélatineux
5 — = 2 milligr.5	de Bi	léger précipité gélatineux	précipité <u>blanc</u> gélatineux
5 — = 1 milligr.	de Bi	limite de la réaction	léger précipité
5 — = 0 milligr.5	de Bi		limite de la réaction

A froid, il est très difficile d'estimer la proportion du précipité gélatineux, tandis qu'à l'ébullition il se dépose facilement. La sensibilité de l'essai dans une solution chaude est de 1 partie pour 10.000.

Cuivre. — Une solution de nitrate de cuivre a donné les résultats suivants avec la soude comme précipitant :

		à froid	à l'ébullition
5 cc. = 25 milligr.	de Cu	précipité <u>lourd</u>	précipité <u>lourd</u>
5 — = 5 milligr.	de Cu	léger précipité	léger précipité, lequel se dépose
5 — = 2 milligr.5	de Cu	faible précipité	faible précipité, lequel se dépose
5 — = 1 milligr.	de Cu	limite de la réaction	très faible précipité
5 — = 0 milligr.5	de Cu		limite de la réaction

A froid, la couleur du précipité est bleue, tandis qu'à l'ébullition, il devient brun par dilution. La limite de l'essai dans une solution bouillante est de 1 partie pour 10.000.

Cadmium. — Une solution de nitrate de cadmium a été employée pour ces essais avec la soude comme précipitant. Les résultats obtenus sont les suivants :

		à froid	à l'ébullition
5 cc. = 25 milligr.	de Cd	précipité lourd	précipité lourd (blanc)
5 — = 5 milligr.	de Cd	précipité lourd	précipité lourd, lequel se dépose
5 — = 2 milligr.5	de Cd	léger précipité	léger précipité, lequel se dépose
5 — = 1 milligr.	de Cd	trouble	trouble
5 — = 0 milligr.5	de Cd	léger trouble	trouble
5 — = 0 milligr.25	de Cd	très léger trouble	faible trouble
5 — = 0 milligr.125	de Cd	limite de la réaction	limite de la réaction

Dans toutes les expériences précédentes, dans lesquelles il y avait moins de 1 milligr. de cadmium dans 5 cc. de solution, les meilleurs résultats ont été obtenus en attendant 1 minute. La limite de la réaction, qui est très sensible, se rapproche de 1 pour 40.000.

Fer. — Les résultats suivants ont été obtenus avec une solution de chlorure ferrique, en employant l'ammoniaque comme précipitant :

5 cc. = 25 milligr.	de Fe	précipité lourd
5 — = 5 milligr.	de Fe	précipité lourd
5 — = 2 milligr.5	de Fe	faible précipité
5 — = 1 milligr.	de Fe	très léger précipité, lequel semble être une coloration
5 — = 0 milligr.5	de Fe	très léger précipité, lequel semble être une coloration
5 — = 0 milligr.25	de Fe	précipité extrêmement léger, paraissant être une coloration
5 — = 0 milligr.125	de Fe	légère coloration
5 — = 0 milligr.062	de Fe	limite de la réaction

Par ébullition de la solution, le précipité devient d'un noir-brun, et il est mieux appréciable lorsqu'il se trouve en faible proportion. Tous les précipités en quantité plus grande que 1 milligr. se coagulent et se déposent par l'ébullition. La limite de la réaction paraît être dans la concentration de 1 pour 80.000.

Aluminium. — Tous les résultats donnés plus loin sont obtenus avec une solution de chlorure d'aluminium, dans laquelle on a ajouté un léger excès d'ammoniaque, et le mélange dans chaque cas a été porté à l'ébullition.

5 cc. = 25 milligr.	de Al	précipité gélatineux lourd
5 — = 5 milligr.	de Al	précipité gélatineux lourd
5 — = 2 milligr.5	de Al	faible précipité
5 — = 1 milligr.	de Al	faible précipité
5 — = 0 milligr.5	de Al	très faible précipité
5 — = 0 milligr.25	de Al	très faible précipité
5 — = 0 milligr.125	de Al	léger précipité
5 — = 0 milligr.05	de Al	limite de la réaction

Avec des proportions supérieures à 0gr.50 les précipités se coagulent sous forme de grumeaux. Avec des quantités plus petites, les précipités ne se coagulent pas, mais restent dans un état de fine division. La limite de la réaction paraît être de 1 pour 100.000.

Chrome. — Une solution de nitrate de chrome a été employée pour les essais ci-dessous :

		Soude	Ammoniaque
5 cc. = 25 milligr.	de Cr	précipité lourd (vert)	précipité lourd (grisâtre)
5 — = 5 milligr.5	de Cr	précipité moyennement gommeux	précipité moyennement gommeux
5 — = 2 milligr.	de Cr	faible précipité	faible précipité
5 — = 1 milligr.	de Cr	très léger précipité	léger précipité
5 — = 0 milligr.5	de Cr	limite de la réaction	très léger précipité
5 — = 0 milligr.25	de Cr		très léger précipité
5 — = 0 milligr.125	de Cr		très léger précipité
5 — = 0 milligr.06	de Cr		précipité extrêmement léger
5 — = 0 milligr.03	de Cr		limite de la réaction

Tous les précipités ont été portés à l'ébullition et abandonnés. Avec les quantités faibles de métal, les précipités sont très légèrement coagulés, tandis que, dans les limites de la réaction, ils possèdent une tendance à rester dans un état de fine division. L'essai à l'ammoniaque est le plus sensible et perceptible dans la proportion de 1 pour 170.000.

Zinc. — Les résultats suivants ont été obtenus avec une solution de nitrate de zinc ; l'ammoniaque employée en léger excès a servi de précipitant, et les essais ont tous été portés à l'ébullition :

5 cc. = 25 milligr.	de Zn	précipité blanc très dense
5 — = 5 milligr.	de Zn	précipité blanc très dense
5 — = 2 milligr.5	de Zn	faible précipité
5 — = 1 milligr.	de Zn	faible précipité
5 — = 0 milligr.5	de Zn	faible précipité
5 — = 0 milligr.25	de Zn	trouble
5 — = 0 milligr.12	de Zn	faible trouble
5 — = 0 milligr.06	de Zn	limite de la réaction

La limite de la réaction se rapproche de 1 pour 80.000.

Nickel. — Une solution de chlorure de nickel a été employée pour ces essais avec la soude comme précipitant.

5 cc. = 25 milligr.	de Ni	précipité gélatineux lourd (vert clair)
5 — = 5 milligr.	de Ni	faible précipité
5 — = 2 milligr.5	de Ni	faible précipité
5 — = 1 milligr.	de Ni	faible précipité
5 — = 0 milligr.5	de Ni	quelques flocons
5 — = 0 milligr.25	de Ni	quelques flocons
5 — = 0 milligr.125	de Ni	quelques flocons
5 — = 0 milligr.06	de Ni	limite de la réaction

On peut facilement distinguer moins de 0 milligr.5 sans porter à l'ébullition. La limite de la réaction est de 1 pour 80.000.

Cobalt. — Dans ces essais, il a été employé une solution de nitrate de cobalt, avec la soude comme précipitant.

5 cc. = 25 milligr.	Co	précipité lourd (bleu, devenant orangé sombre) se coagulant et déposant par l'ébullition
5 — = 5 milligr.	de Co	précipité lourd
5 — = 2 milligr. 5	de Co	faible précipité
5 — = 1 milligr.	de Co	faible précipité
5 — = 0 milligr. 5	de Co	très léger précipité
5 — = 0 milligr. 25	de Co	précipité extrêmement léger
5 — = 0 milligr. 125	de Co	précipité extrêmement léger
5 — = 0 milligr. 06	de Co	limite de la réaction

Jusqu'à 0 milligr. 25, les précipités peuvent être caractérisés sans faire bouillir. La limite de la réaction est de 1 pour 80.000.

Manganèse. — Les résultats suivants ont été obtenus avec une solution de chlorure manganéux ; dans chaque essai, il a été ajouté un léger excès d'ammoniaque, et chaque tube a été porté à l'ébullition.

5 cc. = 25 milligr.	de Mn	précipité lourd (orangé)
5 — = 5 milligr.	de Mn	précipité lourd (rouge-brun)
5 — = 2 milligr. 5	de Mn	précipité moyennement gommeux
5 — = 1 milligr.	de Mn	faible précipité (rouge brun)
5 — = 0 milligr. 5	de Mn	faible précipité (noir)
5 — = 0 milligr. 25	de Mn	faible précipité (noir)
5 — = 0 milligr. 12	de Mn	léger précipité (noir)
5 — = 0 milligr. 06	de Mn	léger précipité (noir)
5 — = 0 milligr. 03	de Mn	limite de la réaction

Avec la soude comme précipitant, on a obtenu les mêmes résultats. Avec 5 milligr. et moins, le précipité se transforme en une coloration après quelques instants d'ébullition.

La limite de la réaction est de 1 partie pour 170.000.

Magnésium. — Une solution de sulfate de magnésium a été employée pour les essais ci-dessous, avec la soude comme précipitant.

5 cc. = 25 milligr.	de Mg	précipité lourd gélatineux
5 — = 5 milligr.	de Mg	précipité lourd gélatineux
5 — = 2 milligr. 5	de Mg	précipité lourd gélatineux
5 — = 1 milligr.	de Mg	léger précipité
5 — = 0 milligr. 5	de Mg	limite de la réaction

La limite de la réaction très délicate est de 1 partie pour 40.000.

II. C.

Carbonates et bicarbonates. — M. HASLAM (*Pharmaceutical Journal*, 1913, I, p. 7). — Pour déceler de faibles quantités de bicarbonate dans le carbonate, il suffit de dissoudre le sel à examiner dans l'eau distillée bouillie et d'ajouter à la solution un excès de chlorure de calcium. Au bout de 4 à 5 minutes, on filtre, et l'on ajoute au liquide filtré quelques gouttes d'ammoniaque. La présence d'une quantité notable de bicarbonate donne

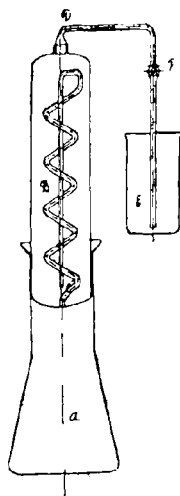
naissance à un précipité immédiat de carbonate de chaux ; le précipité ne se produit qu'au bout de 10 minutes environ si la quantité de bicarbonate est faible. Cette réaction permet de retrouver 1/1000 de bicarbonate.

A. D.

Appareil pour le dosage du soufre dans l'acier et le fer. — M. G. PREUSS (*Chem. Zeitung*, 1913, p. 82).

L'appareil déjà décrit par l'auteur a été simplifié en plaçant le tube servant à la condensation de HCl dans l'intérieur du réfrigérant. Il peut être employé avec HCl concentré. Le mode d'emploi de l'appareil est le suivant :

Après avoir introduit la substance à essayer dans le ballon *a*, on remplit le réfrigérant *b* à moitié avec de l'eau froide ; cette eau sert à la réfrigération et, en même temps, à l'absorption du gaz HCl ; on ferme le réfrigérant *b* avec le tube *d* ; aussitôt après l'addition d'HCl, on place le réfrigérant *b* sur le ballon *a*, de sorte que le tube *d* plonge dans le becher *e* contenant 40 cc. de solution de cadmium. Cette opération se fait assez rapidement pour qu'une perte de H²S ne soit pas à craindre. En chauffant avec une petite flamme, les gaz qui se dégagent par le serpentín *c* traversent la colonne d'eau dans le réfrigérant *b* et passent dans le becher *e* contenant la solution de cadmium, où H²S est absorbé. Le dosage se fait en 20 minutes. Cet appareil se trouve à la Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf Bernhard Tolmæz u. Co. Berlin N. W. 6. Luisenstrasse, 59.



N. B.

Nouvelle méthode pour la recherche de traces d'arsenic ou d'antimoine. — M. D. E. STADDON (*Chemical News*, 1912, p. 199).

0 gr. 5 à 2 gr. de la substance dans laquelle on veut rechercher l'arsenic ou l'antimoine sont dissous dans 5 cc. d'eau. A cette solution, on ajoute un poids d'hydrosulfite de soude (connu dans le commerce sous le nom de *blankit*), égal à celui de la substance employée ; on chauffe le mélange. Une réduction rapide se produit, et, au bout de quelques instants de repos, il se produit un précipité très finement divisé d'arsenic ou d'antimoine. Ce précipité varie de couleur suivant la proportion d'arsenic ou d'antimoine que contient l'échantillon essayé.

Une solution d'hypochlorite de sodium dissout le précipité dû à l'arsenic, tandis que celui produit par l'antimoine est insoluble.

Vu sa simplicité et sa grande sensibilité, cet essai peut être

substitué à la méthode de March, car 1 partie d'arsénite de sodium (contenant 57,69 p. 100 d'As), dissoute dans 50 000 parties d'eau, peut être rapidement retrouvée par ce procédé.

H. C.

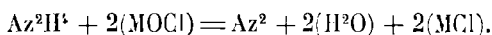
Recherche qualitative de l'acide azotique en présence de l'acide azoteux. — M. W.-N. IWANOW (*Pharmaceutische Zeit*, p. 209). — L'auteur emploie comme réactifs une solution d'iridium tétravalent dans SO^4H^2 concentré; on prend 0gr.025 d'iridium sous la forme de IrO_2 ou $(\text{AzH}^4)^2\text{IrCl}^6$, qu'on chauffe jusqu'à décoloration complète avec 4 à 5 cc. d'eau et 100 cc. de SO^4H^2 concentré. La substance à essayer doit être sèche; si elle se présente sous forme liquide, elle doit être évaporée à siccité. Une partie de la substance est ajoutée à 5 cc. de réactif chaud. En présence d' AzO^3H , il se produit une coloration bleue, qui disparaît vite si la proportion de cet acide est faible. La réaction se fait mieux dans un appareil spécial et dans un courant d'acide carbonique.

A. B.

Nouvelle méthode pour le dosage des hypochlorites. — M. HERBERT G. WILLIAMS. — Roncali et Roberts (*Chem. Centr.*, 1904, p. 1294) ont imaginé de doser les hypochlorites en ajoutant lentement un volume connu d'une solution d'hypochlorite à une solution bouillante de sulfate d'hydrazine dans SO^4H^2 et en mesurant le volume d'azote mis en liberté; le volume du *chlore actif* est le double de celui de l'azote :



La méthode suivante est plus simple et paraît être exacte pour les usages courants. La solution d'hypochlorite est titrée avec une solution de sulfate d'hydrazine contenant 3gr. 2535 par litre (chaque cc. = 0gr.0008 d'oxygène ou 0gr.0003546 de chlore), le point final de la réaction étant déterminé à l'aide du papier à l'iodure d'amidon comme dans la méthode à l'arsénite de Perrot. Si l'alcali libre, toujours présent avec les hypochlorites, n'est pas suffisant pour neutraliser SO^4H^2 mis en liberté, on en ajoute une quantité nécessaire pour atteindre ce but; cette précaution est indispensable si l'on veut obtenir des résultats satisfaisants. Le bicarbonate de soude convient très bien pour cette neutralisation, car son action sur l'iode libéré est si faible qu'elle est négligeable. La réaction est la suivante :



Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, l'auteur a pris deux portions de 25cc. d'une solution d'hypochlorite; l'une a été titrée avec la solution d'arsénite, l'autre avec celle à base de sulfate d'hydrazine. Les deux burettes employées ont été préalable-

ment vérifiées l'une par l'autre. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

I. — *Hypochlorite de sodium.*

cc. de solution arsénieuse employés	cc. de solution de sulfate d'hydrazine employés
19,29	19,34
19,28	19,30
19,24	19,25
19,13	19,12
19,12	19,13
19,10	19,11

La plus grande différence = 0 cc. 05, soit 0,25 p. 100.

La différence moyenne = 0 cc. 013, soit 0,075.

II. — *Hypochlorite de chaux.*

cc. de solution arsénieuse employés	cc. de solution de sulfate d'hydrazine employés
18,63	18,60
18,60	18,57
18,60	18,59
18,60	18,57
18,52	18,54
18,50	18,56

La plus grande différence = 0 cc. 06 = 0,33 p. 100.

La différence moyenne = 0 cc. 02 = 0,11 p. 100.

Les variations dans les nombres lus verticalement résultent de ce qu'un espace de temps assez notable avait toujours lieu entre deux essais faits avec le même réactif, et de ce que les titrages étaient effectués avec l'une, puis avec l'autre solution. Les résultats obtenus avec l'hypochlorite de chaux ne sont pas tout à fait aussi bons que ceux obtenus avec l'hypochlorite de soude ; cela tient à ce que la solution du premier, qui n'était pas filtré, n'était pas d'une homogénéité aussi grande.

La solution titrée de sulfate d'hydrazine est beaucoup plus facile à préparer que celle à l'arsénite et elle paraît être plus stable.

H. C.

Dosage électrolytique du cuivre en solution nitrique. — MM. MAD. ELIZABETH GILCHRIST et A. CH. CUMMING (*Chem. Trade Jour. and Chem. Engin.*, 1913, p. 493). — D'après les auteurs, il est impossible en solution nitrique de déposer dans les solutions de cuivre les derniers 2 ou 3 milligr. J. H. Stanbie aurait démontré que cela est dû à la présence de

l'acide nitreux dans le voisinage de la cathode. Les auteurs proposent l'addition d'urée à l'électrolyte, afin d'annihiler ce phénomène nuisible. Si, lorsque le dépôt est complet, on ajoute 2 à 3 gr. d'urée, aucune redissolution n'a lieu, et l'on peut même arrêter sans inconvénient le courant pendant le lavage final.

P. T.

Séparation de l'acide phosphorique par l'acide stannique dans l'analyse qualitative. — M. W. MECKLENBURG (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 293). — L'auteur a perfectionné le procédé de A. Reynato pour la séparation de l'acide phosphorique en analyse qualitative, de façon à le mettre à la portée des étudiants.

On prépare le réactif comme suit : 150 gr. d'étain granulé sont introduits par portions dans un mélange de 750 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) et d'eau, refroidi pour que la température ne s'élève pas sensiblement au-dessus de 0° ; on obtient une solution colloïdale, de coloration grise, qu'on verse dans 10 litres d'eau à la température ordinaire : on obtient ainsi l'hydrate stannique blanc, précipité. On laisse déposer ; on lave d'abord par décantation, puis sur une toile avec de l'eau chaude jusqu'à disparition presque complète de la réaction acide. Pour l'usage, on conserve à l'état humide cette gelée, qui contient en moyenne 10 p. 100 de SnO^2 .

Pour séparer PO^4H^3 , la solution analysée, autant que possible exempte d' HCl , doit contenir environ 15 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) pour 100 cc. ; on y ajoute, selon la quantité de PO^4H^3 , une ou deux cuillerées d'hydrate stannique (pour séparer PO^4H^3 en une seule fois, il faut des quantités considérables d'acide stannique ; 0 gr. 04 de PO^4H^3 exigent 40 gr. de gelée ; on peut en utiliser moins en opérant en plusieurs stades) ; on chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure ; on filtre, en ayant soin de repasser sur le filtre les premières portions troubles. Le précipité, qui retient le fer et le titane, est utilisé pour leur recherche ; il donne les colorations caractéristiques par le ferrocyanure de potassium et l'eau oxygénée. Si le filtratum indique, par un essai au molybdate d'ammonium, que la séparation au PO^4H^3 est incomplète, on recommande le même traitement.

Le liquide, totalement débarrassé de PO^4H^3 , est évaporé pour chasser AzO^3H en excès. S'il y a lieu, on traite par H^2S pour éliminer les traces de plomb et de cuivre que l'étain a pu apporter, ainsi que l'étain en quantité extrêmement faible qui a pu être entraîné. Le liquide final est soumis à la suite habituelle des opérations de l'analyse qualitative.

On peut aussi employer l'acide stannique obtenu en séchant à l'air la gelée de l'hydrate ou encore la solution colloïdale primitive, à la condition d'avoir assez d' AzO^3H en présence.

Lorsque cette solution est récemment préparée, les résultats sont aussi bons ; après quelques semaines, l'ébullition de la solution phosphorique donne des soubresauts ; il en est de même avec l'acide stannique sec.

On peut séparer ainsi des quantités minimales ou importantes de PO^4H^3 en présence de F^2O^3 , de TiO^2 , de U^2O^3 , de ThO^2 , de CeO^2 , de Di^2O^3 , de Y^2O^3 , de Al^2O^3 , de BeO , de Cr^2O^3 , de CoO , de NiO , de MnO , de ZnO , de CaO , de SrO , de MgO , de Na^2O et de K^2O . Seuls les deux premiers sont retenus et peuvent être décelés comme on on l'a indiqué plus haut. L'aluminium n'est que partiellement absorbé, beaucoup moins que dans le mode opératoire de Classen ; les quantités des corps qui accompagnent PO^4H^3 peuvent être très petites sans qu'on ait à craindre de ne pas les retrouver en solution.

E. S.

Titrage volumétrique des quinquinas. — M. RICHTER (*Druggist Circular*, 1913, p. 68). — On chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure 3 gr. 75 de poudre de quinquina avec 2 cc. 5 d'HCl à 25 p. 100 et 20 cc. d'eau ; après refroidissement, on ajoute 30 gr. de chloroforme, 60 gr. d'éther et 10 cc. de soude à 10 p. 100 ; le mélange est agité pendant un quart d'heure et additionné d'un gr. de poudre de gomme adragante ; on filtre 60 gr. de liquide, qui représentent 2 gr. 5 de quinquina ; on épuise par 50 cc. d'HCl N/10 employé en trois fois (20 cc. + 20 cc. + 10 cc.). Les solutions acides sont introduites dans une fiole de 250 cc. ; on lave la solution étherée avec trois 10 cc. d'eau ; les eaux de lavage sont jointes à la solution acide ; on chauffe légèrement pour chasser l'éther, et, après refroidissement, on ajoute de l'eau pour compléter le volume de 250 cc. ; on prélève 100 cc. ; on ajoute 20 cc. d'eau et 30 cc. d'acide picrique N/20 ; après agitation et dépôt du précipité, on filtre 50 cc. de liquide, qu'on titre à la potasse décimorale, en employant la phénolphaléine comme indicateur. Soit n , le nombre de cc. de liqueur alcaline nécessaire $(70 - 3n) \times 0,7725 =$ alcaloïdes p. 100.

A. D.

Dosage de la quinine dans le quinquina. — M. P.-J. KRUYSSSE (*Chemist and Druggist*, 1913, p. 2). — L'auteur base son procédé sur l'insolubilité du nitro prussiate de quinine, propriété qui permet de séparer cet alcaloïde des autres alcaloïdes du quinquina. On fait une pâte avec 5 gr. de quinquina finement pulvérisé, 3 cc. d'eau et 1 cc. d'ammoniaque au dixième ; on ajoute 2 gr. 50 de chaux hydratée, et l'on épuise par l'acétone au Soxhlet ; on évapore à siccité la liqueur acétonique, et l'on traite le résidu par HCl dilué ; on ajoute un alcali, et l'on agite avec de l'éther, qui dissout les alcaloïdes ; on ajoute HCl dilué,

et l'on agite ; on a ainsi une solution contenant les alcaloïdes à l'état de chlorhydrates ; on neutralise cette solution, et on l'aditionne d'oxalate d'ammoniaque ; on chauffe ; par refroidissement, les oxalates d'alcaloïdes cristallisent ; on les dissout à l'aide d'HCl dilué, et l'on précipite par la chaux l'acide oxalique mis en liberté ; on filtre ; on neutralise ; on chauffe, et l'on ajoute 0gr.50 de nitro-prussiate de soude ; par refroidissement, le nitro-prussiate de quinine cristallise ; on le sépare ; on le sèche à 100° et on le pèse. On multiplie le chiffre obtenu par 1,03 et l'on ajoute au produit 0gr.05, pour compenser les pertes de quinine survenues au cours de l'opération, savoir 0gr.02 à l'état d'oxalate et 0gr.03 à l'état de nitro-prussiate.

Dosage polarimétrique du saccharose dans le miel. — M. E. J. SARIN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 367). On possède une série de réactions qui permettent de déceler qualitativement les adultérations dont le miel peut être l'objet ; ce n'est que pour l'addition du saccharose qu'il est nécessaire d'avoir recours à une opération d'analyse quantitative. L'auteur recommande la méthode polarimétrique de Lehmann et Stadlinger, qui consiste à prendre le pouvoir rotatoire d'une solution de miel avant et après inversion exécutée d'après les prescriptions d'Herzfeld. La différence entre les deux polarisations, multipliée par 0,5725, donne le saccharose.

L'auteur a comparé les résultats donnés par ce procédé avec ceux de la méthode pondérale de Meissl pour une série de 60 miels : la plus grande différence a été de 0,82 p. 100 ; la différence moyenne a été de 0,28 p. 100. La méthode polarimétrique donne généralement des résultats plus forts, ce qui est dû à la présence, dans le miel naturel, de dextrines qui sont partiellement hydrolysées au cours de l'inversion.

E. S.

Recherche de l'acide citrique dans le vin. — MM. W. FRESENIUS et L. GRÜNIUT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 31). — Les auteurs ont étudié les modes opératoires recommandés par Denigès, W. Mæslinger, avec les modifications O. Krug et de J. Schindler. Ils concluent que le procédé Denigès n'est pas certain ; il peut indiquer de l'acide citrique dans les vins qui en sont exempts. Celui de Mæslinger-Krug est exact et permet de déceler de petites quantités de cet acide. Enfin, la modification Schindler est bonne pour vérifier l'absence de l'acide citrique, mais elle manque de sensibilité et peut donner des résultats négatifs malgré la présence de cet acide.

Le procédé Mæslinger-Krug consiste à précipiter les tartrates de 50 cc. de vin par concentration et addition d'alcool, à additionner la solution débarrassée de l'alcool et ramenée au volume

de 10 cc., avec de l'acide acétique cristallisable et de l'acétate de plomb.

En présence de l'acide citrique, il se forme un précipité qui se redissout en chauffant et qui réapparaît par refroidissement. La présence de grandes quantités d'acide malique peut fausser la réaction, car il se sépare du malade de plomb. Cet inconvénient n'est pas à craindre pour les vins, dont le *reste-acide* (1) ne dépasse pas 0gr.28 pour 100 cc.; si ce chiffre est dépassé, au lieu de ramener à 10 cc. avant l'addition des réactifs, on fait un volume plus grand en relation avec l'excès d'acidité; *a* étant le *reste-acide*, le volume à adopter est $\frac{10 a}{0,28}$.

E. S.

Procédé pour l'évaporation rapide de solutions salines. — M. E. KEDESKY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 273). — Dans les dosages de magnésie et de bases alcalines, il est souvent nécessaire d'évaporer à siccité des solutions riches en sels ammoniacaux pour chasser ensuite ces sels par calcination. L'évaporation lente des dernières parties d'eau de ces solutions concentrées est rendue plus facile par addition d'alcool. Dans tous les cas, pour éviter les soubresauts, il faut agiter le mélange presque continuellement.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Cours élémentaire de chimie et de minéralogie, par C.-I. ISTRATI, professeur de chimie organique, et G.-G. LONGINESCU, professeur de chimie minérale à l'Université de Bucarest. 2^e édition française, publiée d'après la 4^e édition roumaine, par A. ADAM, professeur au lycée de Charleville. 4 vol. de 402 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 13 fr. — La première édition de cet ouvrage a été présentée aux lecteurs par M. Friedel, qui, dans sa préface, a fait ressortir les grands avantages que présente la théorie atomique au point de vue de l'exposition des faits, de leur enchainement et de la cohérence des doctrines.

Depuis cette époque, la théorie atomique a été universellement adoptée dans l'enseignement.

La seconde édition n'offre donc pas sur les autres traités d'enseignement élémentaire d'avantage à ce point de vue. Ce qu'il convient de reconnaître, c'est que le cours de MM. Istrati et Longinescu est présenté avec une grande clarté et qu'il est un excellent guide pour les étudiants.

(1) *Zeits. f. Untersuchung d. Nahrungs und Genussmittel*, 1906, p. 155 et 394; 1899, p. 98 et 105.

Gasanalytische Methoden, par WALTHER HEMPEL, prof. à la Technische Hochschule de Dresde. 1 volume de 427 pages, avec 167 gravures. (Friedr. Wieweg et Sohn, éditeurs à Brunswick). Prix broché : 41 marks ; relié : 42 marks. — Ce livre est la 4^e édition allemande du traité classique de Hempel concernant les *méthodes d'analyse des gaz* ; il comprend trois parties :

La première partie traite des méthodes générales d'analyse des gaz et décrit minutieusement les appareils employés et la préparation des réactifs spéciaux. On y trouve les nouveautés relatives à la mesure du débit, au lavage rapide et à l'absorption du gaz.

La seconde partie traite des méthodes spéciales : analyse des mélanges gazeux par l'intervention de la combustion, de l'explosion, de la décharge électrique et de la liquéfaction ; dosage des poussières dans les gaz ; description des méthodes à appliquer pour le dosage de toute une série de corps existant à l'état gazeux.

La troisième partie, la plus intéressante pour le praticien, traite de l'application des méthodes à la technique ; par une série de cas spéciaux particulièrement bien choisis, l'auteur initie le chimiste aux délicates opérations de l'analyse des gaz industriels : produits fabriqués, intermédiaires et résidus. Nous citerons le gaz d'éclairage, l'acétylène, les gaz de la fabrication de l'acide sulfurique et de l'électrolyse des chlorures. Viennent ensuite l'analyse de l'air atmosphérique et celle des gaz produits par l'activité des microorganismes.

Enfin, l'auteur termine par la description de quelques procédés analytiques dans lesquels le résultat est obtenu par la mesure d'un volume gazeux : dosage de l'azote des produits nitreux, du carbone en métallurgie, titrage des décolorants, etc.

Ce court exposé permet de se rendre compte de la haute valeur pratique de l'ouvrage de Hempel ; d'ailleurs, l'autorité de l'auteur en matière d'analyse des gaz et le succès des trois premières éditions sont des recommandations suffisantes auprès des chimistes avertis.

E. S.

Laiterie (lait, crème, fromages, œufs), par F. BORDAS et F. TOUPLAIN. 1 vol. de 289 pages. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 6 francs. — La plus grande partie de cet intéressant volume est consacré au lait, qui constitue une des denrées les plus fréquemment soumises aux experts-chimistes, ainsi qu'une des plus importantes au point de vue de l'hygiène alimentaire de l'enfant et de l'adulte.

Les auteurs examinent d'abord les propriétés physiques du lait, qu'il est utile de constater ou qui ont servi de base à des méthodes d'essai rapide de ce liquide, notamment le point de congélation (cryoscopie), la résistivité électrique, le pouvoir réfringent. Parmi les procédés d'examen du lait, ils examinent aussi le procédé Cornalba (constante du chiffre des matières solubles), le procédé Quesneville (rapport de l'extrait sec à la densité), ce rapport étant appliqué soit au lait entier, soit, de préférence, au lactosérum.

Après avoir examiné la réaction du lait, les auteurs énumèrent les diverses falsifications dont le lait est l'objet, puis ils résument la législation des divers pays.

Le chapitre II est consacré à la description des opérations analyti-

ques. Les auteurs, auxquels on doit des méthodes pratiques et précises qui ont été officiellement adoptées par le ministre de l'Agriculture, ont traité leur sujet d'une manière claire et complète.

Le chapitre III est l'un des plus intéressants du traité, car il est relatif à la tâche la plus délicate du chimiste-expert : l'interprétation des résultats de l'analyse. Les auteurs, qui apportent leur contribution personnelle aux travaux classiques sur cette question, montrent les conditions dans lesquelles varie la composition du lait et l'amplitude de ces variations.

Enfin, les chapitres consacrés à la crème, aux fromages et aux œufs contiennent des renseignements techniques très utiles.

En résumé, ce volume est appelé à rendre de grands services aux experts-chimistes.

Farines, féculs et amidons, pain, pâtes alimentaires, pâtisseries, par M. ARPIN. 4 vol. de 190 pages. (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 6 francs. — On sait combien est délicate l'analyse des farines, non seulement au point de vue de la technique du laboratoire, mais encore au point de vue des connaissances qu'elle nécessite pour l'établissement des conclusions de l'analyse.

Pour que le chimiste puisse remplir le rôle d'expert en matière de farines, il est nécessaire qu'il possède non seulement des notions théoriques spéciales, mais aussi la pratique des procédés d'analyse, une grande expérience des observations microscopiques et qu'il joigne enfin à ces connaissances de laboratoire une connaissance aussi complète que possible de la technique du meunier et du boulanger.

C'est ainsi que, lorsqu'il connaît les diverses phases du travail des grains au moulin et les produits qui en résultent, il retrouve parmi eux certaines parties constitutives du grain de froment et qu'il sait que leur présence est un indice d'infériorité de la qualité des farines.

L'examen de la farine permet aussi de se rendre compte de la manière dont elle se comportera au pétrissage, à la fermentation, à la cuisson, etc.

M. Arpin déclare, dans l'introduction qui précède son ouvrage, qu'il ne saurait initier les chimistes à toutes ces connaissances ; il abandonne donc entièrement la partie technologique après avoir simplement appelé l'attention sur l'intérêt primordial que trouve le chimiste à se familiariser avec elle, et il n'étudie que la partie concernant le laboratoire. Il fait connaître avec détail les opérations de l'analyse des farines ; il indique les limites dans lesquelles varient leur composition, et il indique la façon d'interpréter les résultats de l'analyse. Avec un guide aussi expérimenté que M. Arpin, le chimiste trouvera dans cet ouvrage de précieux enseignements.

Bulletin scientifique et industriel Bourc-Bertrand. — Le fascicule 7 (3^e série) d'avril 1913 renferme les documents suivants :

1^o *Travaux scientifiques* : une étude de MM J. Dupont et L. Labaune sur les combinaisons hydrosulfonées de composés non saturés,

constituants des huiles essentielles, et une étude des mêmes auteurs sur l'analyse de l'essence de citronnelle.

2^o *Revue industrielle* donnant d'intéressants renseignements sur la statistique et la production des principales matières premières de la parfumerie.

3^o Une *Revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles*.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

ERRATUM

Dans l'article sur l'*Analyse des bauxites*, qui a paru dans le numéro d'août 1913 de ce Recueil, page 304, ligne 48, ajouter : *pendant une heure* après la phrase : *La solution est alors portée à l'ébullition*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

CHIMISTE licencié ès sciences, essayeur du commerce, sous-chef dans un laboratoire industriel important des environs de Paris, cherche situation analogue à Paris ou en province. Excellentes références. — Ecrire au bureau des *Annales*, 43, rue de Turenne, Paris, aux initiales J. L.

COLORIMÈTRE M. Fontaine, 9, boulevard Louis XIV, à Lille, désire acheter un bon colorimètre perfectionné. — Lui adresser les offres.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse du nickel industriel,

Par M. L. BERTIAUX.

Impuretés à doser. — Cuivre, cobalt, fer, manganèse, alumine, chaux, magnésie, soufre, silicium, carbone, arsenic et antimoine.

Réactifs employés. — Acide chlorique à 15° B.

Acide nitrique à 36° B.

Acide sulfurique au 1/2, au 1/3 (acide sulfurique à 66° B ayant bouilli).

Ammoniaque à 22° B (à 20 p.100 d'AzH³).

Potasse : solution à 35 p.100 de potasse à l'alcool.

Nitrite de potasse : solution à 40 p.100.

Acétate de potasse : solution à 10 p.100.

Acide chlorhydrique à 22° B.

Acide chlorhydrique au 1/2 (acide chlorhydrique à 22° B étendu de son volume d'eau).

Perhydrol.

Eau oxygénée pure.

Acide chromique (solution préparée en dissolvant dans 100 cc. d'eau 120 gr. d'acide chromique cristallisé chimiquement pur ; ajouter quelques gouttes de SO⁴H² ; porter à l'ébullition pendant quelques instants et conserver dans un flacon bouché à l'émeri).

Oxyde de cuivre.

Chaux sodée granulée.

Anhydride phosphorique.

Chlorure de baryum et chlorhydrate d'ammoniaque (solution contenant 100 gr. de chlorure de baryum et 50 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque par litre).

Ponce granulée.

Bioxyde de plomb bien exempt de manganèse.

Dosage du nickel, du cobalt et du cuivre. — Peser exactement 10 gr. (1) de métal en poudre ou en copeaux, et les introduire dans un verre à électrolyse (2) ; recouvrir celui-ci d'un entonnoir ren-

(1) Si l'on opère sur une quantité moindre de métal, employer, pour l'attaque, des quantités proportionnelles de réactifs.

(2) Verre de Bohême sans bec de 65 millim. de diamètre et 180 millim. de hauteur ; la grande hauteur du verre est destinée à arrêter toute projection pendant l'attaque et lors de l'électrolyse ; un entonnoir renversé,

versé, puis attaquer par un mélange de 50 cc. d'acide chlorique et de 50 cc. de SO^4H^2 au 1/3 (1); fermer la gouttière avec quelques gouttes d'eau; chauffer en petite veilleuse pendant toute la durée de l'attaque. Lorsque celle-ci est terminée, laisser refroidir; neutraliser par l'ammoniaque, qu'on ajoute en excès jusqu'à redissolution de l'hydroxyde de nickel formé, puis porter à l'ébullition pendant une minute; laisser refroidir un peu; ajouter 25 cc. d'ammoniaque en excès; agiter pour rendre le liquide bien homogène, puis soumettre à l'électrolyse avec un courant de 2 à 3 ampères.

L'électrolyse se fait à froid; au bout de 4 à 6 heures (2), le liquide est complètement décoloré; retirer le vase, qu'on laisse au dessous des électrodes; acidifier les eaux mères avec SO^4H^2 au 1/2; neutraliser avec l'ammoniaque; ajouter un excès de 25 cc. d'ammoniaque; agiter pour rendre le bain bien homogène, puis électrolyser le reste du nickel (qui avait été entraîné mécaniquement par le fer) en se servant des électrodes qui ont servi à la première partie de l'électrolyse.

Une heure suffit généralement pour déposer le reste du nickel. On obtient ainsi un dépôt métallique très compact, contenant tout le nickel, le cobalt et le cuivre, et des eaux mères A; on opère le lavage de la façon suivante:

Sans interrompre le courant, remplacer l'électrolyte A par un verre d'eau distillée A', dans lequel le courant continue à passer pendant cinq minutes; remplacer cette eau de lavage A' par de l'eau distillée, dans laquelle le courant passe encore pendant cinq minutes.

Détacher les électrodes après avoir renouvelé l'eau distillée; plonger la cathode à deux reprises successives dans l'alcool, puis sécher à l'étuve pendant dix minutes à 90° environ; laisser refroidir et peser.

L'augmentation du poids de la cathode donne le poids de Ni + Co + Cu déposés (3).

Dosage du cuivre. — Dissoudre dans un verre à électrolyse le

dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre, forme une gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau constituent un joint hydraulique parfait.

(1) Si les copeaux sont un peu gros, on peut employer 35 cc. de SO^4H^2 au 1/2.

(2) On peut encore électrolyser pendant la nuit en soumettant à une intensité de 1 ampère.

(3) Si la spirale anode retient un précipité, celui-ci peut être du Mn; on le redissout dans très peu de SO^4H^2 étendu contenant quelques gouttes de perchlorure, et l'on réunit la solution ainsi obtenue aux eaux mères A; si celles-ci sont devenues acides, on les rend de nouveau ammoniacales.

dépôt de Ni + Co + Cu dans un mélange de 200 cc. d'eau et de 70 cc. d' AzO^3H (1) ; recouvrir le verre d'un entonnoir renversé et chauffer pour parfaire l'attaque ; laver la cathode ainsi débarrassée de son dépôt métallique (2) et ajouter les eaux de lavages au liquide principal, puis électrolyser le cuivre sur une autre cathode avec une intensité de 1 ampère.

Au bout de quelques heures, le cuivre est complètement déposé (3).

Sans interrompre le courant, remplacer les eaux mères du cuivre B par une eau acidulée avec l'acide nitrique B' (5 cc. d' AzO^3H pour 300 cc. d'eau environ), dans laquelle le courant continue à passer pendant 5 minutes ; remplacer l'acide nitrique B' par l'eau distillée, dans laquelle le courant continue à passer ; enfin, au bout de 5 minutes, détacher les électrodes dans un troisième verre d'eau distillée ; plonger la cathode dans l'alcool à deux reprises successives ; sécher à l'étuve pendant 10 minutes à 90° environ ; laisser refroidir et peser.

L'augmentation du poids de la cathode donne le poids du cuivre déposé.

Dosage du cobalt. — Les eaux mères B et les eaux de lavage nitriques B' sont réunies et évaporées à basse température jusqu'à siccité.

Reprendre par l'eau pour tout dissoudre ; neutraliser l'excès d'acide par la potasse ; acidifier légèrement avec l'acide acétique ; ajouter une solution concentrée de nitrite de potasse (150 cc. environ d'une solution à 40 p.100) ; agiter pour rendre le liquide bien homogène, puis laisser déposer pendant une nuit dans un lieu chaud ; filtrer ; laver le précipité de nitrite cobaltico-potassique avec une solution d'acétate de potasse légèrement acide et contenant quelques cc. de nitrite de potasse.

Ce précipité a entraîné un peu de nickel ; le redissoudre dans HCl chaud, étendu de son volume d'eau ; ajouter 5 cc. de SO^4H^2 au 1/2 ; évaporer à siccité au bain de sable jusqu'à disparition des fumées sulfuriques ; laisser refroidir ; reprendre le résidu

(1) Pour 5 gr. de métal, on dissout dans un mélange de 200 cc. d'eau et de 50 cc. d' AzO^3H .

(2) Il est facile de laver la cathode sans rien perdre, en employant un petit verre dans lequel on place quelques cc. d'eau et dans lequel on fait tourner la cathode ; en remplaçant l'eau deux ou trois fois, le lavage est parfait.

(3) On s'en assure en ajoutant de l'eau à l'électrolyte de façon à immerger les électrodes d'une nouvelle quantité de quelques millimètres ; si, au bout de 2 heures, il ne s'est pas déposé de cuivre, c'est que le dépôt est complet.

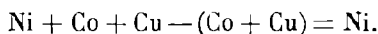
par l'eau aiguisée d'acide acétique ; chauffer jusqu'à dissolution complète, puis reprécipiter le cobalt dans les mêmes conditions que précédemment.

Après filtration et lavage du précipité de cobalt, qui doit être bien exempt de nickel, redissoudre ce précipité dans HCl au 1/2 et chaud ; faire bouillir la solution pour décomposer les nitrites ; laisser refroidir un peu ; ajouter de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation, puis un excès de 25 cc. d'ammoniaque, et électrolyser le cobalt avec une intensité de 1 ampère.

Au bout de quelques heures, le dépôt de cobalt est complet. Retirer les électrodes comme il a été dit à propos de Ni + Co + Cu ; sécher à 90° pendant dix minutes ; laisser refroidir, puis peser.

L'augmentation du poids de la cathode donne la quantité de cobalt contenu dans 10 gr. d'échantillon.

Dosage du nickel. — Le nickel est dosé par différence :



Séparation du fer, du manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux. — Ajouter à l'électrolyte A les eaux de lavages A', puis filtrer ; laver le précipité avec de l'eau chaude légèrement ammoniacale, puis le dissoudre dans HCl étendu et chaud (1) ; évaporer à siccité au bain-marie ; reprendre par l'eau et évaporer de nouveau à siccité au bain-marie, puis porter pendant une demi-heure dans une étuve chauffée à 100-105° (Ces différents traitements ont pour but d'insolubiliser la silice entraînée avec le précipité des hydrates de fer, de manganèse et d'alumine. Reprendre par un peu d'eau chlorhydrique, puis par l'eau ; chauffer pour parfaire la dissolution ; filtrer ; laver et recueillir les eaux filtrées et les eaux de lavages dans une capsule de platine ; additionner de perhydrol (2) le liquide de la capsule et précipiter les hydrates de fer, de manganèse et d'alumine (3) par un excès d'ammoniaque ; filtrer et laver à l'eau bouillante, pour enlever toute trace de sel d'ammoniaque et sécher ; calciner le

(1) S'il y avait As ou Sb en présence, il faudrait les éliminer par un traitement par H₂S dans le liquide à peine acide, puis chasser l'excès de H₂S par la chaleur et peroxyder à froid à l'aide du perhydrol.

(2) Nous préférons employer le perhydrol, que nous étendons au fur et à mesure des besoins ; il faut se méfier de l'eau oxygénée commerciale, qui renferme presque toujours de l'acide phosphorique.

(3) Il est bon de s'assurer que le nickel essayé ne contient pas de phosphore ; il serait alors entraîné avec le précipité d'hydrates de fer, d'alumine et de manganèse ; on le rechercherait dans une partie aliquote de la solution de ces oxydes calcinés (liqueur C), et l'on en tiendrait compte lors du calcul pour le dosage de Al₂O₃.

précipité dans une petite capsule de porcelaine à incinération ; laisser refroidir et peser. L'augmentation de poids donne la quantité de $Fe^2O^3 + Mn^2O^4 + Al^2O^3$ contenus dans l'échantillon.

Traiter le résidu de la calcination par quelques cc. d'HCl concentré et quelques gouttes de SO^4H^2 au 1/2, puis évaporer tout doucement au bain de sable jusqu'aux fumées blanches sulfuriques. Fe, Mn et Al sont entièrement à l'état de sulfates. Reprendre par l'eau ; chauffer pour tout dissoudre ; transvaser dans une fiole jaugée de 150 cc. ; après refroidissement, étendre à 150 cc. et mélanger (liqueur C.).

Dosage du fer. — Prendre 100 cc. de la liqueur C ; réduire le fer par le zinc, après addition de SO^4H^2 étendu, puis titrer au permanganate de potasse.

Dosage du manganèse. — Prélever 5, 10 ou 20 cc. de la liqueur C, suivant la richesse présumée en manganèse, et doser le manganèse par colorimétrie de la façon suivante :

Le liquide à essayer est additionné de son volume d' AzO^3H à 36° B, puis de 1 ou 2 gr. de bioxyde de plomb (oxyde puce) bien exempt de manganèse ; faire bouillir pendant un instant, puis laisser refroidir et déposer en ayant soin de recouvrir d'un verre de montre ; comparer la coloration du liquide avec celles que donnent des quantités connues de manganèse traité dans les mêmes conditions.

Dosage de l'alumine. — L'alumine est dosée par différence :

$$Fe^2O^3 + Mn^2O^4 + Al^2O^3 - \left(\frac{Fe}{0,70} + \frac{Mn}{0,72} \right) = Al^2O^3.$$

Dosage de la chaux et de la magnésie. — Ces impuretés se trouvent en totalité dans les eaux filtrées séparées des hydrates de fer, de manganèse et d'alumine, de l'électrolyte A ; après concentration à un faible volume, les séparer et les doser par les méthodes connues (Il ne faudrait cependant pas trop concentrer pour éviter la cristallisation des sels ammoniacaux qui trouble- raient les dosages de CaO et de MgO).

Dosage du soufre et du silicium (1). — Attaquer 10 gr. de métal, dans une capsule en porcelaine d'un demi-litre, par 50 cc. d' AzO^3H et 50 cc. d'eau ; chauffer pour parfaire l'attaque, et, lorsque celle-ci est terminée, ajouter 50 cc. d'HCl, puis évaporer à siccité au bain-marie ; arroser le résidu sec avec 25 cc. d'HCl au 1/2, puis évaporer à siccité au bain-marie ; reprendre par l'eau, de façon à redissoudre le résidu de la dernière évaporation et évaporer de

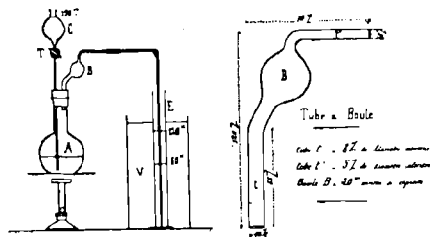
(1) Tous les réactifs employés doivent être parfaitement exempts de composés du soufre.

nouveau à siccité au bain-marie ; porter la capsule pendant une demi-heure dans une étuve chauffée à 100-105° ; reprendre par 5 cc. d'HCl et par l'eau ; chauffer pour tout dissoudre ; filtrer ; laver (1) ; sécher ; calciner ; puis peser la silice. S'assurer par un traitement à l'acide fluorhydrique pur que la silice pesée est bien pure. S'il en était autrement, tenir compte du résidu provenant du traitement par HF et retrancher son poids de celui de SiO² trouvé.

$$\text{SiO}^2 \times 0,466 = \text{Si.}$$

Le soufre, qui se trouve entièrement à l'état de sulfate dans les liquides filtrés et les eaux de lavages réunis, est précipité à l'ébullition par une solution bouillante de chlorure de baryum et d'ammoniaque (mélange préparé en dissolvant 100 gr. de chlorure de baryum et 50 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque dans un litre d'eau). Au bout de 6 heures, la précipitation est généralement complète ; filtrer ; laver (2) ; calciner et peser. SO⁴Ba trouvé $\times 0,1373 = \text{S}$ contenu dans 10 gr. de matière.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — Ces impuretés sont dosées d'après A. Hollard et L. Bertiaux (*Analyse des métaux*, 2^e édition, p. 117-58 et 133-70) ; employer, pour la distillation de l'arsenic, l'appareil simplifié indiqué dans la figure ci-contre.



Dosage du carbone. — La méthode employée est celle de Brunner, modifiée.

L'appareil dont nous nous servons est celui décrit par A. Carnot (*Méthodes d'analyse des fontes, des fers et des acides*, 1895, p. 37),

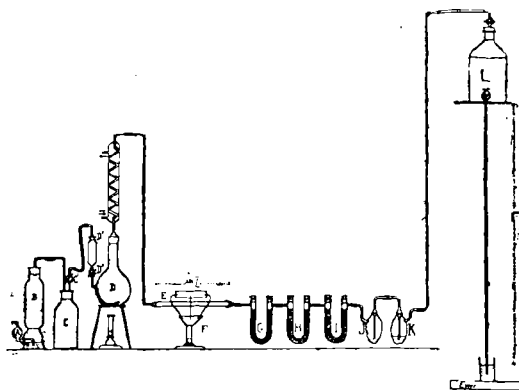
(1) Dans le cas de nickel très sulfuré, il faut s'assurer que la silice ne retient pas de soufre en fondant celle-ci avec un peu de carbonate de soude et de chlorate de potasse. Après refroidissement, le résidu de la fusion est traité par HCl, puis évaporé au bain marie. La silice est insolubilisée, comme il est dit plus haut, puis séparée, lavée, calcinée et pesée. Le liquide filtré est réuni au liquide principal ou bien encore on s'assure qu'il contient du soufre en précipitant celui-ci à l'état de sulfate de baryte.

(2) Pour ne pas entraîner de nickel avec le sulfate de baryte, on fait le premier lavage de la façon suivante : le résidu est traité par 2 cc. d'HCl concentré ; on ajoute 5 cc. de solution de chlorure double de baryum et d'ammoniaque et 100 à 200 cc. d'eau bouillante. Les lavages qui suivent peuvent se faire avec l'eau chaude seulement, jusqu'à ce que les liquides de lavage ne donnent plus de réaction avec le nitrate d'argent.

avec quelques légères modifications qu'on trouvera facilement en comparant avec le schéma ci-dessous.

Introduire dans le ballon D 5 gr. de nickel en morceaux finement divisés et préalablement dégraissés à l'éther ; fermer l'appareil ; s'assurer qu'il est bien étanche et, au moyen de l'aspirateur, faire passer environ 4 litres d'air purifié (exempt de CO_2) pour chasser tout l'air impur ou les gaz contenus dans l'appareil.

Fermer les robinets des tubes en U, G, H, I et détacher les tubes H et I ; les peser à la balance de précision après un essuyage soigné au papier Joseph, puis les remettre en place. S'assurer



A. Tube à boule, destiné à recevoir la potasse de B en cas de retour. — B. Epruvette à gaz, dont le bas est garni d'une solution de KOH à 35 p. 100, tandis que le haut est garni de chaux sodée granulée. — C. Flacon destiné à recevoir le liquide D en cas de retour. — D. Appareil de Ledebur avec son réfrigérant — E. Tube en quartz opaque contenant CuO granulé. — F. Bec Bunsen destiné à chauffer le tube de quartz et surmonté d'un écran. — G. Tube en U contenant de la ponce mélangée de P_2O_5 . — H. Tube en U contenant $\frac{2}{3}$ de chaux granulée et $\frac{1}{3}$ de ponce mélangée de P_2O_5 . — I. Tube à H. — J. Tube de Cloez vide, destiné à recevoir le liquide de K en cas de retour. — K. Tube de Cloez, contenant SO_4H^2 concentré ayant bouilli. — L. Flacon absorbeur de 5 litres, hauteur de chute : 1 mètre.

que les tubes sont bien placés dans le bon sens et que l'appareil est bien étanche dans toutes ses parties, puis ouvrir les robinets G, H, I. Fermer le robinet D', puis le robinet C' ; déboucher l'appareil en D' et introduire 40 cc. d'une solution d'acide chromique (préparée en dissolvant 120 gr. d'acide chromique pur cristallisé dans 100 cc. d'eau ; ajouter quelques gouttes de SO_4H^2 ; porter à l'ébullition pendant quelques instants et transvaser dans un flacon bouché à l'émeri) ; ajouter 200 cc. de SO_4H^2 chimiquement pur au $\frac{1}{2}$. L'introduction de ces réactifs se fait en ouvrant

le robinet D' avec ménagement, de façon à ne pas introduire d'air non purifié dans l'appareil. On s'aide pour cela de l'aspirateur.

Boucher en D' ; ouvrir en C' et D'' ; faire fonctionner l'aspirateur, de façon à faire passer 4 litres d'air environ en 2 heures ; chauffer le ballon D, tout d'abord en veilleuse, puis progressivement ; maintenir une légère ébullition ; lorsque l'attaque est terminée, chauffer encore pendant une demi-heure, en maintenant toujours le contenu du ballon à l'ébullition et en continuant l'aspiration ; éteindre le brûleur qui chauffe D ; fermer les robinets G, H, I ; porter à la balance les tubes H et I et les peser après un essuyage soigné. La différence entre la première et la deuxième pesée de ces tubes donne la quantité de CO² absorbé pour 5 gr. d'échantillon.

$$\text{CO}^2 \times 0,2727 = \text{C.}$$

Le tube témoin I ne doit pas varier sensiblement de poids entre les deux pesées.

Nota. — 1. Le brûleur F chauffe le tube de quartz au rouge pendant toute la durée de l'opération.

2. Le réfrigérant doit être alimenté par de l'eau froide et avec une vitesse suffisante pour que toute la vapeur d'eau soit bien condensée.

3. On doit s'assurer, avant de commencer l'opération, que la colonne d'aspiration ne renferme pas de bulles d'air.

4. La matière garnissant les tubes en U, H et I doit être changée après trois ou quatre dosages ; la potasse et la chaux sodée contenues dans l'éprouvette B peuvent servir à une vingtaine de dosages, si l'on a soin de bien boucher l'orifice supérieur de A et de fermer le robinet C'.

..

Il arrive quelquefois qu'une analyse complète n'est pas nécessaire et qu'on a besoin de connaître la teneur en cuivre, en fer et en manganèse d'une façon rapide, mais exacte ; nous indiquons ci-dessous les méthodes à employer.

Dosage du cuivre. — Attaquer 5 gr. de nickel par 50 cc. d'AzO³H et 50 cc. d'eau dans un vase à électrolyse ; chauffer pour tout dissoudre ; laisser refroidir ; étendre à 300 cc. et électrolyser avec 1 ou 2 ampères, puis continuer comme il a déjà été dit plus haut au sujet du dosage du cuivre.

Dosage du fer et du manganèse. — Attaquer 5 gr. de nickel par 50 cc. d'AzO³H et 50 cc. d'eau ; chauffer pour parfaire l'attaque ; laisser refroidir ; ajouter quelques cc. d'eau oxygénée ; mélan-

ger de façon à rendre le liquide homogène, puis rendre ammoniacal en versant de l'ammoniaque assez rapidement, et ajouter un excès d'ammoniaque ; faire bouillir pendant quelques instants ; filtrer, puis laver à l'eau ammoniacale chaude.

Le précipité d'hydrates de fer et de manganèse a entraîné une quantité notable de nickel, qu'on élimine de la façon suivante :

Redissoudre le précipité avec une solution chaude de SO^3H^2 étendu, contenant quelques gouttes d'eau oxygénée ; laver à l'eau ; laisser refroidir ; ajouter quelques cc. d'eau oxygénée ; mélanger de façon à rendre le liquide homogène, puis rendre ammoniacal, en versant l'ammoniaque assez rapidement, et ajouter un excès d'ammoniaque ; faire bouillir pendant quelques instants ; filtrer ; laver à l'eau ammoniacale chaude ; redissoudre enfin le précipité d'hydrates de fer et de manganèse dans une solution chaude de SO^3H^2 étendu, contenant quelques gouttes d'eau oxygénée (1), et recevoir la solution dans une fiole de 150cc. ; laisser refroidir ; étendre jusqu'au trait de jauge, puis doser le fer et le manganèse comme il est indiqué plus haut (Dosage de Fe et de Mn sur la liqueur C).

Sur les réactions hydrolytiques qui se produisent entre les sels solubles au cours du dosage du résidu sec,

Par M. P. KACHINSKY,

Chef du laboratoire de chimie analytique de l'Institut polytechnique de Novotscherkask (Russie).

Au cours de mes recherches sur les eaux des lacs salants, dites *rapa*, et sur les boues de la région du Don de la station sanitaire Manitsch-Gruskaia, j'ai étudié les réactions hydrolytiques des sels solubles qui se produisent lors de la détermination des résidus secs.

Pour l'évaporation des eaux, on a pris des volumes déterminés de *rapa*, préalablement additionnés de 40 volumes d'eau distillée. Pour l'autre série d'expériences, on a employé des extraits des boues à l'état naturel et diluées de 5 volumes d'eau (2). Tous ces résidus ont été desséchés à 180° ; puis une partie de ces résidus a été calcinée à une température suffisante pour brûler les matiè-

(1) Il faut éviter de mettre un trop grand excès d'eau oxygénée, qui pourrait gêner lors du dosage du manganèse.

(2) Les extraits des boues ont été préparés en faisant agir 5000 cc. d'eau (y compris l'eau contenue dans la boue brute) avec 1 gr. de boue.

res organiques, mais en évitant une température capable de faire rougir le fond de la capsule de platine.

Tous les résidus calcinés étaient imbibés d'une solution de $(\text{AzH}^+)_2\text{CO}_3$ et séchés de nouveau à 180° .

Les résidus, calcinés ou non, ont été traités avec de l'eau chaude, filtrés et lavés jusqu'à disparition de la réaction des chlorures. Les solutions et les résidus étaient analysés séparément.

La composition chimique de *rapa* et de l'extrait des boues a été la suivante (tableau I) (les chiffres sont donnés pour 1000 cc.) :

En comparant les chiffres du tableau II, on remarque l'hydrolyse des chlorures, bromures et iodures très prononcée pour le *rapa* et moins pour les extraits des boues. Les résidus de *rapa* non calcinés ont perdu 25 p.100 environ de leur chlore, tandis que, dans les résidus calcinés, il reste seulement 50 p.100 de chlore environ. De même les résidus de l'extrait de boue non calcinés ont perdu 40 p.100 de chlore ; après calcination, ils ont perdu 30 p.100. Les quantités des sulfates solubles dans l'eau diminuent considérablement après la calcination des résidus, vraisemblablement à cause de leur transformation en sels basiques. La quantité de l'acide sulfurique de la partie insoluble confirme cette supposition. Les quantités relatives de magnésie solubles et non solubles sont aussi en concordance avec les changements hydrolytiques des sels supposés ; dans les résidus calcinés, la majeure partie de la magnésie se trouve transformée et devient insoluble.

La basicité des parties solubles (1) des résidus secs confirme ces conclusions. En effet, les quantités de MgO restées en solution, ainsi que celles de HCl (HBr, HI) volatilisées, et les quantités de SO_3 transformées en sel insoluble, sont les facteurs qui déterminent cette propriété. Comme on le voit, les quantités d'acide nécessaires pour neutraliser des solutions des résidus secs calcinés sont beaucoup plus grandes que pour les résidus simplement séchés. Le degré d'hydrolyse dépend du volume évaporé et d'autres conditions de l'expérience, telles que la forme et la dimension de la capsule, l'élévation de la température, etc. (2).

(1) Le dosage de l'alcalinité des résidus secs totaux, sans séparation des parties solubles et insolubles dans l'eau, ou le dosage de l'alcalinité de la partie insoluble dans l'eau et parallèlement de l'alcalinité de la partie soluble des résidus secs, donneront certainement les chiffres encore plus nets pour apprécier le mécanisme des réactions hydrolytiques.

(2) Prochainement je publierai les chiffres qui indiquent que les *résidus secs* de quelques eaux et des extraits, correspondant au même volume (un litre), ont des poids essentiellement divers en dépendance des conditions de l'évaporation et de la dessiccation. Cette différence s'explique par l'hydrolyse des matières solubles dans l'eau.

TABLEAU I

Matières analysées	Nombre de cc. de liquide évaporé	Volumés primitifs en cc. de rapa ou d'extrait de boue traités, correspondant aux volumés pris premièrement pour l'évaporation.	Indication de la calcination ou non calcination	Basilité en cc. d'acide normal	RÉSULTATS DES ANALYSES DES RÉSIDUS SECS.							
					I. Solution obtenue.			II. Résidu (1).			Somme de I et II.	
					Cl	SO ³	MgO	SO ³	MgO	SO ³	MgO	
Les chiffres sont donnés pour 1000 cc. des matières primitives, non diluées.												
rapa	50	1,25	non calcinés	235,2	141,64	40,378	—	0,908	—	41,286	—	
	100	2,5	non calcinés	201,6	142,21	41,091	45,549	—	23,872	—	69,421	
	50	1,25	calcinés	811,1	91,28	34,513	—	7,003	44,830	41,516	—	
	100	2,5	calcinés	533,7	92,40	32,848	19,840	8,995	49,370	41,843	69,210	
	100	2,5	calcinés	591,8	96,32	27,905	20,122	13,732	49,370	41,637	69,492	
Extrait de boue	250	250	non calcinés	5,2	18,20	2,513	2,580	0,711	1,320	3,224	3,900	
	250	250	non calcinés	4,8	18,27	—	2,674	0,453	1,240	—	3,914	
	500	500	non calcinés	4,2	19,35	2,619	2,814	0,560	1,103	3,209	3,917	
	50	10	non calcinés	17,2	17,71	2,918	—	0,131	1,103	3,049	—	
	50	10	calcinés	70,2	14,21	2,312	—	0,845	2,169	3,157	—	
	100	20	calcinés	56,3	14,77	2,156	1,730	1,023	2,198	3,179	3,928	

(1) On a trouvé, dans certains résidus insolubles, des traces de chlorures.

TABLEAU II

Matières analysées	Bastite en cc. d'acide normal		RÉSIDUS SECS			CO ₂ combiné	I	Br	Cl	H ₂ S	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO (1)	Na ₂ O	H ₂ O
	Séchés à 180°	Calcinés	Calcinés imbibés de (NH ₄) ₂ CO ₃ et séchés à 180°																
Rapa	46,9	339,5	23,12	333,02	0,3718	0,00027	0,1938	188,3	0,0074	41,791	0,0017	0,0055	traces			68,867	89,959	1,422	
Extrait de boue	4,2	36,715	32,838	36,040	0,0924	0,00005	0,0459	20,131	—	3,205	0,0043	0,0020	0,0008			0,7865	3,9676	13,2346	0,1448

(1) MgO a été dosé au moyen d'une double précipitation à cause de la difficulté de laver le précipité obtenu. Les chiffres de MgO indiqués dans le tableau précédent, qui arident seulement à s'orienter, sont obtenus au moyen d'une seule précipitation. Cette circonstance permet d'expliquer le fait que la somme des quantités de MgO indiquées dans le tableau I surpasse la teneur réelle de cette matière dans le rapa (68 gr. 867).

Pour les extraits des boues, on a dosé la quantité de chaux ; 55 à 65 p. 100 de celle-ci est devenue insoluble, mais il a été impossible de constater aucune régularité dans cette transformation. C'est pourquoi ces chiffres ne figurent pas sur le tableau I.

Pendant l'évaporation de solutions salines qui contiennent des sels de magnésie (comme *rapa* des lacs salins de la région du Don et les extraits des boues), ainsi que pendant la dessiccation des résidus obtenus, il se produit une hydrolyse de ces sels. Cette réaction est surtout accentuée par la calcination de ces résidus. Les constatations qui font l'objet du présent travail montrent qu'il faut tenir compte des phénomènes d'hydrolyse pendant les analyses des eaux naturelles, des extraits des boues, des sols, etc.

Sur le sulfate ferreux monohydraté et son emploi dans l'analyse volumétrique,

PAR M. D. FLORENTIN.

De nombreuses substances ont été successivement proposées pour titrer les solutions de permanganate de potassium, et plus généralement les oxydants ; on emploie à cet effet l'acide oxalique, le sel de Mohr ou sulfate ferreux ammoniacal, le fer à l'état de fil de clavecin, ou mieux, de fer électrolytique, l'oxalate de soude de Sørensen (1). Récemment Milbauer et Quadrat (2) ont proposé, comme solution de titre réducteur connu, celle qu'on obtient en réduisant, à l'aide du zinc, en solution sulfurique, le sulfate ferrique anhydre ; celui-ci s'obtient très facilement en oxydant le sulfate ferreux par l'acide sulfurique bouillant ; il se présente sous la forme de très beaux cristaux, couleur fleur de pêcher, qui répondent, ainsi que nous l'avons vérifié, à la composition $(SO_4)_2Fe^2$, mais qui, au point de vue de l'exactitude des résultats, présente le double inconvénient d'être hygroscopique et à peu près insoluble dans l'eau, ce qui rend la réduction très pénible.

Malgré les nombreux procédés existant, je crois utile d'en proposer un nouveau, qui permet d'obtenir une liqueur ferreuse de titre réducteur connu à l'aide du sulfate ferreux lui-même, et qui peut présenter, dans certains cas, un avantage marqué sur les méthodes utilisant d'autres substances.

Tous les hydrates du sulfate ferreux, depuis le monohydrate $(SO_4)_2Fe, H_2O$ jusqu'au sel à 7 molécules d'eau, ont été décrits,

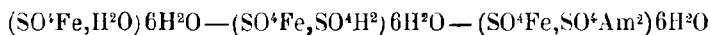
(1) *Zeits. f. anal. Chemie*, 1903, p. 352 et 512.

(2) *Zeits. f. anal. Chemie*, t. L, p. 601.

mais le sulfate ferreux à une molécule d'eau mérite de retenir tout particulièrement l'attention. C'est, en effet, un corps parfaitement défini, répondant exactement à la formule : $\text{SO}^4\text{Fe}, \text{H}^2\text{O}$, qui, à l'état solide, est *non hygroscopique et non oxydable* dans les conditions normales de conservation ; il ne perd sa molécule d'eau qu'à une haute température, car il peut être chauffé pendant plusieurs heures à l'étuve à 120° sans changer de poids et sans s'oxyder.

Toutes ces propriétés montrent que l'eau qu'il renferme est de l'eau de constitution ; c'est donc un sel en tous points comparable aux sulfates : $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Ni}, \text{H}^2\text{O}$, qui se révèlent, au point de vue de leurs propriétés magnétiques, comme de véritables combinaisons dans lesquelles l'eau est dissimulée (1).

Il y a lieu de remarquer que la molécule d'eau de combinaison semble masquer en quelque sorte les propriétés de l'atome de fer ferreux, comme le font les sulfates alcalins dans les sulfates doubles de la série magnésienne. Cette analogie semble confirmée par le nombre des molécules d'eau de cristallisation. Les sulfates de la série magnésienne cristallisent, en effet, avec 7 molécules d'eau, dont l'une serait de l'eau de combinaison, tandis que les sulfates doubles cristallisent avec 6 molécules d'eau, ce qui peut s'expliquer par les schémàs suivants :



Comme nous nous proposons uniquement, dans cette note, d'envisager les emplois analytiques du sulfate ferreux monohydraté, nous n'insisterons pas actuellement sur les considérations relatives à sa constitution.

Préparation. — Déjà préparé par Etard (2), puis par Jérémín (3), dans la précipitation d'une solution concentrée de sulfate ferreux par l'acide sulfurique à 66° , il peut être également obtenu en déshydratant, à l'étuve à 100° , le sulfate ferreux à 7 molécules d'eau ; mais cette dernière opération fournit un sulfate partiellement oxydé, de couleur plus ou moins brune. La précipitation d'une solution de sulfate ferreux par SO^4H^2 donne, au contraire, un produit cristallin blanc, mais qui, dans certains cas, présente des irrégularités de composition, laquelle est liée aux conditions de concentration en sulfate ferreux et en acide ajouté.

(1) Mlle FLYTIS, *Comptes rendus*, t. CLIII, p. 668.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 602.

(3) *Deutsche chemische Gesel.* t. XXI, p. 590.

Il n'en est plus de même si, comme nous le proposons, on adopte le mode opératoire suivant : le sulfate ferreux est, tout d'abord, purifié par deux ou trois cristallisations troublées en solution très légèrement sulfurique, puis essoré à la trompe ; on en prélève 400 gr., qu'on introduit dans un ballon à fond plat de 400 à 500 cc. avec 200 cc. de SO_4H^2 à 50p.100 en poids ; on chauffe doucement au bain-marie en agitant ; le sulfate ferreux commence par se dissoudre à peu près complètement, puis brusquement, lorsque la température atteint un degré convenable ; une poudre cristalline blanche se dépose ; on chauffe encore pendant quelques instants, puis on essore sur entonnoir de Büchner ; on lave à l'alcool à 96° ou à l'acétone sèche, puis à l'éther anhydre, et l'on sèche enfin dans le vide sulfurique ; on obtient ainsi environ 40 gr. de sulfate ferreux à une molécule d'eau.

On peut également partir du sel de Mohr, qu'on obtient très pur à l'aide de quelques cristallisations troublées. Le sulfate d'ammoniaque est relativement très soluble dans l'acide à 50p.100, tandis que le sulfate ferreux à une molécule d'eau y est insoluble. Le mode opératoire est le même que précédemment, mais il est nécessaire de décantier les eaux-mères et de traiter le sel à deux reprises par une nouvelle quantité d'acide ; finalement, on jette sur entonnoir Büchner ; on lave d'abord avec un peu d'acide, pour chasser le liquide qui imprègne les cristaux, puis à l'alcool et à l'éther.

Le sulfate ferrique est également beaucoup plus soluble dans l'acide sulfurique à 50p.100 que le monohydrate du sulfate ferreux ; c'est ce qui explique que le sel ferreux obtenu soit exempt du sel ferrique que peut contenir le sulfate initial.

Propriétés. — Quel que soit le procédé employé, on obtient un sel blanc, qui se dissout très lentement dans l'eau froide, mais très rapidement dans l'eau tiède acidulée.

Lorsqu'on le traite par l'eau distillée bouillante, il se forme des sels basiques jaunes, que nous n'avons pas encore étudiés.

C'est un sel non hygroscopique : 2gr.8395 de ce sel ont été placés dans une capsule plate recouverte d'une feuille de papier ; ce sulfate, abandonné pendant 15 jours dans notre laboratoire, n'a pas varié de poids (trouvé : 2gr.8400).

Lorsqu'il est placé dans une étuve à 120°, la perte de poids qu'il subit est nulle, et l'on ne constate aucune oxydation : 4gr.342 au début et 4gr.3405 après 4 heures d'étuve.

Il répond exactement à la formule $\text{SO}_4\text{Fe}, \text{H}_2\text{O}$.

Emploi du sulfate ferreux monohydraté pour le titrage des

solutions de permanganate de potassium. — 0gr.170 de sulfate ferreux monohydraté correspondent à 10 cc. de solution décimale de MnO^4K (3gr.16 par litre).

On pèse 0gr.4 à 0gr.5 de sulfate ferreux préparé comme il vient d'être dit et conservé dans un flacon bouché à l'émeri ; cette prise d'essai est projetée dans 200 cc. d'eau distillée bouillie et encore tiède, acidulée à l'aide de SO^4H^2 pur ; dans la solution obtenue on verse la liqueur de MnO^4K à titrer, jusqu'à coloration rose.

Nous avons déterminé le titre d'une solution de MnO^4K comparativement avec le sel en question et avec les substances les plus fréquemment employées pour ce dosage.

Voici les résultats :

Sel employé.	Titre de la solution de MnO^4K .
Fil de clavecin	N × 0,0995
Sel de Mohr pur	N × 0,0998
Oxalate de soude de Sørensen.	N × 0,0997
Sulfate ferreux monohydraté	N × 0,0998

Ce dernier sel a été conservé pendant 6 mois dans un flacon bouché à l'émeri, mais non graissé, et l'on a repris son pouvoir réducteur comparativement à l'oxalate de soude :

Oxalate de soude.	N × 0,09860
Sulfate ferreux monohydraté	N × 0,09877

Il apparaît donc que, durant ces 6 mois, le sulfate ferreux n'a pas changé de pouvoir réducteur d'une façon appréciable.

Conclusions. — Le sulfate ferreux à une molécule d'eau est un sel parfaitement stable, non hygroscopique et non oxydable dans les conditions de la pratique. On peut l'obtenir très facilement en déshydratant le sel à 7 molécules d'eau par SO^4H^2 à 50p.100.

La constance de sa composition, la facilité avec laquelle on peut l'obtenir et la commodité de son emploi en font un sel qui, à notre avis, doit avoir sa place marquée dans la liste des substances qui permettent la détermination du titre des solutions de MnO^4K .

Quant aux raisons pour lesquelles ce monohydrate du sulfate ferreux présente des propriétés différentes de celles de l'hydrate à 7 H^2O , elles font l'objet d'un travail actuellement en cours.

(Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris).

**Sur la recherche de l'acide citrique dans le vin
(à propos d'un récent article de Fresenius et
Grünhut),**

PAR M. G. DENIGÈS.

En 1908, M. Astruc publiait dans ce Recueil (1) un travail dont la conclusion était que la réaction Denigès, telle qu'elle est prescrite par l'arrêté ministériel du 18 janvier 1907, est bien réellement spécifique de l'acide citrique.

Cet article avait été précédé, dans le même Recueil (2), d'un travail de M. Hubert, qui avait déjà conclu que l'acide citrique devait être un des éléments constitutifs des vins et qui, appréciant les diverses méthodes (Morpurgo, Girard, Nessler, etc.) indiquées pour déceler la présence de l'acide citrique dans les vins, les donnait comme compliquées et peu sûres.

« La seule, écrivait-il, ayant un caractère spécial et d'un emploi aisé date de quelques années seulement et est devenue la méthode officielle. Elle est due à M. Denigès et nous allons la décrire. »

Enfin, M. E. Dupont, reprenant la même année et dans le même Recueil (3), la même question, concluait de ses essais :

1° A la présence de l'acide citrique dans les vins de la plupart des cépages du Midi :

2° A la disparition de cet élément, après quelques mois au plus, dans les vins obtenus et conservés par les moyens ordinaires ;

3° A sa préservation, même pendant plusieurs années, dans les vins obtenus par sulfitage à la cuve ou stérilisés, par chauffage, peu après leur fabrication.

En présence de cet accord si complet des distingués spécialistes qui avaient étudié avec tant de soin la question de l'acide citrique des vins, il semblait que la spécificité, la sensibilité et par suite la sécurité de ma méthode de recherche de cet acide par oxydation permanganique en présence du sulfate mercurique était désormais indiscutablement établie.

En fait, elle fut, dès lors, utilisée partout et se répandit même dans les laboratoires étrangers, notamment en Allemagne, où l'on employait, concurremment avec elle, le procédé Spindler,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 224.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 139.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 340.

simple modification peu heureuse de celui qui porte mon nom, et surtout les méthodes de Mœslinger, avec les perfectionnements apportés par Krug et de Schindler, dont nous allons voir tout à l'heure l'infériorité et même l'insuffisance pour la recherche de l'acide citrique dans les vins.

Il en fut ainsi jusqu'au commencement de l'année 1913, où Fresenius et Grünhut firent paraître un travail intitulé : *Sur la recherche de l'acide citrique dans le vin* (1), travail dont les conclusions étaient ainsi formulées :

« 1^o La réaction de Denigès ne peut être considérée comme démonstrative pour établir la preuve de l'addition d'acide citrique au vin ;

« 2^o La réaction de Mœslinger, avec la modification de Krug, possède cette puissance démonstrative. Elle permet de reconnaître la présence même de petites doses d'acide citrique ;

« 3^o La réaction de Schindler possède pareillement une valeur démonstrative ; cependant, de petites doses d'acide citrique ne peuvent pas, par son emploi, être trouvées d'une façon sûre et peuvent même, quelquefois rester introuvables. »

Je vais tout d'abord montrer sur quelles expériences sont établies les conclusions des chimistes allemands et prouver combien celles-ci sont, non seulement peu justifiées, mais même opposées aux résultats expérimentaux de leurs auteurs.

Les recherches de Fresenius et Grünhut ont été pratiquées sur 3 vins du Rhin et sur 2 vins du domaine de l'empereur d'Allemagne, tous garantis purs et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Désignation des vins	Acides libres en acide tartrique	Acides volatils en acide acétique	Acides non volatils en acide tartrique	Acide tartrique total
N° 1 (1904) Eibinger	0,63	0,07	0,54	0,15
N° 2 (1904) Lorchaüser	0,71	0,10	0,59	0,20
N° 3 (1905) Erbacher	0,67	0,08	0,57	0,17
N° 4 (1904) Ruppertsberger ..	0,63	0,08	0,53	0,08
N° 5 (1902) Wacheheimer ..	0,71	0,09	0,63	0,17

(1) *Zeits. f. analyt. Chem.* Voir plus loin p. 372.

Ces vins furent ensuite soumis à la recherche directe de l'acide citrique et fournirent les résultats suivants :

Désignation des vins	D'après Denigès	D'après Mœslinger avec la modification de Krug	D'après Schindler
N° 1.....	Positif	Négatif	Négatif
N° 2.....	Positif	Négatif	Négatif
N° 3.....	Positif	Négatif	Négatif
N° 4.....	Positif	Négatif	Négatif
N° 5.....	Positif	Négatif	Négatif

Le reste des mêmes vins fut additionné de 0 gr.50 d'acide citrique cristallisé par litre de liquide, puis soumis à un nouvel essai, qui donna les résultats suivants :

Désignation des vins	D'après Denigès	D'après Mœslinger avec la modification de Krug	D'après Schindler
N° 1.....	Forte réaction	Forte réaction	Faible réaction
N° 2.....	Forte réaction	Forte réaction	0
N° 3.....	Forte réaction	Forte réaction	0
N° 4.....	Forte réaction	Forte réaction	Très faible réaction
N° 5.....	Forte réaction	Forte réaction	Faible réaction

Ce dernier tableau, nous paraît-il, est éminemment éloquent dans sa concision. Puisque 2 des 5 vins additionnés par les expérimentateurs d'une dose d'acide citrique qui est loin d'être négligeable (0 gr.50 par litre) ont fourni une réaction négative après traitement par le procédé de Schindler, c'est que ce procédé, sans contestation aucune, doit être absolument rejeté et proscrit pour la recherche de l'acide citrique dans le vin. Cette conclusion est indiscutable, et il y a lieu de se demander par quel prodige de raisonnement les auteurs admettent la méthode de Schindler comme acceptable.

Ce point établi, passons aux deux autres procédés.

Que les vins essayés aient été additionnés ou non d'acide citrique, le procédé Denigès a donné avec eux une réaction constamment positive dans le premier cas, et forte dans le second. Avec les mêmes vins, la réaction de Mœslinger-Krug n'a été, au contraire, positive que lorsqu'il y avait eu addition d'acide

citrique de la part des auteurs du travail que nous examinons.

Il semble, là encore, qu'à moins de faire table rase des travaux de MM. Astruc, Hubert et Dupont, prouvant la présence très fréquente de doses relativement fortes d'acide citrique dans les vins; qu'à moins de nier même, *a priori*, cette présence, la conclusion déduite des propres essais de Fresenius et Grünhut qui leur fait rejeter la réaction Denigès pour n'accepter que celle de Mœslinger-Krug — et à la rigueur celle de Schindler — est d'une valeur analogue à celle qui ferait rejeter les sels solubles de baryum en faveur de ceux de strontium ou de calcium, comme réactifs des sulfates des vins, à la suite d'expériences où l'on aurait constaté que, seuls, ces derniers réactifs ne précipitent que des vins additionnés de sulfates, à certaine dose, tandis que les premiers donnent déjà un précipité avec les mêmes vins n'ayant pas subi cette addition.

La prudence scientifique aurait dû faire soupçonner aux auteurs qu'il s'agissait peut-être là d'un degré différent dans la sensibilité de ces réactions de l'acide citrique et que le procédé fondé sur l'emploi du permanganate de potassium et du sulfate mercurique (Denigès) pouvait l'emporter à ce point de vue sur la méthode aux sels de plomb (Mœslinger ou Schindler).

Quelques essais dans cette voie eussent certainement suffi à fixer les chimistes allemands : c'est ce que je vais, maintenant, essayer de montrer,

Examinons, d'abord, le côté sensibilité. La question étant déjà réglée pour la technique de Schindler, infidèle dans 40 p. 100 des cas, même après addition d'acide citrique, d'après Fresenius et Grünhut eux-mêmes, nous ne nous occuperons que des deux autres méthodes.

SENSIBILITÉ COMPARÉE DES PROCÉDÉS MÖESLINGER ET DENIGÈS.

5 cc. de solutions aqueuses d'acide citrique à des titres divers sont mélangés avec le dixième de leur volume (0 cc.5) d'acide acétique, puis additionnés goutte à goutte d'une solution d'acétate neutre de plomb, saturée à froid. Avec une solution citrique à 1 gr. par litre et plus, bien entendu, on obtient un précipité blanc dès l'addition des premières gouttes. Il s'accroît si l'on continue les affusions du sel de plomb, mais au delà de 20 gouttes (1 cc.) il est inutile d'ajouter davantage de réactif.

Ce précipité se dissout par addition de 10 cc. d'acide acétique dilué au dixième ou encore à l'ébullition. Dans ce dernier cas, il reparait par refroidissement.

Avec une solution citrique à 0gr.50 par litre, le trouble ne

commence à apparaître qu'après avoir versé 10 à 12 gouttes de réactif ; avec 0gr.40 d'acide par litre, il ne se forme qu'après quelques instants ; avec 0gr.35 à 0gr.36, un précipité très faible n'apparaît qu'au bout de longues heures. Au-dessous de 0gr.32, il ne s'en produit pas, quelle que soit la durée du contact. On peut donc placer vers 0gr.35—0gr.40 la limite extrême de la sensibilité de la réaction *directe* de Mœslinger dans les conditions les plus favorables de spécificité et de recherche : solution aqueuse d'acide citrique seul. Au contraire, dans les conditions les plus défavorables (présence de corps actifs sur le permanganate, tels que l'alcool, les sucres, la glycérine, les acides tartrique et malique, etc. ; excès de réactif mercurique, apportant avec lui un excès d'acide sulfurique libre), la réaction mangano-sulfurique donne, non seulement avec les solutions d'acide citrique à 0gr.30 par litre, mais encore avec des liquides de titre moindre, un trouble ou même un précipité des plus marqués.

En se plaçant dans des conditions favorables, la sensibilité de mon réactif est même extrême.

C'est ainsi qu'en mettant, dans un tube à essai, 5 cc. d'une solution d'acide citrique à 0gr.01 par litre et 0cc.1 de sulfate mercurique acide (1), portant à l'ébullition et ajoutant une goutte seulement de permanganate N/20, puis mélangeant, on obtient, en moins d'une minute, un trouble qui a son maximum stable au bout de deux minutes et qui persiste par addition d'une goutte d'eau oxygénée (à 2 à 10 volumes), dans laquelle le complexe mercurique de l'acide acétone-dicarbonique qui a pris naissance est insoluble.

On doit donc admettre qu'en opérant de cette façon, ma réaction est 30 à 40 fois plus sensible que celle de Mœslinger.

Dans le cas où l'acide citrique est mélangé aux éléments ordinaires du vin et où l'on adopte la technique fixée par la prescription officielle française :

« Agiter 10 cc. de vin avec 1 gr. de bioxyde de plomb ; ajouter 2 cc. de sulfate mercurique ; agiter ; filtrer ; porter à l'ébullition et ajouter, par goutte, 10 gouttes de MnO_4K à 1 p. 100 « espacées de manière que chaque goutte ne soit ajoutée que « lorsque la précédente est décolorée »,

on obtient, avec 0gr.20 d'acide citrique par litre, un trouble très fort, suivi, au bout de peu de temps, d'un précipité. Ce trouble est encore important avec 12 à 14 cc. par litre et encore appréciable avec 8 ou 9 centigr.

(1) Préparé en dissolvant 5 gr. de HgO dans un mélange de 20 cc. de SO_4H^2 avec 100 cc. d'eau.

On peut donc dire que, dans ces conditions défavorables pour elle, ma réaction est encore environ quatre fois plus sensible que celle de Mœslinger pratiquée *directement* dans les circonstances les plus favorables.

Si j'insiste sur le mot *directement*, c'est que le procédé Mœslinger, tel qu'il est employé avec le vin, conduit à opérer, non plus sur ce produit en nature, mais sur le résidu de l'évaporation de ce liquide, résidu qu'on a repris par l'alcool afin d'éliminer les composés tartriques nuisibles à la réaction ; on a de nouveau évaporé, et l'on a finalement amené à un volume qui, dans le procédé primitif de Mœslinger, était de 40 cc., mais qui, d'après Krug, doit être variable avec la teneur en acides fixes afin de remédier à l'influence perturbatrice de l'acide malique. Cet auteur conseille, en effet, d'amener le liquide définitif à un volume égal à 40 cc. $\times (A : 0\text{gr}.28)$, A étant la teneur du vin en acides non volatils p. 100.

Dans les expériences relatées plus haut et où ont été adoptées et appliquées les indications de Krug, la teneur en acides fixes des cinq vins examinés par Fresenius et Grünhut était respectivement, comme l'indiquent les tableaux précédents : 0gr.54 ; 0gr.59 ; 0gr.57 ; 0gr.53 ; 0gr.60 ; c'est-à-dire qu'ils se confondent sensiblement avec la valeur 0gr.56, double de 0gr.28. Pour leurs essais, suivant Mœslinger-Krug, ces chimistes ont donc dû amener le volume de leur solution à 40 cc. $\times (0,56 : 0\text{gr}.28) = 40 \text{ cc.} \times 2 = 20 \text{ cc.}$ Ce qui, par rapport aux 50 cc. du liquide primitif, correspond à une concentration de $50 : 20 = 2,5$.

Dans ces conditions, *si l'on admet* que l'intégralité de l'acide citrique du vin essayé est retrouvée après le traitement qu'on fait subir à ce liquide — et nous verrons les réserves qu'on doit faire à ce sujet — la sensibilité du procédé Mœslinger-Krug, appliqué aux vins que nous examinons, est notablement accrue, et sa limite de perception passe de 0gr.35 à 0gr.35 : 2,5 = 0gr.14.

Or, même dans ce cas, elle est encore supérieure, presque du double, à celle de la méthode permanganique, qui donne directement un trouble extrêmement net avec une solution d'acide citrique à 13 centigr. par litre, même en présence des éléments du vin, alors qu'une telle solution, même concentrée dans le rapport 50 : 20 *en l'absence des constituants du vin*, reste absolument limpide après addition d'acétate de plomb.

Si nous nous plaçons, maintenant, dans des conditions se rapprochant de celles qui sont réalisées avec le vin, nous allons voir

que la sensibilité de la méthode Mæslinger-Krug est encore moindre qu'en solution aqueuse.

J'ai préparé un vin factice, très simplifié, à 10° d'alcool et renfermant, par litre, 5 gr. de glycérine, 2 gr. de sucre interverti et 0gr.20 d'acide citrique.

Ce vin, traité par mon procédé, suivant la technique officielle, donnait d'une manière très marquée la réaction de l'acide citrique. Evaporé à consistance de sirop et laissé au bain-marie pendant un temps correspondant à celui que nécessite, avec les vins naturels, l'obtention d'un résidu sirupeux, puis repris par l'alcool, filtré, évaporé encore, et enfin étendu à 20 cc. suivant la technique de Mæslinger-Krug, il a fourni un liquide qui, acidulé par le dixième de son volume d'acide acétique, ne précipitait plus par l'acétate neutre de plomb, bien que la teneur en acide citrique du vin factice mis en œuvre fût de 0gr.20 par litre.

Si, avec une composition aussi schématique du vin qui le renferme, de telles altérations de l'acide citrique sont possibles lors de l'évaporation et du maintien suffisamment prolongé du résidu à la température du bain-marie, que doit-il se produire avec les vins réels, plus riches qualitativement, et le plus souvent quantitativement, en constituants divers, et aussi avec les vins très chargés en sucre, dans lesquels, en dehors même des modifications qu'il peut éprouver par le fait de l'évaporation, l'acide citrique ne peut être extrait sans perte, par l'alcool, dans une telle masse sirupeuse ?

Le fait est tellement vrai qu'un vin blanc, cependant sec, dont je puis garantir l'authenticité absolue et dans lequel j'ai pu mettre l'acide citrique en évidence par toutes ses réactions chimiques et micro-chimiques (notamment formation d'acide acétone-dicarbonique par l'action de SO^4H^2 , production de cristaux de citrate d'argent, de citrate de bismuth, etc.), après l'avoir isolé par traitement d'une forte masse de vin par l'acétate de plomb, l'avoir libéré par SH^2 , séparé de l'acide tartrique, etc., donnait une réaction négative par la méthode de Mæslinger-Krug, tandis qu'elle était fortement accusée (1) par la mienne. Un dosage très soigné a fourni 0gr.25 d'acide citrique dans le vin examiné.

(1) Le précipité formé par le complexe acétone-dicarbonique et sulfate de mercure a été même assez abondant pour que, en réunissant le produit d'un grand nombre d'essais, j'aie pu le recueillir, le laver, le décomposer en suspension dans l'eau par SH^2 , l'extraire par l'éther et, après évaporation de ce dernier, caractériser l'acide acétone-dicarbonique isolé par toutes ses réactions.

Il me paraît donc, à la suite des documents fournis par Fresenius et Grünhut et des essais personnels que je viens de relater et qui peuvent être vérifiés par tout expérimentateur, qu'à la place des étranges conclusions des chimistes allemands on doit affirmer les suivantes :

1° La réaction de Schindler, qui ne permet pas, dans 40 p. 100 des essais, de déceler l'acide citrique dans des vins où l'on en a ajouté, même à la dose de 0gr.50 par litre, doit être absolument proscrite pour la recherche de cet acide dans les vins ;

2° La réaction de Mœslinger-Krug, qui, théoriquement, ne permet pas de déceler moins de 0gr.14 d'acide citrique par litre de vin et pratiquement, surtout dans le cas des vins doux, moins de 0gr.20, doit être considérée comme peu sensible et de mince valeur démonstrative ;

3° La réaction mangano-mercurique de Denigès présente, au contraire, comme l'ont affirmé MM. Astruc, Hubert et Dupont, les qualités de sensibilité, de spécificité et de sécurité suffisantes pour permettre de reconnaître, par son emploi, la présence même de petites doses d'acide citrique.

Remarques. — a) La méthode mangano-mercurique, telle qu'elle a été prescrite en France par l'arrêté ministériel en date du 18 janvier 1907, est absolument suffisante pour la pratique ;

b) Si l'on voulait la rendre plus sensible, il faudrait diminuer de moitié la quantité de réactif mercurique indiquée, ou encore employer un réactif contenant deux fois moins de SO^4H^2 pour la même dose de mercure ;

c) La sensibilité de la réaction étant surtout fonction de la quantité de SO^4H^2 libre existant dans le mélange, il est aisé de s'assurer que le filtratum de vins traités suivant le procédé officiel, étant étendu au quart ou au cinquième, puis additionné, par gouttes, de permanganate de potassium à 1 ou mieux à 0,5 p. 100, donne des résultats aussi satisfaisants que lorsque ce filtratum n'est pas dilué. Il fournit, en outre, un état colloïdal du précipité se prêtant peut-être mieux au dosage diaphanométrique ;

d) L'emploi du bioxyde de plomb n'est pas absolument nécessaire, particulièrement avec les vins blancs, surtout si l'on emploie un réactif moins riche en SO^4H^2 ;

e) Le dosage de l'acide citrique dans les vins, par diaphanométrie, après traitement mangano-mercurique, doit être fait, non avec des solutions aqueuses, mais avec des liquides titrés ren-

fermant sensiblement les mêmes doses d'alcool et de sucres et au besoin de glycérine et d'acides fixes (pris sous forme d'acide tartrique) que les vins examinés :

f) L'addition d'une goutte d'eau oxygénée (à 2 à 10 volumes) à l'essai complètement terminé, que j'ai conseillée il y a déjà long-temps (1) à propos de la recherche de l'acide citrique dans les laits, doit être toujours effectuée pour faire disparaître les traces d'oxyde de manganèse qui accompagnent fréquemment le trouble ou le précipité caractéristique de la présence de l'acide citrique dans les vins examinés. En opérant ainsi, on évite toute cause d'erreur, et l'on facilite les comparaisons diaphanométriques.

Je crois devoir ajouter, à l'article qu'on vient de lire, la description des procédés Mœlinsger-Krug, Schindler et Spindler, de façon que le lecteur ait sous les yeux tous les documents nécessaires pour pouvoir vérifier, s'il le désire, les conclusions de ce travail.

Réaction de Mœlinsger-Krug. — 50 cc. de vin sont évaporés au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu est additionné, en agitant continuellement, d'abord goutte à goutte, puis par minces filets, d'alcool à 95° jusqu'à ce que, par une addition nouvelle, il ne se produise plus aucun trouble, résultat qu'on obtient après addition de 70 à 80 cc. d'alcool. La solution alcoolique filtrée est évaporée. Le résidu, repris avec un peu d'eau, est étendu dans une éprouvette d'une quantité d'eau suffisante pour que le volume final soit égal à 10 cc. $\times (A : 0\text{gr}.28) = 35,7 \times A$ cc. (A représentant l'acidité non volatile ou fixe du vin, exprimée en acide tartrique et contenue dans 100 cc. de vin).

A 5 cc. de la solution ainsi obtenue, on ajoute 0cc.5 d'acide acétique cristallisable, puis, goutte à goutte, une solution saturée d'acétate neutre de plomb. Dans le cas de présence de l'acide citrique, il se produit un précipité qui se dissout par la chaleur et reparait par refroidissement. S'il n'y a pas d'acide citrique, il ne se produit aucun précipité ou il se produit seulement un léger trouble ne disparaissant pas par la chaleur et retenu par le papier non collé quand on filtre bouillant. Avant la précipitation par l'alcool, il faut, soit avant, soit après l'évaporation du vin, transformer l'acide tartrique libre en tartre par addition d'un volume calculé de potasse normale.

Réaction de Schindler. — 50 cc. de vin sont faiblement alcalini-

(1) *Comptes rendus de la Société de biologie*, février 1902.

sés par l'ammoniaque, puis additionnés de 3 cc. d'alcool et de quelques cc. d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de baryum. Après environ 12 à 18 heures de repos, le précipité obtenu est filtré et, sans laver, reçu dans le becherglass qu'on utilise. Le filtre est crevé, et son contenu est mis en suspension dans 15 cc. d'eau au plus. La suspension ainsi obtenue est portée à l'ébullition et additionnée de SO^4H^2 au dixième, versé goutte à goutte jusqu'à décomposition du précipité. Enfin, on filtre le sulfate de baryte formé. Le filtratum limpide obtenu est additionné de 1cc.5 de sous-acétate de plomb et de 1cc.5 d'une solution saturée à froid d'acétate neutre de plomb ; on chauffe, et l'on filtre chaud. Un trouble laiteux du filtratum, obtenu par refroidissement, indique la présence de l'acide citrique. Un précipité apparaissant plus tard indique du tartrate de plomb ; on chauffe alors encore une fois ; on filtre chaud, et l'on examine l'aspect du filtratum après refroidissement.

Réaction de Spindler. — A 10 cc. de la solution d'acide citrique à essayer on ajoute 2 cc. de solution de sulfate mercurique de Denigès, et, après avoir porté à l'ébullition, on ajoute 2 cc. d'une solution à 5 p. 100 de dichromate de chaux ou de potasse. Sans chauffer davantage, on laisse reposer. Lorsqu'on a affaire à de l'acide citrique, il se forme bientôt un trouble ou un précipité.

Cette réaction, qui, du reste, n'est pas directement applicable au vin, est infiniment moins sensible que celle qu'elle a la prétention de modifier. On s'en convaincra aisément en traitant une solution aqueuse d'acide citrique à 0gr.50 par litre par les deux procédés. Alors qu'avec le permanganate de potassium on obtient immédiatement un trouble, puis un précipité abondant, avec le dichromate la liqueur reste longtemps limpide et ne louchit faiblement qu'à la longue.

D'ailleurs, dans mes premiers essais sur la recherche de l'acide citrique par le sulfate mercurique, après sa transformation en acide acétone-dicarbonique, j'avais essayé divers oxydants, parmi lesquels les acides chromiques et leurs sels. Je les avais rejetés pour m'en tenir aux oxydants permanganiques, beaucoup plus sûrs et plus actifs que les autres dans le cas examiné.

La modification de Spindler constitue donc un progrès à rebours.

Analyse d'une pâte de cacao du Cuzco (Pérou),

Par M. EMM. POZZI-ESCOT.

Je crois intéressant de faire connaître le résultat d'une analyse d'une pâte de cacao du Cuzco, d'origine et de pureté certaines.

Le cacao ne croît, dans la sierra du Pérou, à la latitude du Cuzco, bien au dessous de la limite ordinaire de la zone de culture, qu'en raison des conditions climatériques exceptionnelles que présente certaines vallées de cette zone des Andes. Le cacao du Cuzco jouit d'une grande réputation en raison de ses qualités spéciales et de la finesse de son arôme. Il est du reste consommé en presque totalité dans le pays.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Humidité à 100°	0,032 p.100
Matières grasses extraites à l'éther	48,03 —
Cendres	4,10 —
Extrait aqueux du tourteau	11,61 —
Hydrates de carbone insolubles	13,78 —
Cellulose et autres de l'insoluble	22,38 —

Analyse des cendres.

Cendres totales	4,10 p.100
Alcalinité en K ² O	0,49 —
Cendres solubles à l'eau	1,58 —
CaO	0,170 —
Fe ² O ³ + Al ² O ³	0,064 —
P ² O ⁵	1,455 —
SiO ²	0,352 —

Caractères de la matière grasse.

Point de fusion	37°3
Point de fusion des acides gras	47°5
Indice de Crismer	50
Indice de saponification	196,4
Azote total du cacao	2,33 p.100

Je crois très intéressant de signaler la haute teneur en acide phosphorique des cendres ; je crois qu'une partie de cet acide existe dans le cacao sous forme de lécithine, car la saponification du beurre de cacao donne toujours une petite quantité d'acide phosphorique.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé de dosage de l'acide lactique. — M BELLET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1913). — L'acide lactique se trouve fréquemment dans les liquides et les sécrétions de l'organisme, et l'on ne peut en suivre pas à pas la formation faute d'une méthode pratique de dosage.

Ce dosage présente trois difficultés ; 1^o la précipitation rapide et absolue des matières albuminoïdes ; 2^o l'extraction rapide et complète de l'acide lactique par l'éther ; 3^o le dosage proprement dit.

Précipitation des matières albuminoïdes. — Après avoir chassé d'un milieu organique les acides volatils et précipité l'albumine par une ébullition prolongée, la plupart des auteurs prescrivent de traiter le filtratum par l'acide phosphotungstique, afin d'éliminer les matières albuminoïdes restantes. Cette dernière opération est longue, puisqu'elle demande deux jours, et délicate, puisqu'un excès d'acide phosphotungstique peut redissoudre les acides diamminés.

Il est préférable de recourir au réactif de MM. Patein et Dufau ; il n'y a pas à craindre que l'acide nitrique que contient ce réactif oxyde l'acide lactique, attendu que cet acide, en solution étendue et à l'ébullition, même en présence de SO_4H^2 , est sans action sur l'acide lactique. Avec le réactif de MM. Patein et Dufau, on obtient en quelques heures la précipitation absolue des matières albuminoïdes.

Extraction par l'éther. — Il est très difficile d'enlever l'acide lactique d'une solution aqueuse à l'aide de l'éther. M. Bellet concentre au bain-marie en consistance sirupeuse le liquide obtenu après le traitement par le réactif de MM. Patein et Dufau, liquide qui, après neutralisation, renferme l'acide lactique à l'état de lactate de soude ; il ajoute 1 à 2 cc. de SO_4H^2 au cinquième pour mettre l'acide lactique en liberté ; il mélange avec un peu de sulfate de soude anhydre et du sable de Fontainebleau préalablement lavé et desséché ; il a songé alors à épuiser à l'aide de l'appareil Soxhlet le mélange ainsi préparé ; mais après 3 heures de lixiviation, il n'a obtenu que 90 p. 100 de l'acide lactique se trouvant dans le mélange et dont le poids était connu. Il a suppléé à l'insuffisance de la lixiviation par siphonage, en perçant tout simplement le fond d'un tube de Soxhlet et en munissant le tube d'écoulement d'un robinet pour régler l'écoulement de l'éther à volonté. L'éther retombe ainsi goutte à goutte ; l'ébranlement produit dans la masse sablonneuse contenant l'acide lactique, par la chute de chaque goutte, favorise la lixiviation au point

que, en moins de 3 heures, on peut obtenir 99 et même 100 p.100 de l'acide lactique contenu dans le mélange.

Dosage de l'acide lactique. — Le liquide éthéré ainsi obtenu est soumis à l'évaporation, et le résidu est repris par l'eau ; on a ainsi une solution dans laquelle il s'agit de doser l'acide lactique. A ce sujet, il ne faut pas oublier que l'éther a pu dissoudre, outre l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide β -oxybutyrique, l'acide oxalique, etc.

Pour doser l'acide lactique, il n'y a pas à songer à recourir à la méthode qui consiste à le transformer en lactate de zinc, à cause de la présence possible de l'acide β -oxybutyrique.

Divers procédés ont été proposés, basés sur l'oxydation de la molécule lactique, qu'on transforme soit à l'état d'acide pyruvique, soit à l'état d'acide oxalique, soit à l'état d'aldéhyde éthylique, cette dernière étant dosée à l'état de combinaison bisulfite que ou par sa transformation en iodoforme.

Jérusalem, de Vienne, le premier, a compris que, pour doser l'acide lactique à l'état d'aldéhyde, il était indispensable de soustraire cette dernière au contact du milieu oxydant pour éviter une oxydation plus complète. Il a imaginé un appareil qui permet de recevoir l'aldéhyde dans une solution iodo-iodurée titrée ; il se forme de l'iodoforme, et l'iode non combiné est dosé à l'aide de l'hyposulfite de soude N/10.

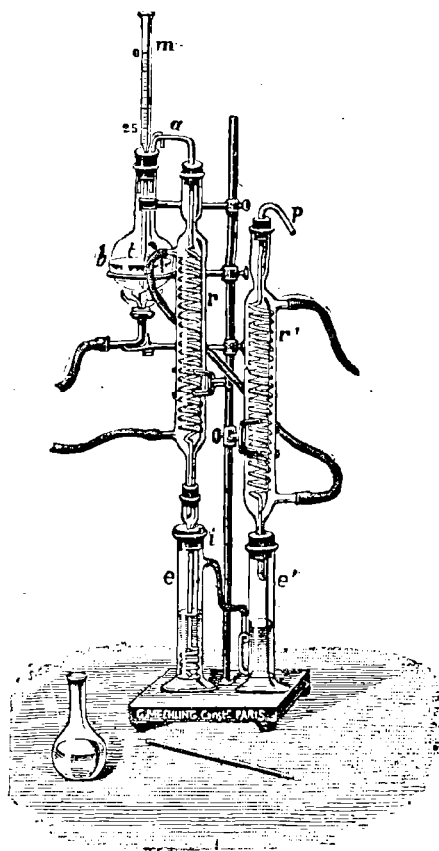
Cette méthode n'est pas exacte en présence de l'acide β -oxybutyrique, qui, sous l'influence d'un oxydant, donne de l'acétone, susceptible de donner, elle aussi, de l'iodoforme.

M. Bellet dose également l'acide lactique à l'état d'aldéhyde éthylique, mais il utilise la propriété qu'elle possède de réduire les solutions argentiques ammoniac-sodiques.

La solution d'acide lactique peut, comme il a été dit plus haut, renfermer de l'acide β -oxybutyrique, de l'acide oxalique et de l'acide succinique. Sous l'influence du permanganate de potasse en solution à 15 p.1000 et en présence de l'acide sulfurique, l'acide β -oxybutyrique est transformé en acétone, et l'acide oxalique en acide carbonique ; quant à l'acide succinique, il n'est pas attaqué, et l'acide lactique est seul à former de l'aldéhyde éthylique : 2 molécules d'argent = une molécule d'acide lactique. En prenant une liqueur argentique dont le titre a été préalablement déterminé par le procédé Charpentier-Volhard, la différence, après réduction par l'aldéhyde, donne le poids de l'argent réduit et, par cela même, celui de l'acide lactique. On peut ainsi doser 1 centigr. d'acide lactique dans 200 cc. d'une solution complexe. L'opération consiste à faire barbotter l'aldéhyde dans une liqueur argentique de titre connu et à éviter une oxydation plus profonde de sa molécule par le permanganate de potasse.

Pour éviter ce dernier inconvénient, M. Bellet a fait construire un appareil disposé de manière à enlever rapidement cette aldé-

hyde du milieu oxydant pour l'amener dans la liqueur argentique. Cet appareil se compose d'un ballon *b* de 500 cc., qui reçoit le liquide à analyser ; ce ballon est bouché par un bouchon percé



de trois trous, pour laisser passer un tube à prise d'air *t*, une burette *m* contenant une solution de permanganate de potasse à 15 p.1000 et un tube abducteur *a*, qui communique avec le réfrigérant *r*, au bas duquel se trouve l'éprouvette *e*, qui renferme *n*cc. de liqueur argentique et qui communique avec une deuxième éprouvette *e'*, contenant également *n*cc. de liqueur argentique, destinée à retenir l'aldéhyde qui aurait échappé en *e* et en même temps pour servir de témoin ; l'éprouvette *e'* se trouve reliée à un deuxième réfrigérant *r'* pour condenser les dernières traces d'aldéhyde qui n'auraient pas été retenues en *e'*. Ce réfrigérant *r'* est relié à une trompe *p*, dont on règle l'aspiration de façon à pouvoir compter les bulles d'air dans *b*, *e* et *e'*.

Lorsque le liquide du ballon *b*, qui doit être toujours ramené avec de l'eau distillée au volume de 200 cc. et fortement acidifié par SO_4H^2 , est en ébullition, on laisse couler *goutte à goutte* la solution permanganique, de façon qu'une goutte ne tombe que *lorsque la coloration rose a disparu*, et cela, jusqu'à obtention de la teinte persistante ; on ferme alors le robinet de la burette ; on laisse l'ébullition et l'aspiration se faire pendant 2 ou 3 minutes ; on ferme la trompe ; on lave avec un peu d'eau distillée le réfrigérant *r'*, après avoir ouvert la prise d'air *i* ; on lave également le réfrigérant *r* ; on laisse les eaux de lavage en contact pendant 30 minutes environ dans les éprouvettes *e* et *e'* avant de les verser directement sur un filtre constitué par deux ou trois couches

alternées de coton de verre et d'amiante ; on lave et on filtre à la trompe.

Dans le filtratum, on dose l'argent non réduit par la méthode Charpentier-Volhard. La différence indique l'argent correspondant à une quantité équimoléculaire d'acide lactique.

Pour la liqueur argentique, M. Bellet s'est arrêté à la formule suivante : nitrate d'argent, 15 gr. ; ammoniaque, 150 gr. ; lessive de soude, 100 cc. ; eau distillée, q. s. pour compléter 500 cc.

M. Bellet a fait de nombreux essais qui ont démontré l'exactitude de sa méthode de dosage.

Nouvelle technique pour la réduction des sels ferriques et leur titrage par le permanganate de potasse. — M. LECLÈRE (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie dans sa séance du 7 mai 1913). — La solution ferrique à réduire est placée dans une fiole d'Erlenmeyer avec un peu de zinc pur en grenaille et un fragment de fil de platine ; on acidifie avec SO^4H^2 , à raison de 1 à 2 cc. pour 100 cc. de solution ; on ajoute de 2 à 3 gr. de sulfate d'ammoniaque, et, après avoir recouvert d'un petit entonnoir l'orifice de la fiole, dans le but de condenser la vapeur, on porte à une ébullition modérée ou l'on chauffe au bain-marie ; la réduction est effectuée au bout d'une heure ; on s'assure qu'elle est complète en prélevant 4 à 5 gouttes de solution, qu'on mélange dans un verre de montre avec 4 à 5 gouttes d'une solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium au dixième ; on ne doit pas percevoir de coloration en plaçant le verre de montre sur un fond blanc.

Le sulfate d'ammoniaque ajouté à la solution est destiné à former un sulfate ferreux ammoniacal, qui est très stable en milieu sulfurique.

La solution de sel ferreux ainsi obtenue est filtrée sur du coton de verre, dans le but de séparer les petites parcelles de zinc ; on lave la fiole ; on jette les liquides de lavage sur le coton de verre, qu'ils débarrassent de la liqueur à titrer qui l'imprégnait. On procède alors au titrage des liquides réunis à l'aide d'une solution de permanganate de potassium N/10 ou N/50, suivant le cas.

Avec l'addition du sulfate d'ammoniaque, on peut filtrer plusieurs fois la liqueur à titrer sans avoir à redouter la peroxydation du sel ferreux.

Cette méthode est particulièrement avantageuse pour doser le fer dans les cendres. Pour le sang, on fait l'incinération en présence de quelques gouttes de SO^4H^2 , qui, en boursoufflant la masse, permet l'obtention d'un charbon se calcinant sans décréper. L'incinération terminée, on affaisse la cendre à l'aide de quelques gouttes d'eau, qu'on évapore au bain-marie ; sur le résidu

adhérent à la paroi de la capsule, on place des cristaux de bisulfate de potassium (5 à 10 gr.), et l'on chauffe progressivement jusqu'à fusion tranquille, qu'on maintient jusqu'à ce que l'oxyde de fer ait bien disparu ; au besoin, on laisse refroidir, et l'on ajoute une deuxième fois un peu de bisulfate de potassium.

Il ne reste plus qu'à reprendre par l'eau, à filtrer, s'il y a des sulfates précipités en quantité suffisante pour gêner (ce qui sera rare), et à continuer les opérations comme il a été dit plus haut.

Dosage des alcaloïdes du quinquina. — MM. PLOYART et VALLÉE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} février 1913). — La méthode du Codex pour le dosage des alcaloïdes du quinquina donne de bons résultats lorsqu'elle est appliquée avec soin, mais elle présente des difficultés et nécessite l'emploi de réactifs coûteux ; aussi MM. Ployart et Vallée ont-ils cherché à la remplacer par un procédé rapide, facile et exact. Ils ont étudié comparativement la méthode du Codex français, celle de la Pharmacopée belge, celle de M. Yvon et une méthode mixte qu'ils ont imaginée et qui utilise à la fois la méthode belge et celle de M. Yvon.

La méthode de la Pharmacopée belge consiste à épuiser la poudre de quinquina par le chloroforme en présence de l'ammoniaque ; on distille le chloroforme ; on reprend le résidu desséché par le chloroforme, puis par l'éther ; on traite les liqueurs éthéro-chloroformiques par l'acide chlorhydrique N/10, et l'on titre l'excès d'acide par la soude N/10 en présence de l'hématoxyline comme indicateur.

M. Yvon précipite les alcaloïdes par l'acide silico-tungstique.

En comparant ces deux méthodes entre elles et avec celle du Codex français, MM. Ployart et Vallée ont obtenu les résultats suivants sur une même poudre de quinquina.

Méthode du Codex français.	9,178	d'alcaloïdes totaux p. 100		
— belge.	8,312	—	—	—
— Yvon.	5,398	—	—	—

Le procédé du Codex français donne des résultats trop forts, parce que les alcaloïdes sont souillés d'impuretés. Le procédé belge donne de bons résultats au point de vue de l'extraction des alcaloïdes, mais le dosage volumétrique à l'hématoxyline est assez délicat.

Le procédé de M. Yvon, qui est commode et rapide, laisse à désirer au point de vue de l'extraction des alcaloïdes ; MM. Ployart et Vallée ont eu l'idée de combiner le mode d'extraction de la Pharmacopée belge avec le mode de précipitation de M. Yvon, et ils ont constaté que cette méthode mixte donne d'excellents résultats.

Mode opératoire. — Le mode opératoire qu'ils ont établi consiste à prendre 7 gr. de poudre de quinquina desséchée à 100° et passée au tamis n° 45 ; on introduit cette poudre dans un ballon de 200 cc. avec 140 gr. de chloroforme et 10 cc. d'ammoniaque diluée ; après un contact de 3 heures et de fréquentes agitations du ballon, on ajoute 3 gr. de gomme adragante pulvérisée et 20 gr. d'eau distillée ; on agite encore ; après un repos d'un quart d'heure, on filtre sur un filtre sec et couvert, et l'on recueille 100 cc. de liqueur chloroformique, qui correspondent à 5 gr. de quinquina ; on distille le chloroforme, et l'on dissout le résidu dans 5 cc. d'alcool à 95° ; la solution alcoolique ainsi obtenue est introduite dans une boule à décantation contenant 15 cc. d'HCl 1/250 ; on lave d'abord la capsule avec 5 cc. d'alcool, puis avec 25 cc d'éther ; on ajoute ces liquides de lavage dans la boule ; on agite et on laisse reposer ; après séparation des liquides, la solution acide est décantée sur un filtre sans plis et mouillé ; on lave le filtre avec 10 cc. d'eau distillée et l'on procède à un deuxième traitement du chloroforme par 15 cc. d'HCl 1/250 ; on termine par deux lavages à l'aide de 10 cc. d'eau ; les liqueurs acides, recueillies dans un vase de Bohême, sont portées au bain-marie bouillant, afin de chasser toute trace d'éther ; après refroidissement, on les transvase dans un flacon jaugé de 100 cc., et l'on complète 100 cc. avec les eaux de lavage du vase de Bohême ; on prend 20 cc. de la solution ainsi obtenue, et l'on précipite les alcaloïdes par l'acide silico-tungstique ; il ne reste plus qu'à sécher et peser le précipité.

Voici les résultats obtenus par MM. Poyart et Vallée en dosant les alcaloïdes dans quatre échantillons de poudre de quinquina par le procédé du Codex français, par le procédé belge, par le procédé Yvon et par le procédé mixte ci-dessus décrit ; pour chaque échantillon, les analyses ont été faites en double :

	Procédé du Codex	Procédé belge	Procédé Yvon	Procédé mixte
1	9,178	8,312	5,398	8,419
	9,438	8,250	5,372	8,400
2	8,872	8,343	5,656	8,454
	8,826	8,250	5,621	8,438
3	9,524	8,652	5,772	8,949
	9,468	8,652	5,761	8,943
4	9,134	8,312	5,448	8,447
	9,076	8,299	5,421	8,421

Pour le dosage des alcaloïdes dans les diverses préparations pharmaceutiques à base de quinquina, MM. Poyart et Vallée utilisent le procédé Yvon, auquel ils font subir une modification consistant à employer comme liqueur d'extraction l'éther alcoolisé au lieu de l'éther seul, et à faire deux épauvements au lieu d'un seul.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates.

— M. FRANK STURDY SINNATT (*The Analyst*, 1913, p. 136). — Parmi les procédés employés pour le dosage de CO_2 dans les carbonates, on peut citer les suivants :

Celui qui utilise l'appareil de Schrödters ou ses modifications peut donner des résultats approchés de 0,3 à 1 p.100 lorsque le poids de substance employée est de 1 gr. environ et que cette substance est riche en CO_2 .

Avec l'appareil de Scheibler, décrit par Collins (1) dans lequel on mesure CO_2 dégagé par l'intermédiaire d'un acide, il peut se produire, surtout lorsqu'il s'agit de mesurer de petits volumes de CO_2 , des erreurs assez importantes dues à l'influence de la température et aussi à ce qu'il est impossible de déterminer le gaz qui reste dissous dans les produits de la réaction. L'erreur à laquelle on est exposé avec ce procédé est d'environ 1 p.100; mais il a l'avantage d'être très rapide.

Hall et Russel (2) ont observé que la détermination de petites quantités de carbonates dans certaines substances, dans le sol par exemple, est obtenue avec beaucoup de difficultés, et ils ont établi que, lorsque celui-ci contient seulement 0,5 p. 100 de CaCO_3 , la totalité de CO_2 produit lorsque l'acide est ajouté reste dissous dans celui-ci. Ces auteurs décrivent un procédé où le gaz carbonique mis en liberté par l'action de SO_4H^2 sur les carbonates peut être mesuré avec exactitude.

La méthode qui est employée généralement pour une détermination exacte de CO_2 consiste à décomposer le carbonate par un acide, puis, après purification du gaz mis en liberté, à aspirer celui-ci au travers de tubes à boules remplis de potasse. Ce procédé est inexact lorsque la quantité de CO_2 obtenue est très faible, à moins qu'on ne prenne la précaution de contrebalancer le tube à boules rempli de potasse avec un autre tube semblable, mais vide. Même avec cette précaution, il peut encore y avoir des variations dans le poids du tube à potasse.

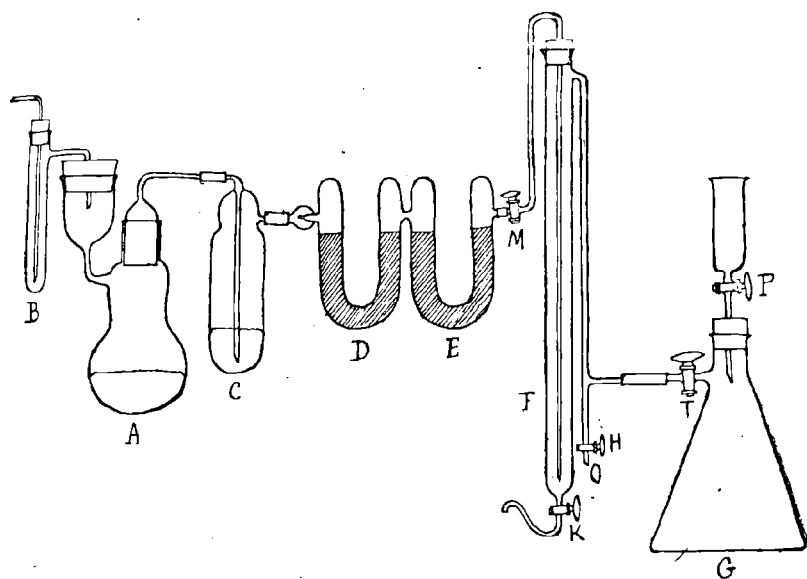
Les méthodes dans lesquelles on emploie une solution d'hydrate de baryte, placée dans des flacons laveurs, sont exactes sous certaines conditions, mais les raisons suivantes empêchent que ces méthodes soient généralement adoptées : 1° la faible solubilité de l'hydrate de baryte dans l'eau nécessite l'emploi d'un grand volume de solution et conséquemment un récipient très

(1) *Journ. Soc. of chem. Industry*, 1906, page 518.

(2) *Journ. Soc. of chem. Industry*, 1902, page 83.

encombrant ; 2^o d'autre part, comme CO^2 n'est pas absorbé très rapidement par la solution barytique, on est obligé de faire passer le gaz très lentement au travers de celle-ci ; 3^o enfin il est difficile d'éviter le contact avec l'air et avec la respiration de l'opérateur pendant les manipulations ; 4^o enfin il est difficile de titrer exactement la solution de baryte dans les flacons laveurs lorsque l'absorption est complète.

L'auteur a imaginé un appareil au moyen duquel le courant de gaz évacué d'un récipient peut être exactement et aisément contrôlé. Cet appareil peut être appliqué au dosage de CO^2 dans les carbonates.



La figure ci-dessus montre l'ensemble de celui-ci. A est la fiole de décomposition, imaginée par Lunge et Marchlewski ; B est un flacon laveur contenant une solution de potasse caustique ; C est un autre flacon contenant SO^2H^2 concentré ; D est un tube à chlorure de calcium ; E est rempli de couches de coton de verre, alternant avec des couches de sulfate d'argent pur destiné à absorber HCl gazeux ; F est l'appareil spécial imaginé par l'auteur ; la fiole G est une fiole d'un emploi courant pour la filtration ; la capacité de celle-ci est de 2 litres $\frac{1}{2}$; dans quelques cas cependant, on peut employer une fiole de 1 litre.

On opère de la manière suivante : la fiole et tout l'appareil sont remplis avec de l'air débarrassé de CO^2 ; les robinets K, M et P sont fermés ; H et T sont ouverts ; O est relié à une trompe à eau et l'on fait le vide ; lorsque celui-ci est obtenu, on ferme le robinet H. Un réservoir contenant du mercure est placé à la par-

tie inférieure de F ; on laisse monter le mercure dans le tube jusqu'à ce que son niveau soit constant ; on ferme K. La colonne de mercure ainsi constituée sert de manomètre et indique le degré du vide dans la fiole.

Une quantité pesée du carbonate à essayer est introduite dans la fiole A, et un excès de d'HCl est placé dans l'entonnoir ; on remet en place les flacons laveurs B et C. Le robinet M est ouvert, et on laisse s'écouler lentement le mercure du tube entonnoir dans le réservoir par le robinet K ; au même moment, on introduit HCl sur le carbonate. Lorsque la totalité de l'acide est écoulée, la communication entre l'entonnoir et la fiole A doit rester ouverte.

L'acide carbonique dégagé est aspiré dans la fiole avec de l'air qui traverse le flacon laveur B. CO² restant en solution dans le liquide d'attaque en A est expulsé en chauffant d'abord légèrement la fiole, puis en portant celle-ci pendant quelques instants à l'ébullition. L'air est introduit au travers de l'appareil jusqu'à ce que la pression tombe à environ 700 millim. lorsque le robinet T est fermé et que la fiole se trouve ainsi isolée du dispositif F. Un volume mesuré de solution titrée d'hydrate de baryte est placé dans l'entonnoir surmontant la fiole, et on laisse s'écouler la solution en lavant ensuite l'entonnoir avec de l'eau ; on fait arriver de l'air débarrassé de CO² dans la fiole, jusqu'à ce que son contenu soit à la pression atmosphérique. Le dosage est ensuite complété par le procédé de Pettenkofer. Le temps exigé pour un dosage est d'environ une heure. Les tableaux suivants relatent les essais faits sur diverses substances carbonatées.

CALCITE.

Poids de calcite	Solution de baryte hydratée	HCl employé pour le titrage	HCl équivalent à CO ²	CO ² trouvé	CO ² calculé
gr.	cc.	cc.	cc.	gr.	gr.
0,4310	50,0	31,7	32,1	0,0376	0,0375
0,1710	50,0	21,8	42,0	0,0754	0,0751
0,0826	50,0	43,5	20,3	0,0364	0,0363
0,3490	100,0	42,6	85,0	1,1526	0,1534
0,0785	50,0	44,8	19,0	0,0341	0,0345

La solution de HCl était approximativement N/10 ; 1 cc. = 0gr.001796 de CO².

50cc. de solution d'hydrate de baryte = 63cc.8 de HCl N/10.

CARBONATE DE BARYTE DE KAHLBAUM.

Poids de carbonate de baryte	Solution de baryte hydratée	HCl employé pour le titrage	HCl équivalent à CO ²	CO ² trouvé	CO ² calculé
gr.	cc.	cc.	cc.	gr.	gr.
0,2508	50,0	20,6	32,3	0,0559	0,0558
0,3102	50,0	13,3	39,6	0,0685	0,0691
0,3258	50,0	11,2	41,7	0,0722	0,0726
0,0623	50,0	44,8	8,1	0,0140	0,0138

1 cc. de solution de HCl était égale à 0,001732 de CO².

50 cc. de solution de baryte caustique = 52 cc. 9 d'HCl N/10.

On peut obtenir, avec cet appareil, une exactitude encore plus grande par l'emploi de solutions plus diluées d'HCl et de baryte caustique ; l'appareil en question peut servir aussi à doser CO² dans la bière, les liquides gazeux, etc., ou bien encore dans les ciments, les argiles, les sols, les savons, etc., etc.

H. C.

Dosage de l'arsenic dans les pyrites. — MM. E. SCHÜR-MANN et W. BÖTTCHER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 274, d'après *Chem. Zeit.*, 1913, p. 49). — D'après l'auteur, la méthode de Nahnsen, même avec les perfectionnements de Hattensaur, est encore trop longue. Il recommande l'attaque de la pyrite finement pulvérisée par SO²H² avec addition d'acide chromique. L'acide arsénique formé est réduit par un courant de SO² ou mieux par le chlorure cuivreux ; après addition d'HCl et de bromure de potassium, on distille l'arsenic, qu'on précipite par l'hydrogène sulfuré. Pour des analyses très précises, on conseille de transformer le sulfure d'arsenic en arséniate d'argent et de le peser sous cet état ou de le titrer.

E. S.

Dosage direct de l'azote élémentaire au moyen du carbure de calcium industriel. — M. B. NATUS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 265). — Le dosage de l'azote élémentaire, tel qu'on le pratique habituellement, résulte de la lecture d'un volume de gaz qui doit être de l'azote pur si la combustion et les absorptions qui précèdent ont été convenablement exécutées. Il est évident que cette manière d'opérer ressemble singulièrement à un dosage par différence, car les moyens de s'assurer de la pureté du gaz mesuré manquent à peu près totalement ; il peut contenir des résidus de combinaisons carburées

difficilement combustibles et même des gaz rares. Divers auteurs ont proposé de fixer cet azote gazeux pour le doser sous forme de combinaison ; on a utilisé, pour cela, la possibilité de former avec le magnésium, le lithium et le calcium, des azotures dont l'azote est ensuite dosé sous forme d' AzH^3 . Ce mode opératoire n'est ni commode, ni parfait.

L'auteur a étudié la possibilité de combiner le gaz azote à l'état de cyanamide en l'absorbant par le carbure de calcium ; pour faciliter la combinaison, on utilise l'action favorisante qu'exercent certains chlorures, en particulier $CaCl^2$. La réaction $CaC^2 + Az^2 \rightleftharpoons CaCAz^2 + C$ est quantitative dans le sens de la combinaison (gauche à droite) jusqu'à environ 1.150^0 ; au-dessus de cette température, il y a inversion de la réaction.

Avec addition de chlorure de calcium, la combinaison s'effectue avec une rapidité et une perfection suffisante à 800^0 . Il faut, dans tous les cas, éviter absolument une température égale ou supérieure à 1.000^0 , car la cyanamide calcique est alors sensiblement volatile et susceptible de sublimation dans les parties froides de l'appareil.

Le carbure de calcium industriel contient déjà des combinaisons azotées ; il faut donc fixer sa teneur en azote, pour en tenir compte par la suite. Le dosage est effectué sur le carbure initial et sur le carbure cyanamidé, en ayant recours au procédé Kjeldahl modifié par Wilfarth : attaque par SO^2H^2 concentré, renforcé par de l'acide fumant et avec une goutte de mercure ; elle est complète en une heure. Les résultats obtenus par ce mode d'attaque sont plus exacts que ceux fournis par le procédé Kjeldahl simple. La distillation de l'ammoniaque formée est effectuée comme d'habitude.

L'appareil dans lequel on réalise la combinaison de l'azote est constitué par un tube de porcelaine ayant 30 centim. de longueur, 1 centim. 5 de diamètre intérieur et 2 millim. d'épaisseur. Ce tube est fermé à chaque extrémité par des bouchons de caoutchouc dans lesquels passent des tubes capillaires fourchus, qui permettent de le mettre en communication avec trois burettes à gaz et une source d'hydrogène sec. Pour obtenir des résultats exacts, on opère sur le mercure ; l'humidité exerce une action nuisible en donnant lieu à la formation d'acétylène et d'ammoniaque, qui échappe au dosage.

Le mélange carburé est placé dans une nacelle en porcelaine de 5 centim. 5 de longueur, et l'on réduit les espaces morts du tube en remplissant à peu près les deux bouts libres par deux baguettes de verre de grosseur et de longueur convenables. Il ne faut pas réduire la longueur du tube de porcelaine pour éviter l'échauffement nuisible des bouchons. Le tube est entouré d'un manchon d'amiante, qui porte une ouverture assez grande pour

l'accès de la flamme du brûleur (Téchu) et d'autres trous plus petits pour l'évacuation des gaz de la combustion.

Le mélange carburé est constitué par du carbure de calcium industriel additionné de 10 p.100 de chlorure de calcium finement pulvérisé ; on peut, avec ce produit, absorber 14 à 15 cc. d'azote par minute. Pour éliminer ces impuretés goudronneuses azotées et l'acétylène, on en calcine une portion dans un tube dans une atmosphère d'hydrogène sec. La teneur en azote est déterminée pour chaque mélange, car elle n'est pas constante ; elle ne varie plus pour une même préparation conservée dans un flacon bien bouché.

On emploie 1 à 2 gr. de carbure de calcium pour un volume d'azote pouvant atteindre 75 cc.

Cet azote est mélangé d'un volume égal d'hydrogène sec ; on fait passer le gaz lentement sur le carbure porté à la température convenable en le déplaçant d'une burette à l'autre correspondant à chaque extrémité du tube ; deux à trois passages suffisent.

Après refroidissement, on retire la nacelle, qui n'adhère pas au tube si l'on n'a pas trop chauffé (1), et on l'introduit dans un ballon de 500 cc. en verre F. Z. ; on verse avec une pipette 25 cc. du mélange d'acides, de façon à arroser les parois et à faire flotter la nacelle sur l'acide ; on agite pour couvrir le carbure cyanamidé en une seule fois. La réaction est très vive en raison de la présence de CaCl_2 et de CaO . Il n'y a de pertes à craindre que si le mélange a pu prendre de l'humidité avant d'être attaqué par l'acide sulfurique. Lorsque la vivacité de la réaction s'est apaisée, on ajoute une goutte de mercure, et l'on chauffe à une légère ébullition pendant une heure. Le produit de cette attaque est traité ensuite comme de coutume pour doser l'ammoniaque.

L'auteur a fait des essais avec de l'azote pur préparé spécialement ; en opérant avec des gaz humides, on a des pertes allant jusqu'à 3,6 p.100 de la quantité employée, en moyenne 1,9.

Avec des gaz secs, la perte maxima n'atteint plus que 1,4 p.100, et elle est en moyenne de 0,75.

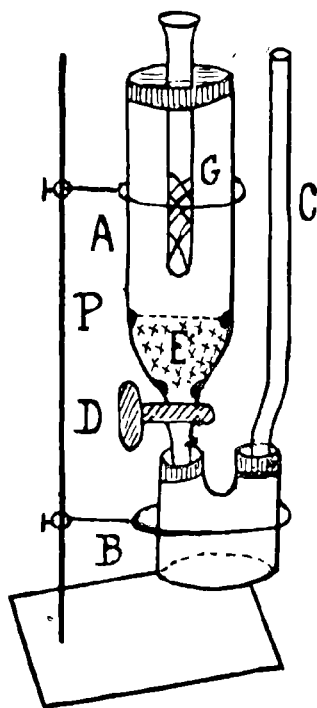
Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus en fixant l'azote à l'état d'azoture par le magnésium comme dans le procédé Lidoff, qui donne des pertes variant de 2,5 à 4,7 p.100.

Enfin, à propos du dosage de l'azote dans les produits carburés et cyanamidés, l'auteur a montré la supériorité du procédé d'attaque de Wilfarth sur ceux de Kjeldahl et Jodlbauer.

E. S.

(1) Pour régler la température du tube, on peut se guider par des essais préliminaires dans lesquels on a placé, à côté de la nacelle à carbure, une deuxième petite nacelle contenant un métal dont la fusion est un renseignement.

Appareil pour déterminer les solubilités. — M. W. R. FORBES (*Chemical News*, 1912, p. 300). — L'auteur a modifié



l'appareil de Goldschmidt, comme le montre la figure ci-contre, en augmentant la surface du filtre, en éliminant les joints en caoutchouc et en simplifiant l'agitateur G. L'eau et le sel sont introduits en A, et le robinet D est fermé. Lorsque la solution est saturée, D est ouvert, et le liquide est recueilli dans le récipient taré B en aspirant par C; on détache C et A du récipient B, auquel ils sont réunis par un rodage; on évapore l'eau, et, après dessiccation, on pèse B. On peut, si cela est utile, placer l'appareil dans un bain d'eau maintenu à une température déterminée. H. C.

Dosage du manganèse dans les terres. — J. STRITAR (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 337). — La méthode est

basée sur la transformation des sels de manganèse en acide permanganique par le peroxyde de bismuth ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) en solution fortement nitrique; les impuretés qui accompagnent le manganèse sont aussi complètement oxydées. Le mode opératoire décrit ci-après s'applique aux terres moyennement calcaires (jusque 10 p. 100 de CaO et 3 p. 100 de MgO).

Réactifs spéciaux : 1. Peroxyde de bismuth. — Le produit marchand contient 1,2 à 1,6 p. 100 d'oxygène actif; on peut, en suivant les prescriptions de Schröder (1), en préparer qui contient la quantité théorique soit 3,3 p. 100. Il doit être absolument exempt de chlore et de manganèse et réduit en poudre fine au moment de l'emploi. La détermination du titre se fait à l'aide d'un excès d'une solution du peroxyde d'hydrogène de titre connu, à froid, en présence de beaucoup d'acide nitrique jusqu'à dissolution complète; on retire par le permanganate de potassium.

(1) *Monatshefte f. Chemie*, 1888, p. 242.

2. *Solution N/10 de permanganate de potassium*, dont on établit le titre par l'oxalate de sodium.

3. *Solution environ N/10 de peroxyde d'hydrogène* — On dissout 4,5 à 5 gr. de peroxyde de sodium exempt de chlore dans 500 cc. d'eau froide; on ajoute 125 cc. d'acide nitrique concentré, et l'on jauge à 1 litre.

Pour le titrage, on mélange 20 cc. d' AzO^3H concentré avec 30 cc. d'eau; on refroidit, et l'on ajoute 20 cc. de permanganate et une quantité de la solution de H^2O^2 suffisante pour décolorer complètement la liqueur; on titre au permanganate jusqu'à faible coloration rose. Dans ce qui suit, on désignera, comme titre de la solution de H^2O^2 , le nombre de c. cubes de la solution de permanganate correspondant à 1 cc. de la dite solution.

Mode opératoire. — 50 cc. de l'extractum chlorhydrique obtenu de la manière habituelle et correspondant à 10 gr. de terre, sont portés à l'ébullition dans une fiole de Kjeldahl de 200 cc. avec 25 cc. d' AzO^3H fumant; l'évaporation est terminée dans une capsule de porcelaine au bain-marie ou au bain de sable et poussée jusqu'à consistance de sirop. Le résidu est encore évaporé 3 fois avec 10 à 20 cc. d' AzO^3H concentré, puis on le passe dans une fiole de 100 cc. avec un peu d' AzO^3H dilué et de l'eau; on chauffe légèrement pour redissoudre les sels basiques. Après refroidissement, on ajoute 1 à 2 gouttes de solution de sulfocyanure, et, si c'est nécessaire, 1 ou 2 cc. de solution d'alun de fer, pour avoir une coloration rouge bien nette. On verse de la liqueur d'argent jusqu'à disparition de cette coloration, qu'on fait ensuite réapparaître en ajoutant un excès aussi faible que possible de sulfocyanure; on chauffe légèrement pour faciliter le dépôt du précipité; on refroidit; on jauge et l'on jette sur un filtre sec; 25 cc. du filtratum, débarrassé du chlore et exempt d'argent, sont additionnés de 17 cc. d' AzO^3H concentré, et l'on refroidit à 17-18°; on agite alors avec 1 gr. à 1 gr.2 de peroxyde de bismuth; au bout de 2 à 3 minutes, on filtre sur amiante dans une fiole de 250 cc., et on lave à l'eau froide jusqu'à ce que le liquide coule incolore.

L'acide permanganique formé est titré rapidement avec la liqueur de peroxyde d'hydrogène jusqu'à complète décoloration, et l'on revient à faible coloration rose avec le permanganate. En désignant par n le titre de la solution d' H^2O^2 , par t la teneur par litre en KMnO^4 de la liqueur de permanganate, par h le nombre de cc. de solution d' H^2O^2 employés, par p le nombre de cc. de liqueur de permanganate consommés, la teneur de la terre en manganèse = $0,0139 (hn - p) t$.

Pour les terres pauvres en manganèse ou pour avoir une plus grande précision, on peut concentrer 50 ou 75 cc. du filtratum à 30 cc. et oxyder avec le peroxyde de bismuth après addition de 20 cc. d' AzO^3H concentré.

Pour les terres peu calcaires (1p.100 de CaO environ), on peut remplacer l'évaporation avec AzO^3H par un traitement avec 10 cc. de SO^2H^2 à 50p.100. Après refroidissement, le résidu est versé prudemment dans une fiole de 100 cc. ; on chauffe au bain-marie pendant 1 heure en agitant, puis on jauge après refroidissement; 25 cc. du filtratum sont additionnés d' AzO^3H et traités comme plus haut.

Dans tous les cas, il faut, particulièrement avec les terres riches en humus, s'assurer qu'il reste, après l'agitation, suffisamment de peroxyde de bismuth en excès; s'il est nécessaire, on procède à un nouveau traitement en agitant encore pendant 10 minutes.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Vade-mecum du chimiste Recueil des méthodes d'analyses avec bases d'appréciations concernant les matières fertilisantes, les aliments pour le bétail, la brasserie, la sucrerie, la distillerie, les combustibles, les minerais et les denrées alimentaires, par MM. AULARD, CRISPO, EFFRONT, MAINSBRECC, MEURICE, RANWEZ, SACHS et VANDELDELDE. — Ouvrage publié sous les auspices du Syndicat des chimistes de Belgique. 2^e édition. — 1 volume de 602 pages. (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, Paris). Prix : 12 francs. — Cette deuxième édition du vade-mecum a été complètement remaniée, augmentée et mise au courant des procédés modernes d'analyse.

Deux chapitres nouveaux ont été ajoutés. L'analyse des combustibles et l'analyse des minerais, dues à M. Meurice, résument en 77 pages les meilleures méthodes d'analyse courante des combustibles, des minerais de fer, de manganèse, de chrome, de cuivre, d'étain, de plomb, des pyrites crues et grillées, des blendes, des galènes, etc. On y trouve les procédés généralement adoptés par le commerce et l'industrie.

Le chapitre traitant des matières fertilisantes et des substances alimentaires pour le bétail est complété par un résumé des lois et règlements sur le commerce des engrais et des denrées destinées à l'alimentation des animaux. L'auteur, M. Crispo, y a ajouté un tableau pour le calcul des analyses; il a également ajouté en annexe une excellente note sur la cryoscopie du lait.

Le chapitre *Brasserie*, de MM. Vandeveldel et Flamand, est traité d'une façon remarquable. On y trouve l'analyse complète des matières premières employées en brasserie, ainsi que les données et notions indispensables pour le contrôle de la fabrication de la bière.

M. Sachs, dans sa partie *Sucrerie*, expose succinctement les méthodes d'analyse appliquées dans la pratique industrielle. Il a illustré son article de quelques dessins représentant le dispositif des appareils utilisés dans l'analyse de la betterave par le procédé de la digestion aqueuse à froid (Pellet-Sachs-Ledocte), appareils qui facilitent la compréhension du texte.

MM. J. Effront et A. Aulard se sont partagé les articles relatifs aux analyses concernant la distillerie.

Les articles sur l'analyse du lait, du fromage, des huiles, du beurre et des graisses alimentaires ont été remaniés. M. Mainsbrecq y a

ajouté la recherche de la phytostérine dans les beurres ; il initie, en un complément dont la brièveté est égale à la clarté, à la méthode de Césaro pour la recherche de la graisse de coco.

L'analyse des eaux, du vin, des liqueurs, de la bière est longuement développée.

Le macis, la muscade, la vanille, la chicorée, le café, la levure pressée, la cannelle, le thé, la moutarde, le safran, font l'objet d'autant d'articles dus à M. le prof. Ranwez. Ses articles sur le poivre, le cacao et le chocolat, sur le miel, sont mis au courant des plus récentes recherches ; son étude sur le miel, qui comprend à elle seule au moins une vingtaine de pages, mérite une mention spéciale. Le temps n'est pas encore éloigné où le chimiste était tout à fait impuissant, en présence de certaines falsifications de ce produit, lorsqu'elles étaient habilement faites ; le sucre interverti présente, on le sait, une composition chimique similaire à celle du miel naturel, ce qui permet au fraudeur de remplacer ce dernier par un produit de fabrication industrielle.

On trouvera décrites et exposées avec détail, dans le travail de M. Ranwez, une série de réactions rapides, élégantes, caractéristiques, telles que les réactions de Fiehe, de Browne, de Lund, de Jägerschmid, de Ley, de Soltsien, les réactions de la catalase, de l'amylase, etc., qui mènent sûrement à la constatation de la fraude. Ces différentes réactions ont été l'objet de longues recherches de la part de M. Ranwez et ont fait suffisamment leurs preuves.

Son article sur les confitures, sirops, marmelades, gelées, n'est ni moins intéressant ni moins documenté.

De nombreux tableaux de composition moyenne terminent chaque article et facilitent l'interprétation des résultats.

En résumé, ce livre se recommande à l'attention des chimistes s'occupant des matières agricoles, de sucrerie, de distillerie, de brasserie, de métallurgie et de denrées alimentaires, tant par la clarté et la précision de son exposé que par la bonne source des articles qui ont été rédigés par des hommes fortement spécialisés dans leurs parties respectives.

Dictionnaire allemand-français et français-allemand des termes et locutions scientifiques (*Chimie, Physique, Mathématiques, Minéralogie*), par R. CORNUBERT. — 1 vol. de 252 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris VI^e), prix : 9 francs. — Les chimistes ont fréquemment besoin de consulter des ouvrages scientifiques allemands. Or, la langue allemande est une langue complexe, dont la difficulté procède non seulement de ce que son origine est complètement différente de la nôtre, mais encore de sa texture, de sa souplesse et de sa malléabilité. Pénétré de cette idée, M. Cornubert a entrepris d'établir ce nouvel ouvrage, qui s'adresse à tous ceux qui s'occupent de science, tant théorique qu'appliquée. Ce livre a été conçu dans un grand esprit pratique et sera certainement très apprécié.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décès de Jules Ogier. — C'est avec la plus profonde douleur que nous annonçons le décès de Jules Ogier, chef du laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, membre du Conseil supérieur

d'hygiène de France, président de la Société de médecine légale, chevalier de la Légion d'honneur, qui a succombé à l'âge de 60 ans, à la suite d'une longue maladie. Après avoir été préparateur de Berthelot, il se fit remarquer par ses travaux chimiques; plus tard, Brouardel, créant un Institut de médecine légale à la Préfecture de police, le choisit comme collaborateur chimiste. Dans ce poste, Ogier donna la mesure de ce dont il était capable et institua des méthodes vraiment scientifiques pour les recherches toxicologiques. Il a, au cours de sa carrière comme chef du laboratoire de toxicologie, rendu à la justice de grands services dans les expertises dont il avait été chargé concernant des causes célèbres. Manipulateur habile et consciencieux, il n'avancait rien à la légère; aussi était-il connu et apprécié à l'étranger comme en France. Ceux qui ont connu Ogier ont rendu justice à ses grandes qualités de savant et d'homme privé; il était naturellement bon et obligeant. et l'aménité de son caractère était peinte sur sa physionomie. Jusqu'au dernier moment, il fréquenta le laboratoire qu'il aimait tant, et M. le préfet de police, dans l'allocution qu'il prononça sur sa tombe, fit remarquer que ne pouvant plus descendre de voiture, il s'y faisait remettre par ses collaborateurs les documents qu'il devait signer.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

A LOUER pour cause de décès, laboratoire en cours d'installation avec bureau et chambre noire, rue Pétrille. Loyer, 1.300 francs. Bail à céder. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue de Turenne.

CHIMISTE 30 ans, six ans de fabrication dans usine importante de produits chimiques. cherche situation d'avenir, de préférence dans l'Est. — S'adresser à M. Chevalet, ingénieur, à Troyes (Aube).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Un nouveau procédé de dosage volumétrique de l'uranium,

Par V. AUGER.

On a proposé deux méthodes de dosage volumétrique de l'uranium. La première, due à Zimmermann (*Ann. Chem.*, t. CCXIII, p. 304), consiste à réduire, au moyen du zinc, la solution uranique, fortement chlorhydrique, jusqu'à ce que l'uranium soit réduit à l'état de chlorure trivalent, en donnant une coloration rouge. La liqueur obtenue est alors versée brusquement dans une solution chromique connue, en excès, et la quantité de CrO^3 non réduit est déterminée, par l'intermédiaire de KI, au moyen de l'hyposulfite : U^{\dots} devenant $\text{U}::$ et 3 atomes d'I disparu correspondant à un atome d'U. Cette méthode exige l'emploi de solutions très fortement chlorhydriques, et la réduction est gênée par la présence de sulfates ; lorsque ces sels sont en quantité notable, il faut un énorme excès d'HCl pour amener la réduction à son terme, car, en présence de SO^4H^2 , elle tend à s'arrêter à un mélange à peu près équimoléculaire d' U^{\dots} et $\text{U}::$; de plus, la présence d'une quantité un peu notable de sulfates alcalins provoque la formation de sels complexes insolubles, qui se déposent sur le zinc ; c'est d'ailleurs à l'occasion de l'étude de ce procédé de dosage que j'ai constaté l'existence de ces sels, dont je poursuis actuellement l'étude.

Notons enfin que la solution réduite obtenue doit être maniée très rapidement, car non seulement elle s'oxyde à l'air, mais encore elle se décompose spontanément en dégageant de l'hydrogène. Je ne pense donc pas que ce procédé soit entré dans la pratique, ni qu'il soit jamais destiné à y pénétrer.

La seconde méthode, proposée par Belohoubeck (*J. pr. Chem.*, t. XCIX, p. 231), et étudiée plus spécialement par M. Coy et H. Buuzel (*J. amer. chem. Soc.*, t. XXXI, p. 367) et par E. M. Campbell et Ch. E. Griffin (*J. of Ind. and Engein. Chem.*, t. I, p. 661), consiste à réduire la solution uranique par le zinc ou l'aluminium, au bain-marie, en présence de SO^4H^2 et de réoxyder la solution uraneuse $\text{U}::$ au moyen de permanganate de potassium. En présence de chlorures, on modifie ce dosage comme celui du fer, en diluant fortement la solution, qu'on additionne de MnSO^4 et de SO^4H^2 . Cette méthode est très exacte ; mais, de même que pour la première, son application est subor-

NOVEMBRE 1913.

donnée à l'absence totale de fer, de titane ou de vanadium dans la liqueur à doser.

Je me suis proposé d'établir un procédé permettant de doser l'uranium soit en présence du fer seul, soit en présence simultanée du fer et du titane ; ces deux cas présentent un intérêt tout particulier dans la pratique du dosage des minerais d'uranium, dont ces deux éléments constituent des impuretés presque inévitables.

Dosage volumétrique de l'uranium en présence des sels de fer.

— Ce premier problème a été facilement résolu : il suffit, en effet, de réduire la solution chlorhydrique ou sulfurique par le zinc amalgamé, et d'oxyder la solution, qui contient Fe^{2+} et U^{4+} , par une solution titrée de sel ferrique, en présence d'un sulfocyanate alcalin ; le terme de l'oxydation est indiqué par la coloration rouge due au sulfocyanate ferrique, dès que tout l'uranium est passé à l'état uranique.

Solution ferrique. — Cette solution est obtenue en dissolvant dans l'eau de l'alun de fer et d'ammonium, et en ajoutant un peu de SO^4H^2 pour décolorer la solution brune obtenue et pour éviter l'hydrolyse qui pourrait provoquer le dépôt de sous-sel de fer. On peut, suivant les cas, employer des solutions N/10 ou N/50.

Indicateur. — Solution à 20 p. 100 de sulfocyanate d'ammonium ; on en prendra environ 10 cc. pour 250 cc. de liqueur.

Solution type d'uranium. — La valeur de la solution ferrique se détermine au moyen d'une solution uraneuse connue. On peut prendre comme point de départ soit : 1° U^3O^8 obtenu par calcination au moufle du nitrate d'uranyle ; il suffit de le dissoudre dans SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, en chauffant au bain de sable ; la solution N/10 contient 14 gr. 13 d' U^3O^8 par litre et correspond à 12 gr. d'U ; 2° $\text{UO}^2(\text{AzO}^3)^2, 6\text{H}^2\text{O}$ ou nitrate d'uranyle pur commercial, qu'on dessèche à l'air ; on en pèse 25 gr. 2, qu'on transforme en sulfate par chauffage au bain de sable avec un excès de SO^4H^2 concentré, jusqu'à fumées blanches ; 3° $\text{UO}^2(\text{AzO}^3)^2, 2\text{H}^2\text{O}$, nitrate d'uranyle desséché au dessiccateur dans le vide ; ce sel est, d'après Lebeau, de composition absolument constante et forme un point de départ plus sûr que le précédent ; on le transforme aussi en sulfate.

Réduction. — On obtient d'excellents résultats avec la grenaille de zinc amalgamé ; on en remplit presque complètement une fiole d'attaque de 125 cc. ; après y avoir introduit 25 cc. de la solution N/10 ou N/50 d'urane et 25 à 50 cc. de SO^4H^2 à 15 p. 100 (10 volumes de SO^4H^2 concentré et 100 volumes de H^2O), on chauffe

au bain-marie en fermant la fiole avec un bouchon de liège fendu. La réduction s'effectue avec un dégagement à peine sensible d'hydrogène; elle est terminée en 10 minutes environ, ce qu'on constate facilement avec l'emploi de la solution N/10, à cause du changement de couleur de la solution, qui, après avoir verdi, devient fortement brune; ce changement de nuance est moins facile à saisir avec les solutions très diluées. Si l'on emploie HCl au lieu de SO^4H^2 , on peut aciduler avec 5 cc. d'acide concentré dilué à 50 cc. environ; dans ce cas, la réduction dure encore moins de temps; avec HCl plus concentré (à 10 p. 100 environ), elle est terminée en 3 minutes, mais, pour des raisons exposées plus bas, il est préférable d'opérer en présence de SO^4H^2 . Lorsque la réduction est terminée, on plonge la fiole dans l'eau froide, et, lorsqu'elle est revenue à la température ambiante, on en filtre le contenu sur un tampon de laine de verre, dans une fiole de 300 cc. environ, et on lave à deux ou trois reprises le zinc avec l'eau acidulée à 15 p. 100 par SO^4H^2 ; on agite à l'air la solution filtrée, ou bien on y fait passer pendant quelques instants un courant d'air pour oxyder le peu de U... qu'elle peut encore contenir; enfin on ajoute le sulfocyanate, puis de l'eau chaude, de façon à amener le mélange au volume de 200 cc. environ, et à la température de 40 à 50°. On verse alors aussitôt, et aussi rapidement que possible, la liqueur ferrique placée dans une burette, jusqu'à coloration rose persistante.

Si le virage est trop lent, ce qui arrive lorsqu'on opère avec des solutions très acides, surtout avec les solutions chlorhydriques, on continue à chauffer la fiole pendant le titrage, de façon à amener la liqueur à 70° environ; la couleur rose devra persister pendant une minute au moins. Ayant ainsi déterminé le titre de la solution ferrique, on opère exactement de même avec les solutions uraniques à doser.

Du nombre de cc. employés, on défalque 0 cc. 1 pour les solutions N/10, 0 cc. 2 pour les solutions N/50 nécessaires pour obtenir la coloration finale.

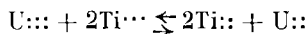
Je considère l'emploi des solutions sulfuriques comme plus avantageux, pour deux raisons : à acidité égale, l'oxydation est moins rapide, et la solution du persel de fer a lieu à une température moins élevée; lorsqu'on opère au-dessus de 70°, le sulfocyanate est décomposé lentement, et le virage rose est un peu net; en laissant reposer la solution virée à chaud, elle tend à se décolorer, et il se dégage une forte odeur d' H^2S , provenant de la décomposition de l'acide sulfocyanique.

Influence des sels de fer. — La réduction des sels ferriques est

beaucoup plus lente que celle des sels uraniques; avec des solutions contenant 0 gr. 24 d'U et des quantités de Fe croissant de 0 gr. 024 à 1 gr. 5, la durée de la réduction croît de 10 minutes à 2 heures. Comme les sels ferreux s'oxydent toujours pendant les manipulations et le dosage, les résultats analytiques sont toujours trop faibles pour U, mais les résultats redeviennent exacts lorsqu'on effectue les opérations dans un courant de CO².

En présence de sels de titane, ce dosage devient naturellement impossible, puisque les sels titaneux sont peroxydés par les sels ferriques. On pouvait cependant espérer obtenir un bon résultat en se basant sur ce fait que les solutions uraneuses très acides ne sont que fort lentement oxydées à froid par les sels ferriques, tandis que, dans ces conditions, les solutions titaneuses peuvent réagir. De nombreux essais dans ce sens m'ont montré qu'il se produit des équilibres variables entre tous ces éléments et que ce procédé ne permet pas d'obtenir des résultats même approximatifs.

Dosage de l'uranium en présence de fer et de titane. — Il était particulièrement intéressant de pouvoir effectuer ce dosage, car les minerais d'urane ferrugineux contiennent des quantités variables de titane, et cet élément peut exister dans certains minerais en quantité plus forte que l'uranium lui-même. J'y suis parvenu en étudiant les équilibres entre les solutions uraniques et titaneuses; lorsqu'on mélange une solution de sulfate titaneux avec une solution uranique, il se fait aussitôt du sel uraneux, mais l'étude spectroscopique de la solution montre que la réaction n'est pas complète et qu'on a affaire à un équilibre



J'ai pensé que, si l'on faisait passer à l'état de complexe le terme Ti::, on parviendrait à déplacer l'équilibre vers la droite et à obtenir ainsi une solution ne contenant plus que l'uranium à l'état réduit. Ce but a été atteint en ajoutant à la solution un tartrate alcalin, de sorte que, par addition exacte d'une solution titaneuse à la liqueur à doser contenant Fe⁺⁺⁺, Ti:: et U:::, on obtient un mélange contenant Fe⁺⁺⁺, U:: et [TiO² tartrique] facile à analyser par la méthode précédente. Il restait à trouver un indicateur permettant de voir le moment où la solution arrive à cet état; les matières colorantes du groupe des diazines peuvent être à peu près toutes employées, mais les indulines m'ont donné les meilleurs résultats, et, après un grand nombre d'essais, mon choix s'est porté sur l'azo-induline (Meister-Lucius), dont la

solution aqueuse, de couleur violet-gris, n'est pas altérée par $U::$ et vire au jaune-rougeâtre très pâle, par suite de réduction, sous l'influence de Ti^{+++} . Il est cependant nécessaire que l'indicateur ne se trouve jamais en présence de Ti^{+++} en excès, en présence d'acides forts, car, par suite d'une réduction plus avancée, il s'altère et donne ensuite de mauvais virages; de plus, il faut opérer à l'abri de l'air, dans une atmosphère de CO_2 , car les solutions tartriques réduites sont très oxydables. Comme le sulfo-cyanate ne pourrait pas servir d'indicateur en solution tartrique, on sature par un acide fort tout l'alcali qui avait été introduit à l'état de tartrate avant de procéder à la réoxydation de $U::$ par la solution ferrique.

PRATIQUE DU DOSAGE.

Solution titaneuse. — On dissout au bain de sable 100 gr. de TiO_2 hydraté dans 300 gr. de SO_3H_2 additionné d'un peu d'eau, et l'on amène à 1 000 cc. La solution opalescente est réduite à froid par le zinc amalgamé, jusqu'à ce que la couleur de la solution, d'abord violet-noirâtre, soit devenue franchement violet-bleu. On emploie, suivant les cas, la solution telle quelle, ou diluée au dixième.

Solution tartrique. — Cette solution est obtenue en saturant 150 gr. d'acide tartrique par le carbonate de sodium et en amenant à 500 cc.; 10 cc. d' HCl pur à 22° Baumé saturent à peu près le sodium contenu dans 25 cc. de cette solution.

Indicateur. — Solution aqueuse d'azo-induline au centième.

La réduction a lieu dans un flacon à large col de 250 cc environ, fermé par un bouchon percé de 2 trous; dans le premier de ces trous, s'engage un tube amenant le gaz carbonique, et, dans le deuxième, pénètre un tube de 5 centim. de longueur, ouvert aux deux extrémités, et du diamètre d'un tube à essais; c'est par ce tube qu'on verse les liqueurs servant à l'ajustage de la solution. La solution à doser est additionnée d'une quantité mesurée de tartrate, plus que suffisante pour saturer l'acide minéral qu'elle contient, puis on ajoute quelques gouttes d'indicateur; on fait passer le courant de gaz carbonique, et l'on verse la solution titaneuse jusqu'à décoloration de l'indicateur. Si la solution contient des quantités considérables de fer, 20 à 400 fois le poids de l'uranium, par exemple, on doit, pour ne pas trop augmenter le volume du liquide, employer la solution titaneuse concentrée, jusqu'à disparition de la coloration jaune due au fer-tartrate, et terminer la réduction avec la solution diluée placé

dans une burette. Il est préférable, pour opérer exactement, d'ajouter d'abord un excès de solution titaneuse, puis de réoxyder cet excès avec la solution titrée ferrique jusqu'à réapparition de la teinte gris-bleu de l'indicateur; ce virage peut être répété autant de fois qu'on le veut, et il est sensible à une goutte près avec la solution N/50 de fer; s'il n'en était pas ainsi, c'est que la solution contiendrait un excès d'acide minéral introduit avec la solution titanique, et l'on devrait alors ajouter du tartrate pour revenir aux conditions d'acidité convenables.

Arrivé exactement à ce point, on réacidule la solution avec une quantité d'HCl équivalente au tartrate employé, soit 2 volumes d'HCl pour 5 volumes de tartrate, puis, arrêtant le courant de gaz carbonique, on verse le contenu du flacon dans une fiole de 250cc.; on ajoute 10cc. de sulfocyanate, et l'on termine le dosage au sel ferrique, comme il a été dit au début.

L'excès de sels de fer donne des résultats analytiques trop forts atteignant environ 3p.100 pour 100p. de Fe. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de doubler au moins la quantité de sulfocyanate.

Il est probable que, malgré la formation de complexe titanique, la solution contient toujours une petite quantité de titane trivalent qui occasionne cet excédent; la présence de très fortes quantités de fer favoriserait encore davantage ce déplacement d'équilibre.

La méthode décrite ci-dessus ne donne pas de résultats parfaits, mais si on la compare avec les méthodes industrielles ordinairement employées pour le dosage des minerais d'uranium, on voit qu'elle est bien plus rapide, tout en étant d'une exactitude de beaucoup supérieure au dosage par pesée de l'urate de sodium, actuellement usité, dosage qui, pour les minerais pauvres, contenant, par exemple, 0,5p.100 d'U, fournit parfois des résultats variant de 20 à 60p.100 en plus, par suite des entraînements d' Al_2O_3 , de Fe_2O_3 , etc., avec le précipité d'urate.

Nouveau dispositif pratique pour le dosage de l'azote dans les terres par la méthode de Kjeldahl,

Par M. ALBERT HUTIN,
ingénieur-chimiste.

On sait que le dosage de l'azote total dans les terres, par la méthode de Kjeldahl, présente de grandes difficultés.

Lorsqu'on a affaire à des terres peu riches en azote (0gr.5

d'azote et parfois beaucoup moins, par kilogramme de terre sèche), on doit opérer sur 25 gr. de terre au moins.

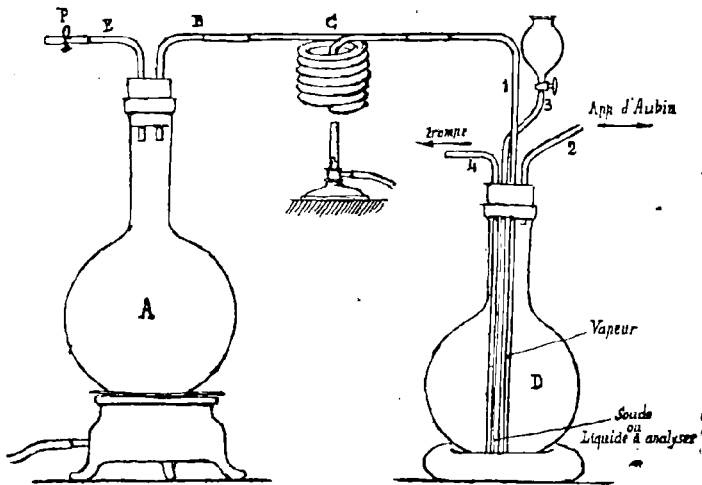
On se trouve alors en présence du dépôt pesant de sable grossier ; si, en reprenant par l'eau et lavant le matras, on entraîne tout ou partie du dépôt dans le ballon de distillation, il se produit des soubresauts que la grenaille de zinc n'empêche pas et qui risquent de briser le ballon.

Si l'on opère par décantation sur une partie aliquote du liquide, il y a complication dans le travail et exactitude moins grande, surtout lorsqu'il y a très peu d'azote à doser.

Notre dispositif est très simple, peu coûteux, facile à faire soi-même ; il empêche ces multiples inconvénients ; il évite la casse des ballons ; il supprime la surveillance continue et abrège la durée de l'opération.

A est un ballon de 2 litres producteur de vapeur ;

B est un tube de cuivre de 8 millim. de diamètre extérieur, enroulé en serpentin C, qu'on chauffe pour obtenir de la vapeur surchauffée.



On n'a besoin que de deux sources de chaleur ; la première pour le ballon A, la seconde en C ; car la température de la vapeur surchauffée est suffisante pour porter en 5 minutes le liquide de D à l'ébullition.

Le tube de cuivre est étamé assez fortement à l'extérieur dans la partie qui plonge en D et peut subir l'action des vapeurs ammoniacales.

Le bouchon de D est un *gros* bouchon de caoutchouc, percé de quatre petits trous destinés à donner passage :

Le premier, à la vapeur provenant du ballon A ;

Le deuxième, à l'ammoniaque, qui va se condenser dans un réfrigérant d'Aubin ;

Le troisième, à un tube à robinet et à entonnoir, destiné à donner passage au liquide à analyser et aussi à la lessive de soude ;

Le quatrième, à un tube communiquant avec une trompe à vide, permettant ainsi d'effectuer la vidange facilement et rapidement, de telle sorte que, depuis l'introduction du liquide dans lequel on doit doser l'ammoniaque jusqu'à la fin de l'opération, il ne s'écoule que 20 minutes, et que, la vidange une fois effectuée, on peut de suite, *sans rien démonter*, commencer un nouveau dosage.

Cette vidange s'effectue en mettant entre la trompe et l'orifice du tube 4, un col droit, muni d'un bouchon à deux trous : dans l'un de ces trous passe un tube à ras du bouchon pour le vide ; dans l'autre trou est engagé un tube coudé, plongeant jusqu'au fond pour la vidange.

La dimension de cet appareil n'est que de 70 centimètres, non compris le réfrigérant d'Aubin.

L'entraînement de l'ammoniaque y est parfait et rapide. L'agitation y est suffisante.

On ne casse plus de ballon, puisqu'on n'a plus à chauffer sous D.

On opère d'une façon continue, réduisant les manipulations au minimum.

On n'a pas à craindre de pertes d'ammoniaque, puisque l'addition de la soude est faite en vase clos.

Lorsqu'on a terminé une distillation et qu'on veut en commencer une autre, on ouvre la pince. De cette façon, on peut continuer l'ébullition en A, ce qui évite les pertes de calorique, d'où économie de temps.

Un *seul* appareil de ce genre permet à un chimiste exercé de faire 12 à 14 distillations en huit heures.

Caractérisation de traces infinitésimales de bore à l'aide de la teinture de fleurs de mimosa,

Par M. L. ROBIN,

Chimiste au laboratoire municipal de Paris.

En 1904 (1), j'ai montré que la teinture de fleurs de mimosa peut rendre quelques services en chimie analytique, 1^o à cause

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 430 et 336.

de sa sensibilité vis-à-vis des corps acides et alcalins, ce qui permet de l'utiliser comme indicateur ; 2° parce qu'en se plaçant dans certaines conditions, on peut s'en servir pour caractériser l'acide borique.

Il m'a été possible, pour cette seconde application, d'augmenter considérablement la sensibilité.

Au lieu d'épuiser les fleurs par une solution hydroalcoolique, je me sers d'alcool pur, et j'abandonne l'usage du papier imprégné de cette teinture.

Je prépare la teinture en introduisant 5 gr. de fleurs de mimosa soigneusement isolées avec 50 cc. d'alcool éthylique pur à 95° dans un petit becherglass que je place au bain-marie pendant 10 minutes ; je laisse refroidir complètement, et je filtre ; je verse à nouveau sur les fleurs 40 cc. d'alcool, que je décante sur le filtre pour joindre à la première portion, et j'exprime le résidu avec une spatule.

La teinture est conservée dans un flacon bouché à l'émeri ; on recouvre le bouchon et le col d'une petite cloche pour éviter que les poussières ne la souillent, et de préférence on tient le flacon à l'obscurité.

Pour faire la recherche de traces de bore, je me sers d'une petite capsule de porcelaine à fond plat, d'un diamètre de 5 à 5 centim. 1/2, préalablement lavée à l'aide de l'acide sulfurique, puis à l'ammoniaque et enfin à l'eau distillée.

On doit effectuer toutes les manipulations avec une propreté méticuleuse, à cause de l'extrême sensibilité de la réaction.

On opère comme si l'on se servait de papier au curcuma, c'est-à-dire qu'on évapore en liqueur très légèrement chlorhydrique et qu'on traite le résidu par un alcali.

Il est prudent, avant d'effectuer la recherche de traces de bore, de faire un essai à blanc dans la capsule qu'on doit utiliser.

Pour cela, il faut avoir à sa disposition une liqueur de soude pure à 1p.100 environ, qu'on prépare suivant le procédé classique qui consiste à projeter dans de l'eau distillée de petits morceaux de sodium préalablement essuyés à l'aide de papier de soie vierge.

On garde cette solution de soude avec toutes les précautions indiquées plus haut pour la teinture, et l'on bouche le flacon avec un bouchon de caoutchouc.

Il est aussi nécessaire d'avoir une liqueur d'acide chlorhydrique à 5p.100.

On met successivement dans la capsule 4 ou 5 gouttes d'eau distillée, 2 ou 3 gouttes de liqueur sodique, 1 ou 2 gouttes de

teinture de mimosa ; le contenu de la capsule prend une teinte jaune, à cause de l'alcalinité de la liqueur ; on la fait disparaître avec une goutte ou deux de solution chlorhydrique, dont on ajoute une goutte en plus, et l'on met la capsule au bain-marie ou à l'exsiccateur.

Aussitôt que le résidu est sec, on retire la capsule, et, après refroidissement, le résidu est humecté assez largement avec de l'ammoniaque au quart, en prélevant une grosse goutte de celle-ci avec l'extrémité d'un agitateur ; le résidu prend une coloration jaune-citron en l'absence d'acide borique ; dans le cas contraire, on observe une teinte rose.

Si la réaction a été négative, il suffit de laver la capsule à l'eau distillée avant de s'en servir ; dans le cas contraire, la capsule doit être de nouveau nettoyée avant d'être utilisée.

Outre la coloration rose qui se développe sous l'action de l'ammoniaque, on remarque, lorsqu'il y a de l'acide borique, que le résidu de l'évaporation présente une teinte d'un jaune-brun particulier, alors que cette teinte est à peine jaune-citron si le bore est absent.

La couleur rose se manifeste en présence de traces infimes de bore ; elle est d'autant plus intense que la teneur en bore est plus forte ; la teinte est rouge-sang pour quelques centièmes de milligr. de bore.

Cette teinte rose ou rouge ne persiste pas ; elle passe au rouge brique, puis au marron.

Sensibilité de la méthode. — En opérant avec une solution d'acide borique pur, on peut, en se plaçant dans les conditions que nous venons de décrire, déceler 0milligr.0004 d'acide borique dilué dans 1 cc., ce qui représente 0milligr.000071 de bore, correspondant à une teneur par litre de 0milligr.071 de bore.

Si, au lieu d'évaporer au bain-marie, on évapore à l'exsiccateur (1), la coloration rose est très nette avec 0milligr.00027 d'acide borique, ce qui représente 0milligr.000048 de bore.

Les réactions sont assez intenses pour ne laisser place à aucun doute, et j'ai constaté qu'une coloration rosée était encore produite par l'ammoniaque au quart avec 0milligr.0001 d'acide borique, soit 0milligr.000018 de bore.

Recherche de l'acide borique en présence de différents sels. — J'ai fait ces essais en mettant en présence une goutte des solutions salines à 10p.100 et 0milligr.00012 de bore et en laissant évap o-

(1) Conformément aux indications données par MM. Bertrand et Agulhon pour l'usage du papier au curcuma (*Société chimique*, 1910).

rer à l'exsiccateur après addition de 2 gouttes de la solution de soude pure, 1 ou 2 gouttes de liqueur chlorhydrique à 5p.100 et 2 gouttes de teinture de mimosa.

Avec le nitrate de potasse, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium, ainsi qu'avec le chlorure de baryum, la réaction a été intense.

Avec le phosphate de soude, la teinte était moins rose qu'avec les autres sels.

Le sulfate de chaux n'a pas empêché la réaction.

Une trace d'un fluoroborate alcalin a été dissoute dans un peu d'eau, et, après addition de 2 gouttes de soude pure, de 2 gouttes de teinture de fleurs de mimosa, et de 3 gouttes d'acide chlorhydrique étendu, la réaction a été nette, même après évaporation au bain-marie.

En résumé, le phosphate alcalin paraît être le sel le plus gênant, cependant il a été possible de caractériser en sa présence des traces de bore dans du lait pur. Pour cela, j'ai évaporé dans une capsule de porcelaine 12 à 15 gouttes de lait ; après calcination, j'ai ajouté aux cendres blanches 3 ou 4 gouttes d'eau, 2 gouttes de teinture et 2 gouttes d'acide chlorhydrique étendu, puis j'ai évaporé au bain-marie.

En laissant l'évaporation se faire à froid, la réaction était encore plus nette.

Une seule goutte de vin permet de démontrer très manifestement la présence normale du bore.

Enfin, la présence d'acides organiques, tels que les acides tartrique, citrique, oxalique et acétique, ne permet pas de retrouver des traces infimes de bore, mais il est facile de s'en débarrasser par une calcination.

Lorsqu'on désire rechercher des traces d'acide borique dans des cendres dont le poids est assez important, il faut éviter d'opérer sur une trop grande portion, car la teinture serait noyée dans une masse saline considérable, et l'on ne percevrait pas nettement les colorations. On opère alors de la façon suivante : une portion de cendres grosse comme une petite lentille est placée dans un verre soigneusement lavé et délayée dans 3 à 4 cc. d'eau distillée ; après avoir laissé reposer pendant quelques instants, on décante 3 ou 4 gouttes de liquide limpide dans une capsule, et l'on ajoute 2 gouttes de teinture de mimosa ; la liqueur se colore en jaune en raison de l'alcalinité ; après acidification ménagée par l'acide chlorhydrique à 5p.100, on évapore au bain-marie et à l'exsiccateur (1).

(1) Si l'on opère sur une quantité relativement importante de cendres,

En définitive, je crois pouvoir dire que la teinture de fleurs de mimosa dépasse de beaucoup en sensibilité le papier de curcuma ; je crois même qu'il y a peu de réactions chimiques aussi sensibles que celles qu'on obtient avec cette teinture.

Sur un mode de production du réalgar, et son intérêt au point de vue de la séparation de l'arsenic et de l'étain,

par MM. H. CARON et D. RAQUET,

Professeurs suppléants aux Facultés libres de Lille.

Dans la séparation de l'arsenic et de l'étain, nous avons observé une difficulté pouvant, dans certains cas, devenir une cause d'erreur ; nous croyons intéressant de la signaler et de l'expliquer.

On sait que beaucoup d'auteurs, dans l'exposé des méthodes d'analyse qualitative, conseillent, lorsqu'on a obtenu un précipité par l'hydrogène sulfuré, d'en prélever une petite quantité et d'essayer sa solubilité dans le sulfure d'ammonium. Si cette solubilité est complète, ils jugent inutile de dissoudre la totalité du précipité sulfhydrique, attendu que, pour continuer l'analyse, il faudra ensuite le reproduire en décomposant le sulfure d'ammonium par l'acide chlorhydrique. Ils indiquent, dans ce cas, de traiter immédiatement le précipité par l'acide chlorhydrique, concentré ou au demi, bouillant, afin de séparer les sulfures d'étain et d'antimoine solubles d'avec ceux d'arsenic et d'or insolubles, ces deux derniers étant à leur tour distingués l'un de l'autre par une solution d'ammoniaque ; le sulfure d'arsenic seul se dissout et peut ensuite être reprécipité de la liqueur ammoniacale par addition d'un excès d'acide chlorhydrique.

Cette manière de procéder fait gagner du temps et ne charge pas de soufre le précipité sulfhydrique, mais nous avons constaté qu'elle fournit parfois un sulfure d'arsenic qui est en grande partie et quelquefois même complètement insoluble dans l'ammoniaque, de sorte que ce produit peut échapper à l'analyse.

Voici dans quelles circonstances a lieu ce phénomène : lorsqu'on se trouve dans le cas d'un mélange formé par un composé de l'arsenic et un sel stanneux, si, évitant la dissolution dans le sulfure d'ammonium, puis la reprécipitation, on soumet immédiatement le précipité sulfhydrique à l'action de l'acide chlorhy-

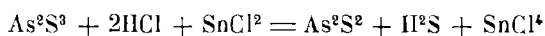
on peut ajouter 2 et même 5 gouttes de teinture au lieu de 2, afin d'en saturer en quelque sorte le résidu salin d'évaporation.

drique bouillant, le sulfure stanneux se dissout bien en donnant du chlorure stanneux, mais le sulfure d'arsenic subit une transformation qui le rend ultérieurement insoluble dans l'ammoniaque. Nous avons pensé qu'il pouvait se produire une réduction du trisulfure en bisulfure ou réalgar, qui est, comme, on le sait, insoluble dans ce réactif.

Pour vérifier cette réaction, nous avons fait bouillir des solutions chlorhydriques de chlorure stanneux tenant en suspension du sulfure d'arsenic As^2S^3 fraîchement précipité; le produit est devenu très rapidement rouge-orangé; après l'avoir lavé à l'eau chlorhydrique pour enlever le sel d'étain, puis à l'ammoniaque pour éliminer les traces de trisulfure non transformé, nous l'avons soumis à l'analyse et nous avons obtenu les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour As^2S^3	Calculé pour As^4S^6
Soufre . .	29,76 p. 100	29,9 p. 100	39,02 p. 100
Arsenic. .	69,56 —	70,1 —	60,98 —

C'est donc bien du réalgar qui prend naissance, et la transformation doit s'effectuer d'après la formule suivante :



On n'aurait pas cette réduction en dissolvant les sulfures dans le sulfure d'ammonium et en décomposant ensuite ce réactif par l'acide chlorhydrique; en effet, dans ces conditions, l'étain, quelle que soit sa forme primitive, se reprécipite toujours sous forme de sulfure stannique, dont la solution chlorhydrique ne peut évidemment altérer le sulfure d'arsenic.

On pourrait encore éviter cette cause d'erreur en substituant à la séparation des sulfures d'or et d'arsenic par l'ammoniaque la suivante, qui est indiquée, d'ailleurs, par certains auteurs : le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est lavé, puis traité par l'acide azotique concentré et bouillant; le sulfure d'or reste insoluble, tandis que les sulfures d'arsenic (orpiment ou réalgar) se dissolvent en donnant de l'acide arsénique, qu'on caractérise par le réactif molybdique à chaud.

Cette dernière façon de procéder permettrait dans le cas de sulfures acides seuls, de s'abstenir du traitement par le sulfure d'ammonium.

Le chlorure antimonieux ne provoque pas la même transformation, mais les hypophosphites, qui se comportent comme le chlorure stanneux vis-à-vis des composés oxygénés de l'arsenic, nous ont donné, par ébullition en solution chlorhydrique, une réduction semblable.

Outre leur intérêt au point de vue analytique, ces réactions, et notamment celle du chlorure stanneux, peuvent être utilisées très commodément pour la préparation du réalgar pur, les procédés par voie sèche généralement employés fournissant presque toujours du bisulfure d'arsenic impur.

Méthode de dosage de l'acide carbonique,

Par M. A. DEJEANNE, ingénieur agricole,
licencié-ès-sciences, préparateur à la station œnologique de l'Aude,
à Narbonne.

Principe de la méthode. — Dans une solution titrée de baryte, de strontiane ou de chaux, l'acide carbonique à doser est insolubilisé. L'hydrate résiduel, préalablement à sa filtration, est transformé en une combinaison saline stable vis-à-vis du gaz carbonique atmosphérique. Une partie aliquote de cette solution filtrée est prélevée pour doser le baryum, le strontium ou le calcium sous les formes éminemment insolubles de sulfate de baryum, de carbonate de strontium, d'oxalate de calcium. Ce résultat, rapporté au titre initial de la solution d'épreuve, permet de déduire l'acide carbonique fixé.

Ainsi, j'interpose une opération chimique entre la fixation de l'acide carbonique et la séparation sur un filtre des carbonates, afin d'éviter, pendant cette dernière manipulation, tout effet possible de l'acide carbonique de l'air sur l'élément alcalino-terreux resté dissous.

Je convertis la baryte, la strontiane et la chaux résiduelles du dosage précité en chlorures de baryum, de strontium et de calcium. L'étude thermochimique et dynamique du système en présence désignait le chlorure de magnésium comme moyen efficace de réalisation. L'expérience a vérifié cette prévision.

J'énumère, pour l'hydrate de baryum seulement, les raisons de ce choix, et, les caractères chimiques qui vont suivre étant connus, je résume les démonstrations que j'ai faites.

I. — La réaction $MgCl^2 + Ba(OH)^2 \rightarrow \frac{BaCl^2}{soluble} + \frac{Mg(OH)^2}{insoluble}$ est intégrale :

5cc. d'une solution renfermant 0gr.537 de $MgCl^2.6aq$ pour 20cc. d'eau distillée sont additionnés de 5cc. d'une solution renfermant 0gr.136 de $Ba(OH)^2$; le précipité jeté sur un filtre est lavé à l'eau distillée bouillante, séché, calciné et dissous dans HCl. Mg dosé produit 0gr.086 de $P^2O^3.Mg^2$ ou 0gr.045 de $Mg(OH)^2$. Or, 0gr.136 de $Ba(OH)^2$ déplacent théoriquement 0gr.047 de $Mg(OH)^2$.

Je prouve d'une autre manière l'exactitude de ces faits lors-

que l'hydrate de baryum et le chlorure de magnésium sont dans un rapport sensiblement moléculaire.

Soient : 10cc.8 d'une solution de chlorure de magnésium dosant 0gr.879 de SO^4Mg ou 0gr.4236 de $\text{Mg}(\text{OH})^2$ et 50cc. d'une solution d'hydrate de baryum dosant 1gr.5875 de SO^4Ba ou 1gr.162 de $\text{Ba}(\text{OH})^2$ correspondant à 0gr.400 de $\text{Mg}(\text{OH})^2$ ou à 0gr.829 de SO^4Mg .

Dans des fioles jaugées de 150cc., 200cc., 250cc., je soumetts aux échanges moléculaires.

Dans un essai A : 10cc.8 de solution magnésienne et 50cc. de solution de baryte.

Dans un essai B : 10cc.8 \times 2 de solution magnésienne et 50cc. de solution de baryte.

Dans un essai C : 10cc.8 \times 3 de solution magnésienne et 50cc. de solution de baryte.

J'agite; 20 minutes après, je complète le volume avec de l'eau distillée bouillie et refroidie; j'agite et je filtre.

I. — Dans 15, 20 et 25cc des essais respectifs A, B, C, je dose Ba à l'état de SO^4Ba .

II. — Dans 15, 20, 25cc. des essais respectifs A, B, C, je dose simultanément par évaporation Mg et Ba solubles à l'état de SO^4Ba et de SO^4Mg .

III. — Dans 15, 20 et 25cc. des essais respectifs A, B, C, après avoir précipité Ba, je dose Mg à l'état de SO^4Mg .

RÉSULTATS :

I. — SO^4Ba dosé :

A. 0gr.1585 correspondant à 0gr.116 de $\text{Ba}(\text{OH})^2$

B. 0gr. 158 — 0gr.1156 —

C. 0gr. 159 — 0gr.1164 —

II. — SO^4Ba , plus SO^4Mg , dosés ensemble :

A. 0gr.1655,

B. 0gr.255,

C. 0gr.342.

III. — SO^4Mg résiduel :

	Trouvé	Par différence des résultats I et II	Calculé	Différences exprimées en $\text{Mg}(\text{OH})^2$
A ...	0gr.007	0gr.007	0gr.005	0gr.0009 0gr.0009
B ...	0gr.100	0gr.097	0gr.0929	0gr.0034 0gr.0026
C ...	0gr.184	0gr.1835	0gr.1808	0gr.0015 0gr.0013

II. — *Le système $\text{CO}^3\text{Ba} + \text{MgCl}^2$ ne varie pas dans les conditions de mes essais :*

A. 0 gr. 200 de CO^3Ba purifié macèrent pendant 4 heures dans 55 cc. d'eau distillée bouillie et refroidie, puis sont entraînés sur un filtre Berzélius, lavés avec 45 cc. d'eau distillée bouillie et refroidie; le filtre et son contenu sont introduits dans une fiole jaugée de 100 cc., où quantité suffisante d' HCl dissout CO^3Ba . Dans 25 cc., Ba dosé produit 0 gr. 0555 de SO^3Ba .

B. 0 gr. 200 de CO^3Ba purifié, 5 cc. d'une solution de MgCl^2 . 6aq à 10 p. 100 et 50 cc. d'eau distillée bouillie et refroidie macèrent pendant le même temps que dans l'essai A. Dans 25 cc. de la solution chlorhydrique de CO^3Ba , Ba dosé produit 0 gr. 055 de SO^4Ba .

III. — *Dans un milieu où le chlorure et le sulfate de magnésium dominent, le baryum se dose intégralement à l'état de sulfate de baryum et se sépare correctement dans les conditions de mes essais :*

Les essais antérieurs le démontrent, les résultats de ma méthode le prouvent, ainsi que les résultats des essais institués à cet effet :

A. 25 cc. d'une solution de BaCl^2 équivalent, par dosage, à SO^4Ba : 0 gr. 060.

B. Dans 25 cc. de solution de BaCl^2 , additionnés de 2 cc. de MgCl^2 à 10 p. 100, SO^4Ba précipité et lavé jusqu'à cessation de louchissement avec AzO^3Ag et de réaction avec $\text{PO}^4\text{H}(\text{AzH}^1)^2 + \text{AzH}^3$ pèse : 0 gr. 0595.

C. Dans 25 cc. de solution de BaCl^2 additionnés de 4 cc. de MgCl^2 à 10 p. 100, SO^4Ba dosé = 0 gr. 060.

D. Dans 25 cc. de solution de BaCl^2 additionnés de 2 cc. de SO^4Mg à 10 p. 100, SO^4Ba précipité, filtré et lavé jusqu'à cessation de louchissement avec AzO^3Ag , de précipitation avec BaCl^2 et de réaction avec $\text{PO}^4\text{H}(\text{AzH}^1)^2 + \text{AzH}^3$, pèse : 0 gr. 060.

E. Dans 25 cc. de solution de BaCl^2 , additionnés de 4 cc. de SO^4Mg à 10 p. 100, SO^4Ba dosé = 0 gr. 059.

En résumé, ces faits établissent que le chlorure de magnésium résout les difficultés expérimentales qu'occasionnaient, à l'issue de la réaction carbonique, par l'addition d'un sel ou d'un corps soluble: a) la fixation immédiate du liquide résiduel en une combinaison stable et désormais à l'abri de toute carbonatation à l'air; et sans produire une modification de l'état d'équilibre ori-

ginel du carbonate insoluble et de l'élément alcalino-terreux resté dissous ; b) et malgré cela, l'exécution correcte et non critique des dosages pondéraux.

Application. — Solution magnésienne à 16p.100 de $MgCl^2$ 6aq ; solution alcalino-terreuse à 4p.100 de $Ba(OH)^2$, 8aq.

Un mode opératoire que j'ai établi, en faisant usage d'absorbours spéciaux, pour le cas particulier du dosage de CO^2 issu du moût en fermentation, évite de déterminer directement le volume du mélange : carbonates noyés dans le liquide alcalin résiduel. C'est un moyen simple, applicable, en général, aux liquides à doser qui risquent de s'altérer pendant un dosage prolongé.

Dans une fiole jaugée de 150cc. ou V, j'introduis 10cc. ou v de la solution magnésienne ; après achèvement de l'absorption dans un laveur ayant une ouverture inférieure à robinet, j'écoule rapidement dans la fiole une partie ou la totalité du liquide alcalin et des carbonates de saturation, sans me soucier de sa vidange complète. Je mélange par un mouvement giratoire : l'hydrate de baryum restant après insolubilisation de CO^2 est transformée en $BaCl^2$, tandis que le précipité de $Mg(OH)^2$ se dépose en entraînant le carbonate ; le liquide salin (chlorure de baryum, chlorure de magnésium en excès et très faible quantité de $Mg(OH)^2$ soluble) devient absolument limpide dans sa portion surnageante.

Je complète alors le volume avec de l'eau distillée bouillie et refroidie dans un flacon bien bouché ; je relève sur une burette le nombre de cc. nécessaires, soit v' ; le volume du liquide absorbé introduit dans la fiole jaugée sera égale à :

$$V - (v + v') \text{ (1).}$$

J'agite ; je filtre à travers un papier à feutrage serré introduit dans un entonnoir de suffisante capacité (60 à 100 cc.) ; je rejette les premières portions troubles ou louches (2) et je prélève

(1) Ce moyen n'est exact que si les instruments de volumétrie employés concordent rigoureusement. Pour des dosages successifs, on conviendra que l'emploi des mêmes instruments est à conseiller.

Je me suis assuré, par des essais directs, que les précipités soit de CO^2Ba , soit de $Mg(OH)^2$ pouvant correspondre à 50 cc. de solution de $Ba(OH)^2$ à 4p.100, ne déplacent qu'un volume insignifiant sans aucun effet de majoration sur les résultats obtenus.

(2) Il peut arriver que le liquide filtré, après être sorti de l'entonnoir, devienne louche. Je l'ai observé avec une filtration rapide au moyen d'entonnoirs qui aspirent de l'air : du $Mg(OH)^2$ gélatineux traverse le filtre et se carbonate pour réagir ensuite sur $BaCl^2$. Je recommande une filtration lente, opérée dans un entonnoir de grande capacité. On obtient ainsi un liquide parfaitement limpide, sans irisations de surface après une exposition à l'air de plusieurs jours ; on peut se rendre compte aussi que

43 cc. (1), que l'introduis avec 30 cc. environ d'eau distillée dans une fiole d'Erlenmeyer du modèle usité pour le dosage des sulfates. Je précipite le baryum à l'état de sulfate de baryum, conformément aux indications générales et classiques.

Je chauffe jusqu'à l'ébullition ; j'enlève du feu ; je verse 1 cc. d'une solution sulfurique à 10 p. 100 ; je lave les parois du vase avec de l'eau distillée bouillante ; je remets sur le feu et je fais bouillir assez vivement pendant 5 minutes ; je laisse déposer pendant quelques minutes le précipité, et je décante le liquide encore très chaud sur un filtre Berzélius introduit dans un entonnoir à filtration rapide ; j'y entraîne le précipité, que je lave à l'eau bouillante jusqu'à cessation de louchissement avec AzO^3Ag .

Le filtre et son contenu sont séchés à l'étuve à 110° pendant une heure ; dans la capsule à incinération, je détache le précipité, en y remettant le filtre plié ; je calcine lentement au moufle, en évitant l'inflammation du papier ; je refroidis ; j'humecte le résidu avec 2 gouttes d' AzO^3H et une goutte de SO^4H^2 ; je chauffe sur une plaque poreuse jusqu'à disparition des fumées blanches ; je remets dans le moufle, et je calcine jusqu'au rouge sombre ; je refroidis et je pèse.

Soit N milligr. poids trouvé de SO^4Ba pour $\frac{V - (v + v')}{40}$ cc.

de solution de $Ba(OH)^2$;

Le titre t, après réaction de la solution de $Ba(OH)^2$, devient

$$\text{égal à } \frac{N \times 10}{V - (v + v')} \times 0,7321 ;$$

Soit T le titre initial de la solution de $Ba(OH)^2$;

Soit V le volume très exactement mesuré de cette solution (50 cc. au maximum) contenu dans l'appareil absorbeur ;

Le poids de CO^2 fixé serait : $T - t \times V \times 0,2567$.

Exemples. — I. Titrage absolu d'une solution de baryte par pesée du SO^4Ba précipité et séché au bain-marie, calciné légèrement

le liquide filtré ne se trouble pas lorsqu'on y fait barbotter de l'air chargé de CO^2 .

Je me suis rendu compte également qu'il n'y a pas lieu d'appréhender une erreur quelconque lorsque le liquide devient louche, si l'on jauge le liquide nécessaire aussitôt après avoir été filtré ; on pourrait enfin recevoir le liquide filtré dans une fiole jaugée contenant un volume connu de solution d' HCl . Ces incidents possibles n'atténuent pas la précision de cette méthode, mais, par souci d'exactitude, je les signale volontiers.

(1) Je recommande de ne pas précipiter plus de 0gr.200 de SO^4Ba . Dans ce cas seul, le lavage est facile et sans doute complet, car les erreurs qui oscillent autour de 0milligr.5 s'identifient probablement avec les erreurs d'expérience communes à toutes les méthodes.

ment au moufle, ces opérations effectuées dans la même capsule sans filtration interposée.

Dosage A.T par cc. :

$$= \frac{10 \times 0 \text{ gr. } 158 (\text{SO}^4\text{Ba})}{45 \text{ cc. } 85 (\text{Ba}(\text{OH})^2)} \times 0,7321 = 0 \text{ gr. } 025228.$$

Dosage B.T par cc. :

$$= \frac{10 \times 0 \text{ gr. } 1575 (\text{SO}^4\text{Ba})}{45 \text{ cc. } 85 (\text{Ba}(\text{OH})^2)} \times 0,7321 = 0 \text{ gr. } 025148.$$

Différence entre A et B . . . = 0 gr. 00008 en Ba(OH)²

— — . . . = 0 gr. 00002 en CO²

T moyen = 0 gr. 025188

II. Titrage par cette méthode de la même solution de Ba(OH)² :

Dosage A.t par cc. :

$$= \frac{10 \times 0 \text{ gr. } 0995 (\text{SO}^4\text{Ba})}{29 \text{ cc. } 5 (\text{Ba}(\text{OH})^2)} \times 0,7321 = 0 \text{ gr. } 024692.$$

Dosage B.t par cc. :

$$= \frac{10 \times 0 \text{ gr. } 100 (\text{SO}^4\text{Ba})}{29 \text{ cc. } 5 (\text{Ba}(\text{OH})^2)} \times 0,7321 = 0 \text{ gr. } 024816.$$

Différence entre A et B . . . = 0 gr. 000124 en Ba(OH)²

— — . . . = 0 gr. 000031 en CO²

t moyen = 0 gr. 024754

Différence entre T et t . . . = 0 gr. 000434 en Ba(OH)²

— = 0 gr. 000111 en CO²

Conclusions. — Cette méthode, dont j'ai précisé à dessein tous les détails d'exécution, m'a fourni des résultats d'une précision assez remarquable (1). Mais elle exige d'être conduite avec soin et en prenant les précautions que j'ai indiquées et qui consistent à supprimer totalement l'effet perturbateur de l'air par son CO² dans le cas d'une filtration obligatoire des carbonates insolubles noyés dans le liquide alcalino-terreux résiduel (2).

Je l'ai conçue spécialement pour effectuer des prélèvements discontinus et rigoureusement précis dans la production carbonique de moûts en fermentation et pour doser CO² dans les vins.

Dans les liquides fermentés, les autres acides volatils (acéti-

(1) Les erreurs revèlent en général une discordance de 0 milligr. 5 entre deux pesées différentes d'un même essai ou de deux essais différents. Entre un titrage absolu comme je l'entends et l'explique plus haut et un titrage par ma méthode d'une même liqueur, l'erreur n'excède jamais, pour 1 cc., 0 gr. 0001 en CO².

(2) En filtrant rapidement 200 cc. d'un mélange de 40 cc. d'une solution de baryte et de 0 gr. 200 de CO²Ba, j'obtiens un déficit, pour l'atmosphère d'un laboratoire, de 0 gr. 006 de SO⁴Ba pour 2 cc. de solution de Ba(OH)².

que, propionique) se dégagent en même temps que CO_2 dans une distillation, ce qui s'oppose à l'emploi des méthodes classiques de titrage ou de pesée d'un instrument absorbant. Je pense qu'elle pourrait servir à doser dans d'autres circonstances l'acide carbonique libre ou combiné.

Les tannins employés pour clarifier les vins,

PAR M. le Dr CARLES.

Au moment où la viticulture et le commerce s'apprentent à user de notables quantités de tannin, nous devons dénoncer une fraude assez commune qu'on fait subir à ce produit. Elle s'exerce surtout dans les petites villes, à la campagne et dans les pays où, à cause de la méconnaissance de l'identité de la matière, on réclame avant tout le meilleur marché (1).

Cette fraude consiste le plus souvent à vendre comme tannin (soi-disant spécial pour le vin rouge) de la poudre finement tamisée de noix de galles. Cette poudre est livrée en nature ou bonifiée plus ou moins avec du tannin.

Les galles de chêne de diverses origines constituent la matière première la plus courante pour l'extraction du tannin. Si la loi tolère, dans des conditions déterminées, l'addition de celui qui est commercialement pur au vin et aux autres boissons fermentées, c'est pour assurer le collage. A ce titre, elle ne peut accepter son remplacement par la poudre de galles. Il est exact que les matières solubles étrangères que les galles renferment sont en proportion assez faible ; mais elles existent (2), et cela seul suffit pour encourager les fraudeurs à introduire sournoisement dans les poudres tannifères des réserves d'extrait sec de vin. La vente de poudre de noix de galles en nature ou enrichie en tannin constitue donc une fraude.

On pourrait objecter que ces poudres-nature, obtenues avec des noix de bonne qualité, contenant près des $\frac{3}{4}$ de leur poids de tannin, méritent en réalité plus de confiance que certains tannins commerciaux de valeur bien secondaire ; nous en convenons, mais il n'en est pas moins vrai que, à notre avis, aucun des deux produits n'est légalement utilisable. L'un et l'autre s'éloignent trop du type commercialement pur.

(1) Nous avons reçu entre autres du haut Languedoc un produit en vérité bon marché, mais qui ne contenait pas 40 p. 100 de tannin. C'était une balayure quelconque.

(2) Les noix de galles sont relativement riches en cendres ; ces cendres sont très alcalines à cause de la présence dans les noix de sels de potasse à acides organiques (0,75 p. 100 de carbonate de potasse).

Ce dernier se présente sous la forme de poudre, ou d'aiguilles, généralement plus hydratées et moins riches que la poudre même. Lorsqu'on le mélange avec 5 ou 10 parties d'eau froide ou tiède, il se dissout peu à peu et forme en dix minutes une solution limpide ou légèrement louche, de couleur madère et d'odeur peu prononcée. 1 gr. de ce tannin, dissous dans 10 gr. d'eau, précipite 1 gr. environ de bonne gélatine commerciale dissoute dans 100 gr. d'eau. Dans les mêmes conditions, la poudre de galles ou les tannins plus ou moins impurs forment une bouillie qui reste plus ou moins louche et dans laquelle se manifeste l'odeur spéciale des galles (1).

En terminant, faisons remarquer aux partisans aveugles du bon marché que le plus souvent les tannins de cette catégorie sont les plus chers. Exemple : en voici un pur, dont 100 gr. précipitent 100 gr. de gélatine. On le vend 10 fr. le kilo. En voici un autre, dont 100 gr. ne précipitent que 60 gr. de gélatine et qu'on vend 8 fr. le kilo. Le rapprochement mathématique montre qu'au prix du premier, le deuxième ne vaut pas plus de 6 fr. Bien mieux, ce prix mérite encore une réfaction, parce que les impuretés que ce dernier apporte sont susceptibles de modifier le goût du vin ou de la boisson qui le reçoivent, parce qu'elles les rendent suspects et passibles des peines édictées par la loi.

Conclusions. — Pour tanniser les vins rouges et les vins blancs, les cidres, les bières et autres boissons, on ne doit employer que du tannin de qualité vérifiée ou garantie par le vendeur comme supérieure.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation quantitative du chrome et de l'aluminium; analyse de la chromite, par MM. BOURION et DESHAYES (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 28 juillet 1913). — Les auteurs ont montré précédemment (2) qu'en faisant agir, dans des conditions convenables, un mélange de chlore et de bichlorure de soufre sur un mélange d'oxydes chromique et ferrique, le chrome se sépare quantitativement à l'état de CrCl_3 insoluble.

Les auteurs ont appliqué la même méthode au dosage du

(1) Les cendres du tannin sont peu abondantes; celles de la noix de galles ou de tannins impurs le sont au contraire beaucoup et sont, en plus, riches en potasse et en phosphates.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 355.

chrome en présence de l'aluminium. Voici les différences qu'on observe :

1° La perte au feu à laquelle donnent lieu les mélanges d'oxydes de chrome et d'aluminium est beaucoup plus considérable que dans le cas de mélanges d'oxydes de chrome et de fer ; elle peut atteindre 9 p.100 dans les mélanges contenant plus de 50 p.100 d'alumine ;

2° Pour obtenir des résultats exacts, il faut ajouter aux oxydes du sulfate d'ammoniaque ;

3° Avec des mélanges dont la teneur en oxyde chromique est inférieure à 50 p.100, il y a toujours un faible résidu inattaqué, généralement blanc (alumine), parfois vert (oxyde chromique) ;

4° Les mélanges à plus de 60 p.100 d'oxyde chromique se comportent comme les mélanges d'oxydes chromique et ferrique ;

5° La dissolution dans l'eau de la combinaison des chlorures d'aluminium et de soufre se fait avec dégagement de chaleur, sans formation appréciable de soufre.

Les auteurs ont appliqué leur méthode à l'analyse de la chromite, qui est un chromite de fer $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{FeO}$ du groupe des spinelles, accompagné généralement de spinelle ordinaire $\text{Al}^2\text{O}^3\text{MgO}$.

Avant de soumettre cette chromite à l'action chlorurante, qui donnerait une attaque incomplète, on chauffe le minerai avec du sulfate mercurique à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge ; on effectue ainsi une attaque par SO^3 à une température élevée, qui donne des sulfates sans introduire de réactif fixe.

Le minerai est alors soumis pendant 5 heures à l'action chlorurante (voir ce Recueil, p. 355) ; on sépare alors la chromite en trois groupes :

1° Les corps fixes, qui restent dans la nacelle, renfermant la fraction de silice inattaquée, et les chlorures fixes de magnésium et de calcium.

2° Parmi les chlorures volatilisés, le chlorure de chrome insoluble, qui est recueilli sur un creuset de Gooch ;

3° Les chlorures volatils solubles de fer et d'aluminium.

Fluor et phosphore dans l'organisme animal. —

MM. ARMAND GAUTIER et CLAUSMANN. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 15 juillet 1913). — MM. Armand Gautier et Clausmann ont fait de nombreuses analyses ayant pour but de doser le fluor et le phosphore dans un très grand nombre d'organes pris sur l'homme ou sur les animaux. Nous regrettons de ne pouvoir reproduire ici les détails de ces analyses. Nous nous bornons à indiquer les conclusions que ces expérimentateurs tirent de leurs recherches.

Comme le phosphore, le fluor existe dans tous les organes et tissus de l'animal, mais à des degrés différents. Les tissus les

plus riches sont : l'émail, qui en contient de 418 à 480 milligr. par 100 gr. ; l'os, de 56 à 87 milligr. ; l'épiderme, 46 milligr.4. Viennent ensuite les cheveux et les poils, de 43 à 49 milligr.7 ; le thymus, de 4 à 11 milligr. ; le testicule, de 3 milligr. 3 à 4 milligr.2 ; le sang, de 2 milligr.5 à 4 milligr.4 ; le cerveau, 3 milligr.

Les organes les plus pauvres sont le cartilage, de 0 milligr.3 à 4 milligr.5 ; les tendons, 0 milligr.33 ; les muscles, de 0 milligr.6 à 0 milligr.15.

Les excréments, les urines et le foie sont très pauvres en fluor.

Les quantités ci-dessus indiquées se rapportent à 100 gr. d'organe sec.

Ces chiffres montrent que certains organes ou tissus contiennent 1.200 fois plus de fluor que d'autres.

Si l'on place en regard la quantité de fluor et la quantité de phosphore que contiennent les organes des animaux, on constate que les quantités de phosphore contenues dans les organes les plus divers, rapportées à une partie de fluor, diffèrent à peine du simple au double. Le rapport $\frac{P}{F}$ varie de 318 à 776. De tous les

tissus, les plus riches en fluor, par rapport au phosphore, sont l'émail, qui contient 1 partie de fluor pour 163 de phosphore, et le sang (1 partie de fluor pour 123 de phosphore).

Le fluor accompagne le phosphore dans tous les organes et croît toujours en même temps que le phosphore ; il suit plus particulièrement le sort des phosphates alcalino-terreux. Dans les os, il croît de l'épiphyse à la diaphyse, comme croissent les phosphates terreux. Dans le lait, il augmente avec les mêmes phosphates et leur est presque proportionnel.

Dans un même organe, la quantité de fluor varie beaucoup avec l'âge ; il augmente généralement jusqu'à l'âge adulte et diminue avec la vieillesse.

Le tissu musculaire, la rate et l'estomac sont remarquablement pauvres en fluor.

Le thymus est, après les os, les dents et les autres annexes de la peau, un des organes les plus riches en fluor comme en phosphore ; mais ici le fluor disparaît rapidement à mesure que l'animal grandit, comme décroît le phosphore.

La matière cérébrale grise contient presque autant de fluor que la blanche.

La quantité de fluor du poumon est relativement constante chez tous les animaux.

Le sang est relativement riche en fluor (3 milligr.5 pour 1.000 d'extrait sec).

Le fluor n'existe qu'en très petite proportion dans le lait de femme ; il varie peu avec l'âge du lait ou avec celui de la femme. Comme pour les phosphates, il est quatre fois plus abondant dans le lait de vache.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide carbonique. — M. L. W. WINKLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 421). — L'auteur décrit les modes opératoires qu'il recommande pour le dosage de CO_2 dans les eaux, dans les carbonates et dans l'air atmosphérique.

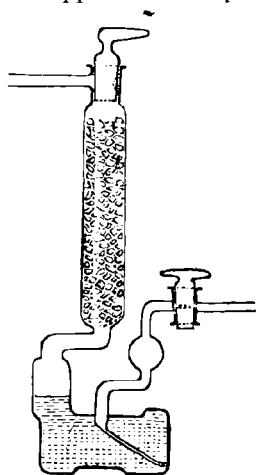
Dosage de l'acide carbonique total dans les eaux ordinaires. — Le procédé repose sur le déplacement de CO_2 par HCl et par l'hydrogène, et sur son absorption dans un appareil à potasse qu'on pèse avant et après ; le principe est évidemment impeccable, mais on n'obtient de résultats exacts que si l'on observe rigoureusement les détails du mode opératoire ; il faut, de plus, tenir compte de deux causes d'erreur en sens contraire : un peu de CO_2 est retenu dans l'eau, et un peu de vapeur d'eau est entraînée, malgré le tube dessiccateur à chlorure de calcium, jusqu'à l'appareil à potasse.

L'appareil se compose d'un flacon à goulot d'une capacité de 500 à 600 cc., qui reçoit un tube évasé d'environ 600 cc., rodé dans son ouverture ; ce tube porte latéralement une branche de dégagement qui correspond au tube de dessiccation et à l'absorbeur ; son orifice supérieur rodé s'assemble à un tube à entonnoir et à robinet dont la douille est effilée. Le dessiccateur est constitué par un tube en U contenant du chlorure de calcium granulé ; dans les deux branches, au-dessus du chlorure, on place de l'ouate, qui arrête les vésicules d'eau entraînée et qui remplit le même office qu'un laveur.

Le tube à potasse a une forme particulière, représentée par la figure ci-contre ; l'auteur le recommande, pour tous les dosages de CO_2 , même pour les analyses élémentaires.

La cuve de cet absorbeur contient 30 cc. ; on la garnit de lessive à 30 p. 100. Le tube montant, qui a une longueur de 10 centim. et un diamètre de 15 à 18 millim., reçoit 10 à 15 gr. de potasse granulée (en grains plus petits que des pois).

En vue d'établir les facteurs de correction dont il a été question plus haut, l'auteur a fait une série d'essais avec de l'eau exempte de CO_2 et du carbonate de soude de titre connu. Ces facteurs ne sont valables que pour les conditions de mode opératoire décrites ci-après et pour une contenance déterminée du



vase de décomposition. Pour un flacon de 525 cc.3, il a trouvé les facteurs suivants :

CO ² dosé en gr.	Valeur de correction en milligr.
0,00	— 2,0
0,26	— 1,4
0,45	— 0,6

On établira facilement par interpolation les valeurs intermédiaires.

Pour faire un dosage, on introduit 20 gr. de zinc granulé dans le flacon dont la contenance a été fixée exactement ; on remplit d'eau le flacon, non pas en versant tout simplement, mais en l'y faisant couler et cela assez longtemps pour être certain de déplacer la partie introduite au début et qui a pu perdre des gaz dissous. Le zinc a été préalablement décapé par HCl. On fixe les autres parties de l'appareil et l'on garnit le tube à entonnoir de 50 cc. d'HCl à 18 p.100, contenant par litre 0 gr.1 de Na²PtCl⁶.6H²O.

On remplit l'appareil à potasse d'hydrogène avant d'en prendre la tare pour ne pas avoir à en renouveler l'atmosphère avant de faire la pesée finale.

On fait d'abord couler la moitié de l'acide, puis un quart au bout d'une heure, et le reste au bout de 2 heures. La durée du déplacement est de 3 heures, la température étant d'environ 20°.

Pour la pesée de l'appareil à potasse, dont le poids est voisin de 100 gr., on recommande de le laisser pendant une heure environ dans la cage de la balance avant de peser ; la tare sera de préférence un vase en verre garni de mercure ou de grenaille de plomb et ayant à peu près le même volume extérieur que l'appareil, mais d'un poids un peu plus faible.

On graisse tous les robinets et les assemblages rodés avec un mélange de 1 partie de cire et 3 parties de vaseline.

En observant scrupuleusement tous ces détails, on arrive à des dosages d'une précision et d'une concordance remarquables.

Dosage de l'acide carbonique total dans les eaux minérales. — La méthode ci-dessus ne peut évidemment être appliquée aux eaux minérales riches en CO², qui ne peuvent être manipulées sans perte de gaz. On fait le prélèvement à la source au moyen d'un ballon de 250 cc., dont le col est constitué par un mince tube de verre ; on y introduit au laboratoire HCl à 10 p.100 et quelques grains de pierre ponce ; on fait bouillir, et l'on ferme avec un tube de caoutchouc et une pince à vis ; on pèse le vase, dans lequel on a fait ainsi un vide à peu près complet ; on y introduit à la source une certaine quantité d'eau ; une deuxième pesée donne le poids de la prise d'essai. Pour déplacer CO², on relie le col par le tube de caoutchouc avec un petit réfrigérant ascendant, qui communique, d'une part, avec un appareil à dessiccation et à absorption qu'on peut isoler par un robinet ; d'autre part,

avec un long tube fin qui plonge dans du mercure contenu dans une petite éprouvette à branchement latéral ; par ce branchement, les gaz peuvent se rendre dans un tube en U à chlorure de calcium, puis dans un absorbeur à potasse taré ; ces deux éléments sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe précédent.

Les liaisons étant assurées, on ouvre la pince du ballon ; le mercure monte à une certaine hauteur dans le tube fin. On introduit bulle à bulle de l'air sec et exempt de CO^2 jusqu'à ce que la pression soit réduite à 2 ou 3 centim. On ferme la communication de ce côté, et l'on chauffe doucement le ballon, le robinet de l'absorbéur à potasse étant ouvert ; on arrive à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à ce qu'il ne passe plus de bulles de gaz dans le mercure ; on écarte le brûleur et l'on ferme aussitôt le robinet de l'appareil à potasse ; on refroidit complètement le ballon, et on laisse rentrer de l'air sec ; celui-ci est renvoyé, en chauffant de nouveau presque à ébullition, vers l'absorbéur à potasse ; on recommence plusieurs fois cette opération, et enfin on reprend le poids de l'absorbéur pour avoir la quantité de CO^2 contenu dans la prise d'essai.

Si l'appareil est bien établi, le volume libre, c'est-à dire celui du tube du réfrigérant et du baromètre, n'est pas supérieur à 10 cc ; on laisse environ 100 cc. de vide dans le ballon. Dans ces conditions, il suffit de faire passer de l'air trois fois pour avoir un résultat précis.

Pour des dosages de haute précision, il est bon de remplacer le chlorure de calcium qui précède l'absorbéur à potasse par du chlorure de zinc anhydre ; on peut aussi prendre la précaution de mettre après l'absorbéur un petit tube à potasse pour prévenir les rentrées d'air extérieur pouvant apporter CO^2 .

Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates. — On utilise un appareil analogue à ceux de Moride ou Kipp avec tube de dégagement soudé latéralement au col du petit ballon ; dans ce tube de dégagement, placé en pente descendante, on peut mettre 2 à 3 gr. de zinc granulé ; les gaz sont desséchés dans un tube à chlorure de calcium et absorbés dans l'appareil à potasse déjà décrit. Cet absorbéur a été taré plein d'hydrogène. Le carbonate est introduit dans la fiole avec 10 cc. d'eau exempte de CO^2 , et un fragment de zinc. On décompose par HCl à 10 p. 100 bouilli ; on fait ensuite tomber dans le liquide acide le zinc contenu dans la branche de dégagement. L'hydrogène déplace CO^2 ; au bout de 20 minutes, on peut reprendre le poids de l'absorbéur à potasse.

Dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique. — L'auteur recommande la méthode des flacons de Pettenkofer, mais au lieu d'y insuffler l'air, on l'y introduit par aspiration. Il s'agit d'une bouteille de plusieurs litres, dont le goulot rodé peut être exactement obturé par le col également rodé d'une petite fiole jaugée

de 50 cc. L'ensemble ajusté représente donc un vase exactement fermé par un bouchon en verre creux ; l'étanchéité est assurée en graissant les parties rodées avec le même corps gras que celui indiqué plus haut. La petite fiole est remplie d'eau de chaux jusqu'au trait de jauge ; le grand flacon est rempli d'air avec les précautions voulues pour éviter d'y introduire des poussières. On le renverse, et l'on ajuste la fiole-bouchon ; on agite, et, au bout de quelques heures, on renverse pour recueillir le liquide dans le bouchon creux. Lorsque le liquide s'est clarifié par dépôt, on en prélève 25 cc., qu'on titre en présence de la phénolphthaléine par une liqueur chlorhydrique.

E. S.

Plaque de silice perforée destinée à empêcher l'accès des gaz de la flamme dans un creuset pendant l'incinération. — M. A. C. CUMMING (*Chemical News.*, 1913, p. 169). — La figure ci-contre représente une plaque en silice d'une largeur de 12 centim., percée en son centre d'une ouverture de dimension telle qu'un creuset n'y pénètre qu'à moitié. Cette plaque est maintenue inclinée. Les gaz de la flamme n'ont donc pas accès à l'intérieur du creuset pendant l'incinération.

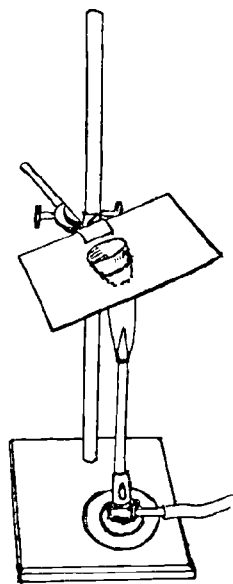
Avec ce dispositif, du carbonate de chaux, placé dans un creuset de platine, est rapidement transformé en chaux vive avec un bon brûleur Bunsen ; avec un bec Meker, la transformation est complète en quelques minutes, même dans un creuset de porcelaine.

L'appareil est utile également dans des cas tels que l'incinération de l'oxyde de nickel, pendant laquelle il y a danger de réduction ; il est indispensable pour éloigner les gaz de la flamme dans le dosage du soufre dans les charbons.

L'idée première de ce dispositif est due à Löwe, qui se servait de disques en argile. Hillebrand proposa l'emploi d'une feuille d'amiante doublée en son milieu d'une feuille de platine perforée et assez épaisse. La plaque de silice a sur celle-ci l'avantage du bon marché et de la rigidité.

Le trou de la plaque de silice est percé au tour au moyen d'un tube de cuivre d'une dimension convenable, dont le tranchant est recouvert de carborandum et d'un lubrifiant.

H. C.



Application de la méthode volumétrique de Pemberton à l'analyse de tous les engrais phosphatés.

— M. L. LEDOUX (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*). — Le principe de la méthode Pemberton consiste à dissoudre le précipité de phosphomolybdate ammonique dans un excès de solution de potasse caustique titrée et de déterminer cet excès au moyen de SO^4H^2 équivalent; l'application de ce procédé à certaines solutions phosphoriques donne lieu à des déboires, soit que le précipité molybdique ne soit pas d'une pureté suffisante, soit pour d'autres causes (présence d'acide citrique, etc).

Il y a quelques années déjà, M. L. Ledoux a montré qu'en se servant de l'agitateur mécanique, on peut précipiter à froid l'acide phosphorique par le molybdate, au lieu d'opérer à chaud comme le veut la méthode classique. L'avantage du nouveau mode opératoire réside dans l'obtention d'un précipité absolument pur et exempt d'acide molybdique: c'est sur ce précipité que la méthode de Pemberton a donné, entre les mains de M. Ledoux, des résultats d'une concordance absolue avec ceux fournis par la méthode officielle, habituellement suivie pour l'analyse des engrais phosphatés.

Voici quelques détails sur la préparation des réactifs et le mode opératoire.

Liquieurs titrées: la solution de potasse caustique est préparée de telle façon que 1 cc. corresponde à 1 milligr. de P^2O^5 ; la solution phosphorique renferme 10 gr. de phosphate sodique par litre; on y dose P^2O^5 par pesée et par volumétrie; le titre de SO^4H^2 correspond à celui de la potasse.

Obtention du précipité à froid. — a) *Superphosphates*: On prélève des solutions aqueuse et au citrate 25 cc.; on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure ferrique, puis 15 cc. d' AzO^3H concentré: on fait bouillir pendant dix minutes; on refroidit et l'on ajoute 10 cc. d'ammoniaque ($D=0,920$); on refroidit et l'on porte à l'agitateur mécanique avec 100 cc. de liqueur molybdique (formule officielle).

b) *Scories de déphosphoration*: (Dosage de P^2O^5 total). Dans un ballon de 500 cc., on traite à l'ébullition 5 gr. de scories par 10 cc. d' AzO^3H concentré et 20 cc. d' HCl concentré; on maintient l'ébullition jusqu'à précipitation de la silice; on complète 500 cc. avec de l'eau distillée, et l'on prélève 25 cc. de la solution; on ajoute un léger excès d'ammoniaque; on redissout le précipité formé au moyen d'un peu d' AzO^3H ; on introduit alors 5 cc. d'acide citrique à 10 p. 100, puis 10 cc. d' AzO^3H concentré; on fait bouillir pendant 10 minutes; on refroidit et l'on additionne de 10 cc. d'ammoniaque ($D=0,920$); on refroidit; on dilue et l'on porte à l'agitateur mécanique avec 100 cc. de liqueur molybdique (formule officielle).

c) *Phosphates minéraux*: Comme pour les scories.

d) *Scories de déphosphoration* : Dosage de P_2O_5 soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100 (Méthode de Wagner).

On prélève 25 cc. de la solution citrique ; on ajoute 15 cc. d' AzO^3H concentré ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on refroidit ; on additionne de 10 cc. d'ammoniaque ($D=0.920$), et l'on porte à l'agitateur mécanique avec 100 cc. de liqueur molybdique. L'agitation mécanique doit durer une demi-heure.

Traitement du précipité molybdique. — On le recueille sur un filtre de 9 centim. de diamètre ; on le lave d'abord à l'eau nitrique (1 p. 100 d' AzO^3H), puis à l'eau pure, jusqu'à disparition de toute acidité, ce qui nécessite environ 100 cc. Ce lavage à l'eau pure peut être fait en toute sécurité, le précipité obtenu dans les conditions indiquées plus haut étant cristallin et insoluble dans l'eau distillée. Le précipité lavé est porté ensuite dans le vase où l'on a opéré la précipitation ; on ajoute un peu d'eau distillée, puis 50 cc. de la solution titrée de potasse caustique ; on déchiquette le filtre, et l'on titre par SO^4H^2 équivalent en présence de quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphaléine ; on retranche des 50 cc. de KOH le nombre de cc. de SO^4H^2 employés, et le chiffre restant est multiplié par 5 pour les superphosphates et par 4 pour les scories, ce qui donne la teneur en P_2O_5 p. 100.

L'auteur insiste sur les nombreux avantages de la méthode volumétrique ainsi pratiquée : rapidité, économie (suppression du platine), travail hygiénique (toutes les manipulations, sauf la dissolution des scories ou des phosphates, se faisant à froid) ; aussi espère-t-il voir bientôt ce procédé prendre rang parmi les méthodes officielles.

Nouvelle méthode rapide pour le dosage du carbone dans le fer et ses allages. — M. E. SZASZ (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 281). — L'auteur a établi une méthode rapide pour déterminer le carbone dans un acier ou un alliage. Le principe de ce procédé est la combustion du fer dans l'oxygène et la détermination du volume de CO_2 formé ; on peut, au moyen de l'oxygène sec, brûler 1 gr. de tournure de fer à 1.100° ou 1.200° en 1 à 2 minutes ; la lecture du volume de CO_2 est, au point de vue de la rapidité et de l'exactitude, préférable à la pesée ou au titrage. Elle n'est toutefois applicable qu'en effectuant la combustion dans des conditions déterminées, qui permettent de réduire considérablement l'excès d'oxygène dans les produits gazeux de la combustion ; on sait que, dans le chauffage de l'acier dans un courant d'oxygène, on observe une période où l'absorption de celui-ci est très intense ; le flacon laveur qui suit le brûleur indique un courant de gaz beaucoup plus faible que celui qui barbotte dans le laveur de tête. Cette absorption se produit à une température déterminée.

On réduit le volume d'oxygène à employer en excès en diminuant le plus possible la capacité du tube à combustion.

La figure 1 représente à environ 1/3 de grandeur naturelle l'appareil à combustion. A et B sont des tubes de platine établis d'un seul morceau. En A se trouve la petite nacelle K, couverte d'une petite plaque en terre réfractaire ; celle-ci a pour but de retenir les particules qui pourraient être projetées au dehors à cause de la

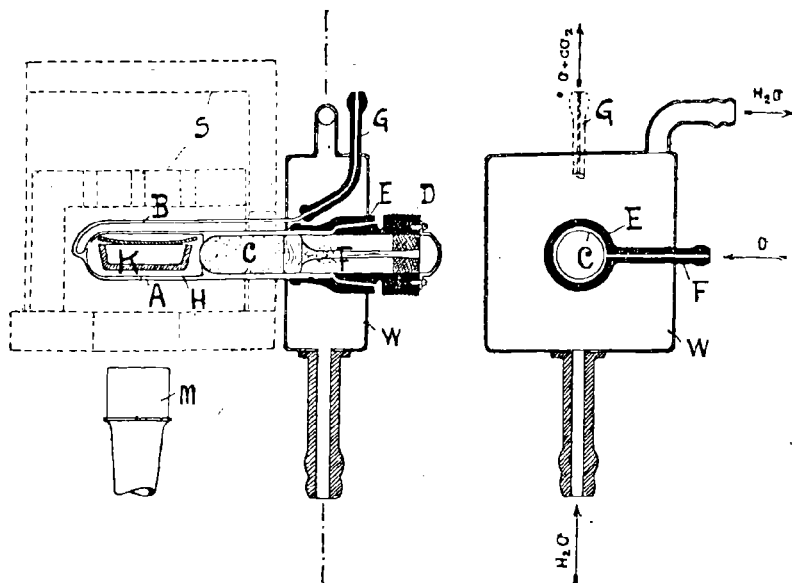


Fig. 1.

vivacité de la combustion. H est un dé de sûreté en platine pour le cas où la nacelle adhérerait par fusion ; on peut l'extraire facilement du tube et la nettoyer avec HF et HCl. Le tube de platine A est soudé à l'ajutage E, qui passe dans le réfrigérant à eau W. L'introduction de l'oxygène se fait par le branchement F, et l'évacuation des gaz par G. La fermeture est obtenue par le bouchon D, qui est rodé en E. W, E, D, C et F sont en nickel. D porte un tube en nickel C, recouvert d'une mince couche de platine et rempli d'alumine bourrée, qui constitue une fermeture hermétique et empêche le rayonnement.

Ces dispositions, ainsi que la faible section du tube B (1 millim.5), réduisent la capacité de l'appareil au minimum soit 30 à 32 cc. ; on peut ainsi employer une burette à gaz de 150 cc. portant des divisions sur 50 cc.

Il y a lieu de tenir compte de la possibilité de formation d'oxyde de carbone dans la combustion de l'acier ; cette question a déjà été très discutée sans qu'on soit fixé sur la réalité de cette formation. L'auteur a fait des essais qui la confirment net-

tement et qui imposent le passage des gaz sur de l'oxyde de cuivre.

Il faut également prendre des précautions pour éviter la présence de l'oxyde de carbone dans l'oxygène, si l'on utilise le gaz industriel en bouteilles d'acier. Pour parer à ces deux causes d'erreur, le gaz passe d'abord dans un tube en quartz contenant du platine ou de l'oxyde de cuivre et chauffé avant d'arriver à la colonne à chaux sodée ; après le tube à combustion, les gaz passent également dans un tube en quartz garni de cuivre et chauffé.

La figure 2 représente l'appareil complet ; P est l'appareil à combustion décrit ci-dessus ; il est entouré d'une double voûte en terre réfractaire S, visible aussi dans la figure 1. Le chauffage se fait avec un gros brûleur Méker ou autre, dont l'orifice est à 1 centim. 1/2 du tube de platine dans la boîte en terre réfractaire. On peut ainsi obtenir facilement une température de 1.000° dans le tube à combustion en une minute 1/4 et 1.150° à 1.200° dans la minute suivante.

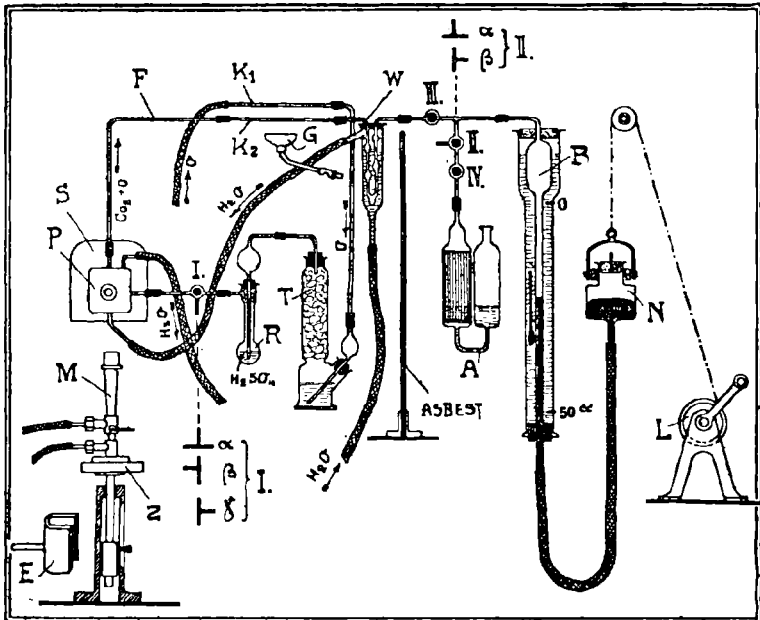


Fig. 2.

L'oxygène arrive par K^1 dans la colonne à chaux sodée T, puis dans l'appareil de sûreté R et enfin à l'appareil P. Les gaz de la combustion sortent par le tube capillaire F et arrivent au tube de quartz K^2 . Celui-ci est chauffé en même temps que K^1 par un brûleur à flamme aplatie G. K^1 contient un fil de platine fin, K^2 un mince fil de cuivre, qui est rapidement transformé en oxyde.

De K^2 les gaz passent dans le réfrigérant à eau W par un tube

à boules, mince, courbé en U ; ce tube est rempli aux 2/3 environ de toutes petites perles de verre entre lesquelles on a introduit 0 cc.3 à 0 cc.4 (pas plus) d'une solution concentrée d'acide chromique qui sert à absorber SO² que peuvent contenir les gaz et qui n'a pas besoin d'être renouvelée souvent. De ce réfrigérant les gaz parviennent dans le mesureur B, rempli de mercure, dans lequel on introduit quelques gouttelettes d'eau par le robinet à trois voies II. L'absorption de CO² se fait par une lessive concentrée de potasse dans l'appareil d'Orsat A.

L'oxygène doit être fourni par un gazomètre qui fonctionne à pression faible et constante au moyen d'un appareil auxiliaire à niveau constant qui assure un écoulement d'eau régulier.

Pour préparer l'essai, on remplit l'appareil d'oxygène, opération qui n'a besoin de se faire qu'une fois par jour, la manœuvre des robinets I, II, III, IV permettant l'expulsion de l'air suivant les besoins ; la prise d'essai a été introduite dans le tube à combustion ; dès l'introduction d'oxygène, le brûleur G a été allumé.

On chauffe pendant 1 minute 1/2 en observant la hauteur barométrique dans le mesureur et en maintenant par la cuvette mobile N une dépression d'environ 6 centim. de mercure. Au bout de 1 minute 1/2, la période d'absorption est certainement atteinte ; on ouvre le robinet III, et l'on abaisse la cuvette N avec une rapidité telle qu'on atteigne le trait 50 en 2 minutes lorsqu'on brûle de l'acier ou du fer brut ; en 3 minutes lorsqu'on traite des alliages. On ferme aussitôt le robinet III ; on tourne I dans la position β et l'on éloigne le brûleur.

On lit le volume total de gaz dans le mesureur, puis après absorption de CO² par trois passages dans l'appareil d'Orsat. La différence est le résultat, qu'on corrige suivant les indications du thermomètre et du baromètre.

Au dosage suivant, l'oxygène contenu dans le mesureur sert à chasser l'air de l'appareil de combustion. Le temps nécessaire à un dosage de carbone dans un acier ou un fer brut est de 8 à 9 minutes, la pesée de l'échantillon étant faite. On prend :

1 gr.	pour une teneur en carbone de	0 à 2 p.100
0,5	—	2 à 4 —
0,25	—	4 à 8 —

Il faut environ 500 cc. d'oxygène pour une prise de 1 gr. ; 1 gr. de fer exige théoriquement 300 cc. d'oxygène (à 0° et 760 millim.).

Pour l'acier et le fer brut, on brûle la substance seule, et l'on prend des fins copeaux passant au tamis à 100 mailles au centim. carré.

Le spiegel et le ferro-manganèse ne sont pas, contrairement à ce qu'on indique généralement, plus difficiles à brûler que le fer, mais il se forme, à la surface des grains, une croûte qui empêche la combustion d'être complète ; c'est surtout le cas pour

les alliages à haute teneur en manganèse : il suffit de mélanger la prise d'essai avec un corps inerte, de l'alumine, de l'oxyde de fer ou de la fine poudre de quartz, par exemple.

Les aciers à coupe rapide doivent être traités de la même manière, car le résidu retient souvent des gaz par occlusion ; de même le ferro-tungstène.

Le ferro-molybdène brûle facilement sans addition, mais le résidu fondu monte facilement au bord de la nacelle, et, de plus, le trioxyde de molybdène est assez facilement volatil pour aller se condenser dans les parties froides de l'appareil et les obstruer ; on doit mélanger la prise avec de l'oxyde de magnésium lourd fraîchement calciné. Le ferro-vanadium monte également, mais ne donne pas de produit volatil ; on peut employer, pour corriger, la magnésie ou l'alumine. Le ferro-titane se traite sans mélange.

Le ferro-chrome doit être brûlé en le mélangeant intimement avec le double de son poids de chromate de baryum et autant de fins copeaux d'acier de titre connu ; comme ce mélange est volumineux, on n'opère que sur 0 gr 4 ou 0 gr.5, si l'on emploie des nacelles à parois minces.

E. S.

Dosage du carbonate de sodium et du cuivre dans la bouillie bourguignonne par titrage avec la lessive de potasse. — M. H. J. F. DE VRIES (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 350).

— 2 gr. de la poudre sèche sont introduits dans une fiole jaugée de 100 cc. en verre d'Iéna avec une quantité de SO_2H^2 suffisante pour en avoir un excès aussi faible que possible ; on chauffe pour dissoudre, et l'on fait bouillir pour chasser CO_2 ; après refroidissement, on jauge et l'on filtre. 25 cc. du liquide limpide sont introduits dans un bécher en verre d'Iéna de 150 à 200 cc., et l'on détermine l'excès d'acide en titrant avec une solution de potasse N/10, sans indicateur, en s'arrêtant au moment où se produit un trouble persistant ; au début, la solution alcaline est versée rapidement, puis goutte à goutte en agitant. La dernière goutte qui donne le précipité n'est pas comptée. Soit Z le nombre de c. cubes d'acide N 10, L le nombre de c. cubes de potasse N/10, le titre apparent du produit en carbonate de sodium = $(Z - 4L) 0,265p. 100$.

On désigne ce résultat comme titre apparent parce qu'on dose ainsi comme Na_2CO_3 le NaHCO_3 que peut contenir le mélange.

A l'essai neutralisé comme on vient de le dire, on ajoute 6 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine (1 gr. pour 100 cc. d'alcool à 60°), et l'on titre le cuivre en continuant à verser la lessive de potasse goutte à goutte avec un débit réglé autant que possible à 120 gouttes par minute ; on prend comme terme le virage de la couleur bleu-verdâtre du précipité au bleu-violet ou outremer ; on peut apprécier très nettement ce virage à

une goutte près, en opérant au-dessus d'une surface blanche et en comparant la couleur virée avec celle du précipité obtenu dans une solution de 300 milligr. de sulfate de cuivre dans 30 cc. d'eau, précipitée avec la même rapidité, mais sans phénolphtaléine. Ce titrage n'est exact qu'autant qu'on observe scrupuleusement les conditions indiquées, car les propriétés et la couleur du précipité formé sont influencées par la concentration des solutions et la rapidité du titrage. Si K = le volume de KOH N/10 employé, la teneur en $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq}$ = $3,36 K$ p. 100, et la teneur en cuivre = $0,8556 K$ p. 100.

Pour vérifier si le produit contient du bicarbonate de sodium, on dose CO_2 et l'on compare au résultat donné par le dosage du Na_2CO_3 apparent; on peut ainsi calculer la teneur réelle.

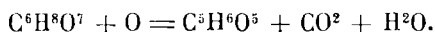
L'auteur a comparé cette méthode avec les procédés électrolytique et iodométrique; il n'y a de différences relativement au dosage du cuivre que pour les produits contenant des substances susceptibles de fixer de l'acide ou de la lessive; ce cas s'est présenté 2 fois sur 19; dans ce cas, le résultat du titrage est trop fort.

E. S.

Dosage de l'acide citrique en présence de certains autres acides. — M. L. GOWING-SCOPES (*The analyst*, 1913, p. 12).

— Jusqu'à ces temps derniers, la seule méthode connue pour le dosage de l'acide citrique consistait à le précipiter à l'état de citrate tricalcique. Il a été démontré par O. von Spindler que cette méthode n'est pas exacte. Denigès a imaginé une méthode par laquelle l'acide citrique est oxydé à l'état d'acide acétone-dicarboxylique, qu'il précipite sous la forme d'un composé mercurique insoluble. Ce procédé a été examiné par Beau, L. Robin et E. Desmoulière. L. Robin prétend que le procédé de Denigès ne lui a pas donné grande satisfaction et propose de précipiter l'acide citrique à l'état de sel de cadmium. E. Desmoulière trouve le procédé Denigès imparfait au point de vue quantitatif. D'un autre côté, Beau prétend que le procédé Denigès, modifié d'après ses recherches, lui a donné pleine satisfaction et il a décrit celui-ci dans un ouvrage intitulé : *Lait et produits de la laiterie*. En dehors de ces méthodes, M. Spica propose de précipiter l'acide citrique à l'état de citrate de chaux, de faire digérer celui-ci avec SO_4H^2 concentré et de mesurer l'oxyde de carbone dégagé.

La présente note a pour but d'examiner le procédé Denigès modifié par Beau. Ce procédé repose sur l'oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse, qui le transforme en acide acétone-dicarboxylique, avec production de CO_2 et H_2O .



L'acide acétone-dicarboxylique, traité par un excès de sulfate mercurique, donne un précipité blanc de dicarboxysulfo-acétone mercurique. Ce précipité, qui est insoluble dans l'eau, est dissous

dans HCl ; on ajoute un excès d' AzH^3 , ainsi qu'une quantité connue de cyanure de potassium N/10, et l'on titre avec une solution N/10 de nitrate d'argent en employant l'iodure de potassium comme indicateur.

Beau précipite la caséine dans le lait par le réactif Denigès au sulfate mercurique : il filtre et dose l'acide citrique dans le filtratum de la manière suivante : 100 cc. du filtratum sont oxydés par une solution de permanganate de potasse à 1 p.100 ; le liquide étant chauffé à l'ébullition, on enlève la flamme, et la solution de permanganate est ajoutée goutte par goutte, la fiole étant agitée après chaque addition. Le liquide devient bientôt trouble, et il se forme un précipité blanc-jaunâtre. L'addition de permanganate est toutefois continuée jusqu'à ce que le précipité tombe brusquement au fond de la fiole et que le liquide surnageant soit limpide. Pour arriver à ce point, 5 à 10 cc. de solution de permanganate sont nécessaires : un léger excès de réactif est sans inconvénient. Le précipité possède une couleur brunâtre, due à l'entraînement d'une petite quantité de bioxyde de manganèse ; celui-ci, du reste, peut facilement s'éliminer en chauffant le liquide jusqu'à l'ébullition, enlevant le brûleur et ajoutant un peu d'eau oxygénée jusqu'à obtention d'un précipité entièrement blanc. Généralement 5 à 10 gouttes d' H^2O^2 suffisent amplement. Le précipité est séparé par filtration, dissous, puis titré comme il a été dit plus haut.

Ces essais ont été menés comme il vient d'être dit, mais au lieu de titrer le précipité, celui-ci a été recueilli dans un creuset de Gooch et séché jusqu'à poids constant. Les résultats ont considérablement varié. D'un autre côté, suivant l'addition d'une plus ou moins grande quantité de réactif, d'une ébullition plus ou moins prolongée, etc., les résultats ont continué à varier sans raison bien déterminée.

D'autres agents oxydants ont été expérimentés. AzO^3H ne paraît pas transformer l'acide citrique en acide acétone-dioxy-carboxylique, ou bien il maintient le précipité en solution. Le bichromate de potasse donne un précipité de couleur ocreuse, qui est rapidement oxydé, ce qui a obligé l'auteur à abandonner ce composé ; du reste, Spindler a employé ce corps pour la recherche qualitative de l'acide citrique et il a établi que le précipité obtenu dans ce cas contient du chrome et du mercure.

Le brome et le chlorure ferrique n'ont donné aucun résultat. Le persulfate d'ammoniaque et l'eau oxygénée donnent un précipité blanc, qui se sépare bien de la solution bouillante, mais si on l'étudie quantitativement, les résultats obtenus sont contradictoires.

Il a été reconnu que l'eau oxygénée oxyde le précipité à 100° ; à une température plus basse, les résultats ne sont pas satisfaisants. Un grand nombre d'expériences ont été faites à des tempé-

ratures variant de 16 à 53°, en employant la même proportion d'acide citrique dans chaque cas. Les précipités, après filtration et dessiccation, ont été pesés d'heure en heure. Leur poids augmente graduellement pour arriver à un maximum, mais pour diminuer ensuite rapidement, et, si on les maintient à la température de 53°, ils disparaissent complètement au bout de quelques jours. Il semble que le précipité, dès sa formation, s'oxyde et surtout lorsque la totalité de l'acide citrique a été précipité. Ces expériences montrent pourquoi les résultats obtenus par le procédé de Beau sont très variables ; le bioxyde de manganèse étant éliminé avec l'eau oxygénée, une partie du précipité est oxydée à l'état d'acétone.

L'emploi de l'eau oxygénée ayant été reconnu comme défectueux, celui du permanganate de potasse a été conservé, mais, afin d'éliminer le bioxyde de manganèse entraîné, plusieurs substances ont été essayées au lieu et place de H^2O^2 ; quelques-unes, comme l'acide oxalique, possèdent un trop grand pouvoir réducteur et décomposent une partie du précipité, tandis que d'autres n'ont pas suffisamment d'action pour enlever MnO^2 . Après de nombreux essais, l'auteur a reconnu que de meilleurs résultats peuvent être obtenus par l'emploi d'une solution de formaline. L'acide citrique étant oxydé à 100° par le permanganate de potasse jusqu'à obtention d'un précipité légèrement brunâtre, on ajoute de la formaline, et le mélange est porté à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité apparaisse parfaitement blanc. Le tableau suivant donne la relation :

Poids du précipité
Poids de l'acide citrique employé

pour plusieurs séries d'expériences faites :

Acide citrique seul			Acide citrique en présence des autres acides	
1 ^{re} série	2 ^e série	3 ^e série	Acides	Rapport
3,55	3,83	3,57	Acide succinique.....	3,91
3,65	3,85	3,48	— tartrique.....	5,29
3,50	3,84	—	— lactique.....	3,93
—	3,77	—	— citrique seul (comme contrôle).	3,92

Les poids des autres acides employés étaient trois fois celui de l'acide citrique. Le rapport variant d'environ 3,5 à 3,9 laisse apercevoir qu'on peut commettre une assez forte erreur dans le dosage. Ces variations paraissent être dues à l'action oxydante de MnO^2 sur le précipité lui-même.

Après avoir essayé sans résultat de titrer le précipité avec

divers réactifs, l'auteur a finalement abandonné le principe de cette méthode, ayant reconnu que l'emploi d'une solution nitrique de nitrate de manganèse et de nitrate mercurique donne, en présence de l'acide citrique, un précipité dont la composition est plus constante que celle du précipité obtenu par le procédé Denigès ; il propose son nouveau procédé dont voici le détail.

Le réactif qu'il emploie est préparé comme suit :

51 gr. de nitrate de mercure et 51 gr. de nitrate de manganèse sont additionnés de 68 cc. environ de AzO^3H concentré ; on ajoute au mélange 100 cc. d' H^2O , et, lorsque la solution des sels est obtenue, le volume est amené à 250 cc. ; on filtre ; 10 cc. de ce réactif sont employés pour un essai.

Le dosage est fait de la manière suivante :

Une proportion de substance ne contenant pas plus de 0gr.040, mais pas moins de 0gr.001 d'acide citrique, est exactement neutralisée avec la soude $N/10$, en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; on ajoute 10cc. du réactif précédent, et le tout est amené au volume de 200cc. avec de l'eau. Le mélange est porté à l'ébullition dans une fiole munie d'un réfrigérant à reflux, et cela pendant 3 heures ; on recueille le précipité dans un creuset de Gooch, et on le lave convenablement avec l'eau froide ; on sèche à l'étuve à eau pendant cinq heures ; le poids reste constant au bout de ce temps, et, si l'on prolonge plus longtemps la dessiccation, la perte subie ne varie pas de plus d'un milligramme. Le précipité obtenu est blanc avec une très légère teinte jaunâtre, si l'on a opéré convenablement. Si le précipité est fortement jaune, cela indique la présence de sels basiques, et les résultats obtenus dans ce cas sont un peu élevés.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec ce procédé :

Poids d'acide citrique employé	Acide citrique trouvé facteur = 0,1667	Différence	Poids du précipité	Facteur
0,0027	0,0027	0,0000	0,062	0,1667
0,0055	0,0054	- 0,0001	0,0325	0,1692
0,0083	0,0084	+ 0,0001	0,0502	0,1653
0,0125	0,0124	0,0001	0,0744	0,1680
0,0080	0,0083	+ 0,0003	0,0497	0,1610
0,0159	0,0159	0,0000	0,0956	0,1663
0,0240	0,0241	+ 0,0001	0,1447	0,1657
0,0312	0,0308	- 0,0004	0,1850	0,1687
0,0144	0,0147	+ 0,0003	0,0880	0,1636
0,0144	0,0145	+ 0,0001	0,0868	0,1659
0,0144	0,0141	- 0,0003	0,0818	0,1698
0,0144	0,0140	- 0,0004	0,0838	0,1719
0,0173	0,0172	- 0,0001	0,1034	0,1673
0,0172	0,0172	0,0000	0,1040	0,1670
0,0140	0,0142	+ 0,0002	0,0853	0,1642
0,0140	0,0140	0,0000	0,0838	0,1670

Le facteur moyen est égal à 0,1667.

Ce tableau montre que la quantité d'acide citrique trouvée est bien en rapport avec la proportion d'acide employé et que l'erreur maxima ne dépasse pas 1/2 milligr.

Le tableau ci-après relate les résultats obtenus en opérant sur des quantités très faibles d'acide citrique :

Poids d'acide citrique employé	Poids d'acide citrique trouvé	Différence	Poids du précipité
0,0005	0,0008	+ 0,0003	0,0046
0,0011	0,0012	+ 0,0001	0,0070
0,0022	0,0021	- 0,0001	0,0125

On peut constater, d'après les résultats obtenus, que les quantités d'acide citrique inférieures à 1 milligr. donnent des résultats trop élevés ; la limite de dosage peut être considérée à environ cette proportion ; néanmoins, au-dessous de 3 milligr., il est nécessaire d'opérer très soigneusement.

Des essais ayant été faits en présence d'autres acides, les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Acides	Poids d'acide employé	Acide citrique employé	Acide citrique trouvé	Différence	Poids du précipité
Tartrique.....	0,0150	0,0144	0,0145	+ 0,0001	0,0872
—	0,0150	0,0172	0,0169	- 0,0003	0,1014
—	0,0300	0,0172	0,0167	- 0,0005	0,1904
Succinique.....	0,0150	0,0144	0,0143	- 0,0001	0,0858
—	0,0150	0,0140	0,0136	- 0,0004	0,0818
—	0,0300	0,0140	0,0137	- 0,0003	0,0822
Malique.....	0,0150	0,0143	0,0200	+ 0,0057	0,1202
—	0,0150	0,0144	0,0163	+ 0,0019	0,0976
—	0,0150	0,0156	0,0204	+ 0,0048	0,1223
Lactique.....	0,0150	0,0140	0,0155	+ 0,0015	0,0932
—	0,0250	0,0173	0,0215	+ 0,0042	0,1492
—	0,0480	0,0173	0,0296	+ 0,0122	0,1774
Oxalique.....	0,0150	0,0144	0,0142	- 0,0002	0,0850
Benzoïque.....	0,0150	0,0140	0,0138	- 0,0002	0,0827
Salicylique.....	0,0150	0,0140	0,0173	+ 0,0033	0,1038
Phosphorique..	0,0150	0,0140	0,0147	+ 0,0007	0,0880

En présence des acides tartrique, succinique, oxalique, benzoïque, phosphorique, sulfurique et acétique, les résultats obtenus sont exacts, mais avec les acides malique, lactique et salicylique, les résultats ne sont qu'approximatifs.

En présence de l'acide salicylique, on obtient un précipité de coloration rouge-saumon, qui probablement est un composé nitré ; avec l'acide tannique, il se forme un volumineux précipité brun-orangé.

Le précipité obtenu dans le dosage de l'acide citrique contient environ 72,5 à 74,0 de mercure et 4 p.100 d'acide nitrique ; il est très soluble dans HCl, SO^4H^2 et AzO^3H concentré ; par dessiccation, il devient moins soluble dans ces acides ; il est soluble aussi dans les sels haloïdes, ce qui fait qu'il ne peut plus être précipité lorsqu'on le dissout dans HCl. Lorsque l'essai est bien conduit, il filtre aisément, et le précipité se lave parfaitement, sans crainte qu'il passe au travers du filtre. Ce précipité peut être séché plus rapidement qu'il n'a été indiqué, et, en 3 heures à 110° , il accuse un poids constant. Pour sa formation, les 3 heures d'ébullition sont considérées comme un temps maximum, car, si l'on maintient celle-ci plus longtemps, des composés basiques tendent à se précipiter.

Conclusion. — 1^o L'auteur a montré que la méthode de Beau n'est pas exacte et que l'imperfection est due à l'addition de H^2O^2 pour éliminer MnO^2 ; de plus, on ne peut employer aucun autre agent d'oxydation. MnO^2 formé ne peut être enlevé sans oxyder ou réduire le précipité. En solution chaude, MnO^2 oxyde lentement celui-ci.

2^o Le précipité ne peut être dissous et reprécipité.

3^o L'auteur a reconnu qu'un mélange à parties égales de nitrate mercurique et de nitrate de manganèse en solution nitrique réagit sur l'acide citrique en donnant, après une ébullition prolongée, un précipité qui représente exactement six fois le poids d'acide citrique. D'autre part, le dosage de l'acide citrique, fait en présence des acides tartrique, succinique, etc., a été reconnu ne pas être modifié par ceux-ci ; la présence des acides malique et lactique modifie la réaction, et l'on obtient des résultats trop élevés.

H. C.

Dosage des colloïdes dans les eaux résiduaires. — M. P. ROHLAND (*Z. f. Kolloide*, 1913, p. 41, d'après *Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 203). — Il est intéressant de pouvoir doser les colloïdes dans les eaux résiduaires, car ces corps peuvent exercer les actions les plus nuisibles. Le procédé proposé repose sur la propriété des corps colloïdes dissous d'adsorber les matières colorantes par coagulation en les rendant insolubles ; 50 à 100 cc. d'eau, débarrassée des matières en suspension, sont concentrés à consistance sirupeuse, au bain-marie, avec 1 cc. d'une solution de bleu d'aniline à 1 p.100 ; la quantité de résidu coloré est déterminée en filtrant sur filtre taré et lavant à l'eau chaude. La matière colorante non absorbée est déterminée colorimétriquement. La teneur en colloïdes $K = c - (a - b)$; a est la concentration de la solution colorée, b la partie non absorbée et c le poids du résidu.

E. S.

Dosage de l'eau dans le fromage. — M. UTZ (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1913, p. 271). — L'auteur recommande le procédé de dosage *direct* indiqué par C. Mai et E. Rheinberger et dont voici le mode opératoire : l'eau est déplacée par distillation avec un liquide non miscible, à point d'ébullition supérieur à 100° ; on mesure l'eau recueillie. On utilise une fiole d'Erlenmeyer en verre d'Iéna de 300 cc. de capacité, portant un trait de jauge à 200 cc. et relié à un réfrigérant ; à la suite de celui-ci, vient un collecteur également muni d'un petit réfrigérant. Les bouchages doivent naturellement être très soignés. Le tube de sortie du réfrigérant (diam. 8 millim.) est disposé de telle sorte que le liquide distillé coule directement dans le mesureur. Celui-ci est constitué par un vase cylindrique d'environ 150 cc. de capacité, qui porte des traits de jauge à 50, 75 et 100 cc. et qui, dans la partie inférieure (10 cc.), se rétrécit de façon à avoir 23 centim. de longueur et 8 millim. de diamètre ; cette partie est divisée en dixièmes de c. cube. La fiole, convenablement nettoyée et séchée, est pesée vide, puis avec 8 à 12 gr. de fromage (pour les produits très humides on ne prend que 5 gr.) ; on remplit aussitôt de pétrole jusqu'à la marque ; après addition de 3 à 5 gr. de pierre ponce granulée et sans poussières, la fiole est placée jusqu'à la jauge dans un bain de sable et chauffée prudemment ; la distillation commence doucement et marche régulièrement ; on chauffe peu à peu plus fort, en évitant de faire mousser jusqu'à ce que le mesureur contienne 75 cc. de distillatum et que l'eau séparée à la partie inférieure n'augmente plus visiblement ; il faut, pour cela, régulièrement 30 à 45 minutes. La distillation est interrompue ; le mesureur est placé dans un bain d'eau à 15°, et le volume de l'eau est relevé au bout d'une demi-heure en appréciant la deuxième décimale. L'humidité p. 100 se calcule d'après la formule

$$W = \frac{v \times 100}{G}$$

v étant le volume lu à 15° et G le poids de la prise d'essai.

Le pétrole employé doit être une huile incolore, dont la moitié passe à la distillation au-dessous de 200° et qui ne contient pas d'autres éléments volatils que des carbures d'hydrogène. Généralement il vaut mieux n'employer que la partie qui distille au-dessous de 150°.

Ce procédé a été appliqué à 90 échantillons et a donné, dans tous les cas, des résultats satisfaisants ; il est plus rapide que les autres méthodes ; il n'y a pas à craindre d'inflammation du pétrole si l'on opère avec les précautions voulues. L'opération ne donne lieu à aucune odeur incommode. E. S.

Dosage de la cantharidine. — M. G. BUZIO (*Archiv., farmacol. sperim.*, 1913, p. 163). — L'étude comparative des dif-

férentes méthodes de dosage de la cantharidine; soit dans la poudre, soit dans la teinture de cantharides, permet de conclure que c'est le procédé de Kneip qui donne les meilleurs résultats.

A. B.

Nouvelle réaction d'identité de l'extrait de cubèbe.

— M. C. GLUCKSMANN (*Pharmaceutische Praxis*, 1912, p. 98).

— On dissout une trace d'extrait de cubèbe dans l'acide acétique concentré, et l'on ajoute à cette solution une quantité de cet acide suffisante pour qu'on ne distingue plus la coloration. Cette solution, chauffée jusqu'à l'ébullition, reste incolore et limpide; mais si, à 5 cc. de cette solution chaude, on ajoute 5 gouttes d'HCl à 35 p.100, et si l'on chauffe de nouveau jusqu'à ébullition, il se produit une coloration jaune-brun faible, qui passe, au bout de 2 à 4 heures, au brun-violet, puis au violet-bleu; enfin la coloration disparaît.

A. B.

Dosage des matières sucrées de la réglisse. —

M. E. ERICKSSON (*Pharmaceutical Journal*, 1913, I. p. 97). — La saveur de la racine de réglisse est due en grande partie à la glycyrrhizine, mais aussi au saccharose et au glucose qu'elle contient.

Pour doser séparément ces trois substances, on épuise par l'eau froide rendue légèrement alcaline, de façon à obtenir 200 cc. de liquide; 40 cc. sont additionnés de leur volume d'alcool à 90°; on chauffe; on filtre; on évapore l'alcool, et l'on ajoute 30 cc. de liqueur de Fehling; après 12 ou 13 heures de contact à basse température, on recueille l'oxydure de cuivre; de son poids on déduit le glucose. On ajoute une deuxième quantité de liqueur de Fehling; on fait bouillir pendant 3 minutes; le poids d'oxydure de cuivre obtenu représente le saccharose. Le liquide filtré est alors traité par une nouvelle quantité de liqueur de Fehling et soumis à l'ébullition dans un appareil à reflux pendant 15 heures; l'oxyde de cuivre formé correspond à la glycyrrhizine.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Recherches expérimentales sur le coupage des

fers et aciers par les chalumeaux à jet d'oxygène, par M. R. Amédéo, ingénieur de l'Union de la soudure autogène. Brochure de 72 pages. (En vente à l'Union de la soudure autogène, 104, boulevard de Clichy, Paris). Prix : 3 francs, franco. — Sous la signature de son ingénieur, M. Amédéo, l'Union de la soudure auto-

gène vient d'éditer une brochure qui retiendra l'attention non seulement de ceux qui s'intéressent directement au procédé de coupage rapide des fers et aciers par les chalumeaux à jet d'oxygène, mais encore de tous les métallurgistes, ingénieurs de constructions métalliques, chimistes, métallographistes, etc.

Il s'agit d'un procédé datant de 4 ou 5 ans, mais qui n'avait pas encore été étudié au point de vue technique, et il en résulterait de nombreux errements dans la pratique de son emploi.

L'auteur a voulu rester dans le cadre scientifique de son sujet; les phénomènes nombreux et complexes qui se passent sous l'action du chalumeau coupeur sont présentés par lui d'une façon si simple et si ordonnée que son travail reste à la portée de tout le monde. C'est une véritable thèse au cours de laquelle sont examinés les points suivants : mécanisme du coupage ; influence de la pureté de l'oxygène ; influence de la pression de coupe ; chauffage préalable de l'oxygène de coupe ; altération du métal au voisinage du trait de coupe ; comparaison des différents systèmes de chalumeaux ; prix de revient du découpage.

Malgré sa haute portée technique, l'ouvrage donne de nombreux renseignements qui intéressent le domaine de la pratique et qui ont l'avantage d'être basés sur des calculs précis. Un grand nombre de coupes métallographiques, merveilleusement reproduites et très explicites, accompagnent le texte.

Les laboratoires industriels d'essais en Allemagne, par J. Roux, directeur d'Ecole nationale professionnelle. 1 brochure de 91 pages. (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 3 francs.

La Chambre de commerce de Limoges a chargé M Roux d'une mission en Allemagne, de manière à recueillir des documents concernant l'organisation d'un laboratoire d'essais pour les industries de la région du Limousin.

M. Roux décrit l'Institut royal d'essais de matériaux de l'Ecole technique supérieure de Berlin; l'Institut pour les industries de fermentation et la fabrication des féculs à Berlin, créé par divers Syndicats; l'Institut pour les grains, céréales et farines, à Berlin; l'Institut d'essais pour l'industrie des cuirs, à Freiberg (Saxe); les laboratoires et stations d'essais des Ecoles techniques de Stuttgart, Munich, Chemnitz; les laboratoires municipaux de Mannheim et de Stuttgart pour l'analyse des denrées alimentaires.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours pour quatre places de chimiste dans le service des poudres et salpêtres. — Un concours est ouvert pour le recrutement de quatre chimistes de 1^{re}, 2^e, 3^e et 4^e classes du service des poudres, à répartir dans les poudreries ci-après :

2	à affecter à la poudrerie de Toulouse ;
1	— d'Angoulême ;
1	— du Moulin-Blanc.

Les candidats sont invités à faire parvenir, avant le 25 novembre prochain, leur demande d'inscription, ainsi que leurs titres et références, au Directeur du laboratoire central des poudres, 12, quai Henri IV, à Paris.

S'adresser à cet établissement pour tous renseignements complémentaires sur les conditions et la date du concours.

Cours du Conservatoire des arts et métiers. —

Nous publions ci-dessous la liste des différents cours publics et gratuits du Conservatoire des arts et métiers pour l'année 1913-1914, ainsi que les jours et heures de ces divers cours, avec l'indication de l'amphithéâtre dans lequel ils ont lieu.

Géométrie appliquée aux arts. — M. Bricard, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Mécanique. — M. N..., professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Machines. — M. Sauvage, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre C.

Physique appliquée aux arts. — M. Violle, professeur ; M. Lemoine, remplaçant. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Electricité industrielle. — M. Marcel Desprez, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Métallurgie et travail des métaux. — M. Léon Guillet, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre C.

Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie. — M. Job, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Chimie agricole et analyse chimique. — M. Schlœsing père, professeur ; M. Schlœsing fils, remplaçant. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir, amphithéâtre B.

Chimie industrielle. — M. Fleurent, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre C.

Chimie appliquée aux industries des matières colorantes, blanchiment, teinture, impressions et apprêts (chaire fondée par la ville de Paris). — M. Rosensthiel, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir, amphithéâtre B.

Chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie. — M. N..., professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Filature et tissage. — M. James Dantzer, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Constructions civiles. — M. Mesnager, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Art appliqué aux métiers. — M. L. Magne, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre B.

Agriculture. — M. Blaringhen, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 14 du soir, salle D.

Economie politique et législation industrielle. — M. André Liesse, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Assurance et prévoyance sociales. — M. Mabillean, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, salle D.

Economie sociale. — M. Beauregard, chargé de cours. — Les samedis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Associations ouvrières (chaire fondée par la Ville de Paris). — M. Fournière, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir, salle D.

Droit commercial. — M. Alglave, chargé de cours. — Les mercredis, à 9 h. 1/4 du soir, amphithéâtre A.

Hygiène industrielle. — M. Heim, chargé de cours. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Géographie commerciale et industrielle (cours fondé par la Ville de Paris). — M. Albert Métin, chargé de cours. — Les mercredis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

Economie politique. — M. Deschamps, professeur. — Les samedis, à 8 heures du soir, amphithéâtre A.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

ON DEMANDE chimistes, licenciés ès sciences, techniciens pour études et travaux de documentation. — Ecrire à l'Office technique de chimie appliquée, 40, rue de Bécon, Courbevoie (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

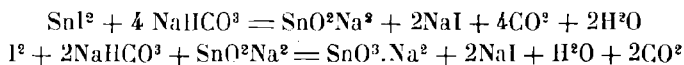
TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les allages et de l'arsenic dans le cuivre,

Par M. G. BRESSANIN.

Comme l'arsenic et l'antimoine, l'étain (1) précipite aussi quand il est traité par l'iodeure de potassium en solution sulfurique, à 50° Baumé. Cette réaction est plus sensible que celle qu'offrent les sels stanniques avec le bichlorure de mercure, et présente l'avantage de se produire avec l'étain au maximum ou au minimum d'oxydation. Le précipité est jaune-serin, semblable à l'iodeure d'arsenic, mais il est très soluble dans HCl, tandis que l'iodeure d'arsenic est presque insoluble dans cet acide. Le composé iodé d'étain se comporte comme celui d'antimoine, mais il en diffère par sa couleur et par une plus grande solubilité dans HCl.

Ayant reconnu l'analogie des iodures d'étain et d'antimoine, j'ai voulu essayer si le procédé de dosage que j'ai décrit dans une précédente note pourrait s'appliquer à l'étain. J'ai préparé une solution stanneuse en dissolvant à une douce chaleur du chlorure stanneux cristallisé pur dans SO^4H^2 à 50° Baumé. Le titre de la solution stanneuse a été déterminé d'abord par le procédé iodométrique. La quantité de chlorure stanneux était inférieure à 0gr.1 pour 100 gr. de solution. Dans une partie aliquote, j'ai précipité l'étain à l'aide d'une solution d'iodeure de potassium à 30 p. 100. Le précipité, recueilli sur un filtre d'amiante, a été lavé avec SO^4H^2 à 50° Baumé, puis dissous dans une solution diluée de sel de Seignette; après avoir rendu le liquide légèrement alcalin au moyen du bicarbonate de soude, j'ai procédé au titrage avec une solution d'iode centésimale. Le titrage devait se faire suivant les équations suivantes :



Les résultats obtenus ne correspondaient pas; la quantité trouvée était notablement inférieure à celle calculée, et j'ai aussi observé qu'en retardant la précipitation, on obtenait des résultats toujours plus bas.

Pour obtenir en solution sulfurique les composés d'étain au

(1) *Annales de chimie analytique*, 1912, pp. 81 et 121.

maximum, j'ai dissous dans l'eau régale une petite quantité pesée d'étain pur. La solution a été évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu a été repris à une douce température par SO_4H^2 à 60° Baumé. J'ai constaté que, en ajoutant quelques cristaux de sel de Seignette ou d'acide tartrique, la solution était facile. J'ai procédé ensuite de la même manière que pour les composés stanneux. Le précipité dissous, neutralisé au bicarbonate de soude, n'absorbait pas l'iode.

Il est évident, d'après cela, que les composés stanniques précipitent sous forme d'iodure stannique, lequel se comporte d'une façon absolument différente des arséniates et des antimoniates. Ceux-ci, traités en liqueur sulfurique par l'iodure de potassium, précipitent sous forme d'iodure d'arsenic et d'iodure d'antimoine, en mettant en liberté de l'iode. Ainsi, je suis amené à croire que les différences observées dans la détermination des composés stanneux proviennent de ce que l'oxydation a lieu depuis le commencement de la dissolution jusqu'à la fin de la réaction.

Etant donné que les composés stanniques précipitent sous forme d'iodure stannique, j'ai déduit que le dosage de l'arsenic et de l'antimoine pourrait se faire également en présence de l'étain, si l'on a d'abord pris soin de l'oxyder.

J'ai appliqué ce procédé à la détermination de l'arsenic et de l'antimoine dans le mélange suivant :

- 1° Antimoine + étain
- 2° Antimoine + étain + plomb
- 3° Arsenic + étain
- 4° Arsenic + étain + plomb

La solution était faite dans l'eau régale, et l'on procédait de la manière décrite à propos des composés stanniques.

Voici les résultats obtenus :

Quantités pesées	Quantités trouvées
Sb 0gr.0268 + Sn 0gr.086	Sb = 0gr.0267
Sb 0gr.04518 + Sn 0gr.097	Sb = 0gr.0451
Sb 0gr.0263 + Sn 0gr.050 Pb 0gr.047	Sb = 0gr.0262
As 0gr.045 + Sn 0gr.039	As = 0gr.0447
As 0gr.059 + Sn 0gr.080 Pb 0gr.038	As = 0gr 0586

J'ai étendu ensuite mes recherches à la détermination de l'arsenic dans le cuivre commercial, dans lequel il est contenu quelquefois en quantités très faibles. Pour cette détermination, on a proposé divers procédés, soit pondéraux, soit volumétriques,

qui exigent une distillation. Le Dr Azzarello a apporté quelques modifications au procédé de Hollard et Bertiaux, afin de le rendre plus rapide et plus exact. La principale difficulté à surmonter, pour le dosage de l'arsenic dans le cuivre, consistait en ce qu'étant donné le faible pourcentage d'arsenic, il est nécessaire d'opérer sur une quantité assez importante de cuivre, et, comme les sels cuivriques, traités par l'iodure de potassium, mettent en liberté un atome d'iode pour chaque atome de cuivre, la quantité d'iode ainsi libérée est telle qu'elle ne peut pas être éliminée par les seuls lavages avec une solution d'iodure de potassium dans SO^4H^2 . Le procédé a donc dû être modifié, et voici comme il convient d'opérer :

0gr.5 du cuivre en tournures sont dissous dans une capsule de porcelaine à l'aide de 5cc. d'eau régale ; la dissolution se fait à froid ou à une douce température sur un carton d'amiante ; on évapore à siccité au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs acides ; on reprend par SO^4H^2 à 50° Baumé (250 cc. environ) en chauffant légèrement ; on transvase dans un vase à précipité, et, après refroidissement, on ajoute 25 cc. de solution d'iodure de potassium, à 30p.100 ; on précipite ainsi l'iodure de cuivre et l'iodure d'arsenic. La quantité de solution d'iodure de potassium est élevée, mais elle est absolument nécessaire pour maintenir l'iode en solution. On laisse reposer pendant 20 minutes. Pendant cette opération, on prépare un filtre d'amiante, qui doit être fait avec grand soin à l'aide d'amiante très fine. On filtre à la trompe, par décantation ; on verse tout le précipité sur le filtre ; on lave le précipité avec 30 à 40 cc. de SO^4H^2 contenant 5p.100 de solution d'iodure à 30p.100.

Par ce lavage, tout l'iode n'est pas éliminé ; c'est pourquoi, pour dissoudre l'iodure d'arsenic, il est nécessaire d'employer une solution diluée d'acide sulfureux qui agit comme agent réducteur.

100cc. de solution sulfureuse sont suffisants pour dissoudre tout l'iodure d'arsenic du filtre, ainsi que celui resté adhérent aux parois du vase de précipitation.

Si le filtre est bien fait, le liquide filtré est limpide ; dans le cas contraire, il peut passer de l'iodure cuivreux, et, ainsi que je l'ai observé, ce composé, en solution alcaline, absorbe de l'iode, qu'on est obligé d'éliminer en filtrant de nouveau à travers un filtre sec.

La solution, étant parfaitement limpide, contient un excès d'acide sulfureux.

En présence d'empois d'amidon, on ajoute assez de solution d'iode pour avoir une teinte bleue à peine sensible ; on alcalinise

alors avec le bicarbonate de soude, et l'on continue à titrer avec la solution d'iode. La quantité ajoutée dans cette dernière période du titrage est celle qui sert à calculer le titre en arsenic.

En opérant sur du sulfate de cuivre absolument pur additionné d'une quantité d'arsenic égale à celle qui se trouve communément dans le cuivre industriel, j'ai obtenu des résultats très satisfaisants.

Désirant contrôler l'exactitude de cette méthode, j'ai prié le Dr Azarello, des Chemins de fer de l'Etat, qui s'était occupé de ce genre de recherches, de m'envoyer quelques échantillons de cuivre arsenical qu'il avait analysés et dont les pourcentages en arsenic lui étaient connus. Le Dr Azarello m'a fourni quelques échantillons de cuivre réduit en tournures portant un numéro. Les analyses terminées, j'ai échangé les résultats :

N° de l'échantillon	Quantité d'arsenic trouvée 0/0	
	Bressanin	Azzarello
601	0,44	0,44
340	0,36	0,35
368	0,71	0,75
401	0,41	0,39
591	0,20	0,19

Les quantités d'iodure de potassium et d'acide sulfurique qu'on doit employer sont élevées, mais l'iode peut être récupéré facilement en suivant les indications données dans mon mémoire « *Sur un nouveau procédé d'épuration de l'acide sulfurique* (1). »

(*Institut de chimie pharmaceutique et toxicologique de l'Université royale de Padoue, mars 1912*).

(Traduit par P. Truchot).

Méthode d'analyse des minerais de cuivre sulfurés, des pyrites, des mattes de cuivre, etc. (2)

PAR M. L. BERTIAUX.

La méthode que nous allons décrire n'est pas nouvelle; aussi renverrons-nous, pour certains détails, à l'*Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux, 2^e édition. On y trouvera cependant quelques modifications ayant pour but, soit de donner plus de précision à l'analyse, soit d'en abrégé la durée.

(1) Atti del. R. Instituto Veneto di Scienze. Lett. ed. Arti. Anno 1912, page 327.

(2) Cette méthode peut être appliquée également aux minerais carbonatés.

Nous citerons, par exemple, le dosage de Ni + Co, l'attaque pour le dosage de As, la séparation de Bi, le dosage de Ag et de Au dans les minerais contenant moins de 2 kilos de Ag à la tonne ; enfin le dosage de S et de SiO².

Éléments dosés, Cu, Ag, Au, As, Sb, Ni + Co, Fe, Bi, Pb, S et SiO².

Réactifs nécessaires :

Eau régale nitrique (3 parties 1/2 d'AzO³H à 36° B^é et une partie d'HCl).

Acide nitrique à 36° B^é.

Acide sulfurique à 66° B^é.

Acide sulfurique au 1/2 (acide sulfurique étendu de son volume d'eau).

Acide sulfhydrique (solution saturée à froid de H²S dans l'eau distillée. Le passage de H²S pendant 1/4 d'heure suffit généralement).

Acide sulfureux (solution saturée à froid de SO²).

Acide phosphorique sirupeux à 60° B^é.

Sulfate d'ammoniaque (solution à 50 p. 100).

Eau oxygénée pure à 12 volumes.

Chlorhydrate d'ammoniaque (solution à 12 gr. 5 p. 100).

Sulfate de magnésie (solution à 25 p. 100).

Sulfate ferreux chimiquement pur.

Chlorure de zinc (D=2,0).

Bioxyde de sodium exempt de silice et de sulfates.

Nitrate de cuivre pur, bien exempt de plomb, préparé de la façon suivante : dissoudre 100 gr. de cuivre électrolytique dans 500 cc. d'AzO³H à 36° B^é, puis étendre à 1 litre. Cette solution contient, pour 100 cc., 10 gr. de cuivre et 12 cc. d'AzO³H libre, dont on doit tenir compte lors de l'emploi de ce réactif.

Sulphhydrate de sodium (D=1,22).

Chlorure de baryum et d'ammoniaque (solution contenant 100 gr. de chlorure de baryum et 50 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque par litre).

Acide nitro-sulfurique. Mélange à parties égales de SO⁴H² à 66° B^é et de AzO³H à 36° B^é.

Acide nitrique (D=1,18) (acide nitrique à 55,6 p. 100 de AzO³H à 36° B^é).

Acide nitrique (D=1,285) (acide nitrique à 85 p. 100 de AzO³H à 36° B^é).

Cyanure de potassium (solution à 20 p. 100).

Permanganate de potasse (solution à 5gr.7 par litre titrée exactement).

Acide oxalique ordinaire cristallisé.

Borax desséché.

Alcool pur.

Dosage du cuivre. — Peser 5gr. de minerai (qu'on a fait passer entièrement au tamis 80); attaquer dans un verre à électrolyse (1) par 50cc. d'eau régale nitrique (2) et 10cc. de SO^4H^2 au demi; chauffer en vieilleuse pour parfaire l'attaque; laisser refroidir; laver l'entonnoir, puis évaporer à siccité au bain de sable et dans le verre même, jusqu'à disparition des vapeurs sulfuriques, puis laisser refroidir: reprendre par 4cc. d' AzO^3H , puis par l'eau chaude, afin de dissoudre le résidu de l'évaporation; faire bouillir pendant un instant; étendre à 300cc. et électrolyser avec $I = 1$ ampère (3).

Le cuivre se dépose, entraînant avec lui un peu d'impuretés. On obtient, d'autre part, des eaux-mères A.

Lorsque le cuivre est complètement déposé (4) sur la cathode, le dissoudre dans un autre verre à électrolyse (5) à l'aide d'un mélange d'eau, de 10cc. de SO^4H^2 concentré et de 20cc. d' AzO^3H à 36° B^é; étendre à 300cc., puis, sans que les électrodes quittent le bain, électrolyser de nouveau ($I = 1$ ampère).

Cette fois le cuivre déposé est pur (6).

Remplacer les eaux-mères A par de l'eau distillée contenant

(1) Ce verre à électrolyse est un vase à filtrations chaudes, forme très haute, sans bec, n° 4. Pendant l'attaque, ce verre est recouvert d'un entonnoir renversé, dont les bords reposent dans ceux du verre et forment ainsi une gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau suffisent pour donner un joint hydraulique. Lorsque l'attaque est terminée, on laisse refroidir, puis, avec un jet de pissette, on lave l'entonnoir à l'intérieur et à l'extérieur à l'endroit de la gouttière. On enlève alors l'entonnoir après l'avoir égoutté.

(2) Pour les minerais très riches en cuivre et les mattes, on remplace avantageusement l'eau régale par la même quantité d'acide nitrique.

(3) Si l'électrolyse se fait de jour, on peut faire passer un courant de 3 à 4 ampères; en quelques heures, le cuivre est complètement déposé.

(4) On s'assure que le cuivre est complètement déposé en ajoutant de l'eau à l'électrolyte; l'électrode est ainsi immergée d'une nouvelle quantité. Si, au bout de 2 heures (avec un courant de 1 ampère) la nouvelle partie immergée de l'électrode ne décèle pas trace de cuivre, c'est que tout le cuivre est déposé.

(5) Pour redissoudre le premier dépôt, il suffit de remplacer l'électrolyte par un verre à électrolyse vide, dans lequel on détache les électrodes. Pendant la dissolution, le verre est recouvert d'un entonnoir renversé, et les mêmes précautions sont prises que lors de l'attaque du minerai.

(6) S'il n'est pas pur, c'est que le minerai renferme des quantités importantes de As, de Sb ou de Bi; on le traitera alors comme il est indiqué dans *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux (page 115, § 56, 2°).

5 cc. d'acide nitro-sulfurique pour 300 cc., dans laquelle le courant continue à passer pendant 5 minutes, puis par de l'eau distillée pure, le courant continuant encore à passer pendant 5 minutes. Détacher les électrodes et les recevoir dans l'eau distillée (1). Passer la cathode deux fois dans l'alcool absolu (2), puis la sécher dans une étuve maintenue à 90° pendant 10 minutes. Laisser refroidir et peser le cuivre. L'augmentation du poids de la cathode donne le poids du Cu + Ag contenus dans la prise d'essai. Les eaux-mères de la seconde électrolyse sont appelées B.

Les eaux-mères des deux électrolyses successives A et B sont réunies dans une capsule de porcelaine d'un litre, puis évaporées au bain de sable jusqu'à fumées sulfuriques.

Laisser refroidir ; reprendre par l'eau et chauffer de façon à tout dissoudre ; faire passer complètement dans un verre avec les eaux de lavages et soumettre à l'action d'un courant d'H²S pendant une demi-heure.

Filtrer ; laver avec une solution aqueuse d'H²S contenant quelques gouttes d'une solution de sulfate d'ammoniaque ; chauffer les eaux filtrées réunies aux eaux de lavages, pour expulser H²S, puis faire bouillir pendant quelques minutes pour éliminer les dernières traces de H²S (3) ; faire passer le liquide dans une fiole jaugée de 500 cc. et laver à l'eau ; étendre au trait de jauge.

Fer. — Prendre une quantité de ce liquide correspondant à 1 gr. de minerai (100 cc.), sur laquelle on dose le fer volumétriquement avec MnO⁴K, après réduction par le zinc.

Nickel + cobalt. — Prendre 200 cc., correspondant à 2 gr. de minerai ; ajouter un excès de H²O² (25 cc. environ), puis 100 cc. de chlorhydrate d'ammoniaque à 12 gr. 5 p. 100 ; rendre ammoniacal, puis faire bouillir pendant un instant ; laisser refroidir

(1) S'il y avait un dépôt d'oxydes sur la spirale, on le dissoudrait en plongeant cette spirale dans une des eaux-mères après avoir ajouté quelques cc. d'eau oxygénée. On sait que, en présence du manganèse, le peroxyde de plomb peut entraîner un peu de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt.

(2) Nous passons la cathode successivement dans deux vases contenant de l'alcool absolu ; le premier retient l'eau entraînée par l'électrode ; le deuxième complète l'élimination de l'eau.

(3) Lorsque le minerai contient une quantité notable d'arsenic, celui-ci n'est pas toujours complètement précipité par H²S. Il se précipite complètement à l'état de sulfure d'arsenic lorsqu'on chauffe le liquide filtré provenant de la précipitation par H²S. On pousse alors le chauffage jusqu'à ce que le liquide ne soit plus opalescent (à ce moment il n'y a plus de H²S en solution dans ce liquide) ; on filtre et on lave à l'eau distillée. Il faut bien se garder de laver avec la solution de H²S, qui pourrait refaire passer le sulfure d'arsenic à l'état colloïdal, lequel traverserait le filtre.

un peu et ajouter 25 cc. d'ammoniaque; mélanger, puis soumettre à l'électrolyse (0,5 ampère).

Dans ces conditions, Ni + Co se déposent, en même temps qu'un peu de zinc (1); redissoudre ce dépôt de Ni + Co + Zn dans SO^4H^2 au demi contenant un peu de H^2O^2 , en s'aidant de la chaleur; étendre avec de l'eau, puis rendre ammoniacal; chauffer pour activer le départ de H^2O^2 , puis électrolyser Ni + Co en présence de sulfite (voir *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux, 2^e édition, p. 90, 1^{re} méthode).

Arsenic. — Attaquer 10 gr. de minerai à chaud par 50 cc. d' AzO^3H exempt de chlore dans une capsule de porcelaine d'un demi-litre, recouverte par un entonnoir renversé; lorsque l'attaque est terminée, ajouter 10 cc. de SO^4H^2 , puis évaporer à siccité jusqu'à disparition complète de SO^4H^2 libre (éviter toute espèce de vapeur de chlore ou de ses composés, qui pourraient donner du chlorure d'arsenic volatil), puis laisser refroidir. Faire passer le résidu sec dans le ballon de l'appareil à distiller l'arsenic, au moyen d'une spatule, puis les dernières traces avec 150 cc. d' HCl et distiller l'arsenic en présence du sulfate ferreux, comme il est dit dans l'*Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux (2^e édition, p. 122). Se servir du nouvel appareil à arsenic de L. Bertiaux (voir *Analyse du nickel*, dans *Annales de chimie analytique*, 1913, t. XVII, p. 382).

Antimoine. — Le liquide duquel on a enlevé l'arsenic par distillation est introduit dans un ballon de 1 litre; distiller Sb en présence de ZnCl^2 (2).

Bismuth. Première méthode. — Attaquer 5 gr. de minerai comme pour le dosage du cuivre; évaporer à siccité jusqu'à expulsion de SO^4H^2 libre; laisser refroidir; reprendre par l'eau chaude et 4 cc. d' AzO^3H ; agiter pour désagréger le résidu; chauffer pour tout dissoudre et électrolyser Cu et Bi, plus les impuretés entraînées (1 ampère). Lorsque le dépôt est complet, faire un lavage avec de l'eau sulfurique (5 cc. de SO^4H^2 concentré pour 300 cc. d'eau distillée) sans interrompre le courant; dissoudre dans AzO^3H , puis évaporer à siccité en présence d'un excès

(1) Lorsque la quantité de Ni et de Co est assez importante, il faut s'assurer que l'hydrate de fer n'a pas entraîné de nickel, lequel avait échappé à l'électrolyse; procéder de la façon suivante: retirer l'électrolyte, qu'on laisse sous les électrodes; ajouter un excès de SO^4H^2 au demi pour dissoudre tout l'hydrate de fer; rendre de nouveau ammoniacal; ajouter un excès de 25 cc. d'ammoniaque, puis électrolyser, sur les mêmes électrodes, le reste du nickel et du cobalt.

(2) Voir *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux (2^e édition, p. 134).

de SO^2H^2 ; laisser refroidir. Le résidu sec est repris par l'eau chaude ; étendre à 100 cc. environ et ajouter 5 cc. d'acide phosphorique sirupeux à 60° B^A, puis faire bouillir pendant un instant et laisser déposer durant une nuit. Continuer comme il est dit dans *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux (2^e édition, p. 193 et 194).

Deuxième méthode. — Lorsqu'on a affaire à un minerai riche en cuivre ou en arsenic et antimoine, il vaut mieux opérer de la façon suivante : attaquer 5 gr. de minerai comme pour le dosage du cuivre ; évaporer à siccité, laisser refroidir, puis précipiter le bismuth par l'acide phosphorique et continuer comme il est dit dans *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux (2^e édition, p. 193 et 194).

Plomb. — Attaquer 5 gr. de minerai, comme il a été dit pour le dosage du cuivre ; évaporer à siccité jusqu'à disparition des fumées sulfuriques ; laisser refroidir ; reprendre par l'eau très chaude (200 cc. environ et 20 cc de SO^2H^2 au demi) ; chauffer pour dissoudre tous les sels solubles ; filtrer ; laver à l'eau sulfurique, puis traiter l'insoluble et le filtre par un mélange de 100 cc. de nitrate de cuivre, 40 cc. d'ammoniaque et 80 cc. d' AzO^3H ; faire bouillir le tout pendant une demi-heure ; filtrer ; laver et électrolyser le plomb (0,3 ampère), l'appareil perforé étant au pôle positif (1). Le poids de peroxyde de plomb $\times 0,850 = \text{Pb}$.

Le plomb peut encore être dosé en même temps que le bismuth, si l'on se sert de la deuxième méthode indiquée pour la séparation du bismuth.

Argent et or. — 5 gr. de minerai sont scorifiés avec 60 gr. de limaille de plomb (2) et 2 gr. de borax dans un moufle. (Pour le

(1) Pour retirer l'électrode recouverte de peroxyde de plomb, on lave une première fois à l'eau nitrique (5 cc. d' AzO^3H à 36° B^e pour 300 cc. d'eau distillée), puis à l'eau distillée. Ces lavages doivent se faire sans interrompre le courant et dans les conditions déjà indiquées à propos du dosage du cuivre.

Il est important, pour ce dosage, que, pendant les manipulations nécessitées par les lavages, les deux électrodes ne se touchent pas, car le peroxyde de plomb se dissoudrait immédiatement à la faveur du nitrate de cuivre présent.

Il n'est pas utile de passer le peroxyde de plomb dans l'alcool ; après les lavages, l'électrode est placée pendant 10 minutes dans une étuve chauffée à 200°.

(2) a. Le plomb contient toujours une certaine quantité d'Ag ; il est bon d'employer du plomb pauvre ou plomb désargenté, qui n'en contient que 20 gr. environ à la tonne ; on prend la constante du plomb en Ag en coupant directement les 60 gr. de plomb.

b. La limaille de plomb s'obtient très facilement en limant le plomb avec une râpe à bois.

c. Les scorificatoires que nous employons et qui conviennent parfaitement

détail des opérations, voir L. Campredon, *Guide pratique du métallurgiste et de l'essayeur*, p. 297 et suivante). Le culot de plomb obtenu par scorification est coupellé ; peser Ag + Au.

Dissoudre le bouton de Ag + Au dans AzO^3H ($D = 1,18$) ; faire bouillir. S'il y a de l'or, un résidu lourd tombe au fond du vase ; décanter le liquide, le remplacer par AzO^3H à $32^{\circ} B^{\circ}$, puis faire bouillir pendant un instant (1). Il suffit alors de décanter le liquide nitrique, de laver à l'eau, puis de faire passer l'or dans un petit creuset en porcelaine, de sécher, puis de calciner au rouge sombre ; on pèse l'or sur une balance spéciale.

Pour avoir l'argent, il suffit de retrancher le poids de l'or, plus celui de l'argent, contenu dans les 60 gr. de plomb. Cet essai se fait au moins en quatre exemplaires.

Dans le cas d'un minerai contenant plus de 2 kilogr. d'argent à la tonne, la voie humide donnerait des résultats plus exacts pour l'argent (voir *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux) ; pour le dosage de l'or, on scorifiera et coupellera comme il est dit plus haut.

Soufre et silice. — Mélanger 1 gr. de minerai avec 10 gr. de Na^2O^2 dans un creuset de nickel ou de fer ; recouvrir avec 2 gr. de CO^2Na^2 desséché ; chauffer en veilleuse pendant 5 minutes ; augmenter la flamme jusqu'à ce qu'elle touche le fond du creuset ; chauffer ainsi pendant 5 minutes ; chauffer enfin au rouge sombre pendant quelques minutes ; laisser refroidir. Dans ces conditions, tout le soufre est passé à l'état de sulfate. Reprendre par l'eau pour tout dissoudre ; acidifier à l'aide d' HCl , puis évaporer à siccité au bain-marie ; reprendre par l'eau ; évaporer à siccité une deuxième fois au bain-marie ; laisser pendant une demi-heure dans une étuve maintenue à $100-105^{\circ}$; reprendre par HCl , puis par l'eau ; chauffer et dissoudre ; filtrer ; laver et précipiter le soufre par le chlorure de baryum et d'ammoniaque dans le liquide porté à l'ébullition (2).

La silice est calcinée, puis pesée. S'assurer de sa pureté par un traitement à l'acide fluorhydrique pur (ne laissant pas de résidu par évaporation) et SO^4H^2 (3).

bien tant par la qualité de la terre que par leur solidité sont ceux de Battersca de $2\frac{1}{2}$ à 3 pouces.

(1) On peut aussi remplacer AzO^3H par SO^4H^2 concentré et bouillant ; deux traitements sont nécessaires.

(2) Pour les détails du lavage du sulfate de baryte, voir *Analyse des métaux*, de A. Hollard et L. Bertiaux, p. 207.

(3) S'il y avait du sulfate de baryte en présence, celui ci serait entièrement avec la silice ; ou l'aurait entièrement après traitement de la silice par HF et SO^4H^2 .

Dosage du plomb dans les liquides de défécation de la mélasse,

Par M. H. PELLET.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour obtenir le plomb à l'état de précipité, qu'on transforme ensuite à l'état de sulfate de plomb, qui est pesé ; il nous a paru plus simple de doser le plomb à l'état de sulfite de plomb desséché.

Quelques essais nous ont montré que le sucre contenu dans la solution diluée ne gêne pas la précipitation complète du plomb à l'état de sulfite de plomb insoluble.

Mode opératoire. — Mesurer un volume déterminé de la liqueur traitée par le sous-acétate de plomb ou par l'acétate neutre ; y faire passer un courant de gaz sulfureux au moyen d'un siphon à SO^2 liquide ; laisser arriver le gaz pendant quelques minutes, pour que le liquide soit bien saturé de SO^2 ; filtrer le tout sur deux filtres tarés ; laver, sécher et peser. On obtient le plomb en multipliant par le coefficient 0,721.

On peut laver le précipité à l'eau chaude sans inconvénient.

Parfois le liquide peut filtrer un peu trouble au début ; il est alors préférable de ne pas mettre les deux filtres tarés l'un dans l'autre ; pour que le filtre-témoin subisse le même traitement, on le place dans un entonnoir à côté de l'autre, et l'on y fait passer la liqueur limpide filtrée ; on continue le lavage des deux filtres et l'on sèche.

On pourrait utiliser de même le carbonate d'ammoniaque, le phosphate de soude pour précipiter le plomb, mais les mélasses et autres produits contenant toujours un peu de chaux, il y a précipitation de toute la chaux avec le plomb.

Le procédé à l'acide sulfurique et à l'alcool ne peut pas être utilisé davantage, parce que non seulement la chaux est précipitée avec le sulfate de plomb, mais aussi des substances organiques de la mélasse, de sorte que le dosage est faussé.

On doit s'assurer évidemment que la liqueur dans laquelle on veut doser le plomb par l'acide sulfureux ne précipite pas par l'action de cet acide, ce qui est généralement le cas des mélasses de sucreries.

Lorsque les liquides sont assez colorés, le sulfite de plomb desséché est légèrement teinté, mais cela n'exerce aucune influence appréciable sur le *poids* ; nous avons vérifié certains dosages à l'état de sulfite de plomb (un peu coloré) en transformant le sulfite en sulfate, et les résultats ont été très concordants.

Lorsque les liquides dans lesquels on veut doser le plomb par l'acide sulfureux sont acides, on doit les neutraliser par la soude pure, les diluer au besoin et neutraliser l'excès possible d'alcali par l'acide acétique, dont un excès ne nuit pas.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du soufre dans les pyrites de fer. — M. E. MARTIN (*Moniteur scientifique*, 1913, p. 686). — L'auteur propose une méthode de dosage volumétrique basée sur les réactions suivantes : le soufre est amené à l'état de sulfate de sodium. La solution, contenant le sulfate de sodium parfaitement neutre, est additionnée d'un léger excès de baryte; tout le soufre est ainsi précipité et remplacé dans la solution par une quantité équivalente de soude. L'excès de baryte est insolubilisé par CO_2 , et la solution filtrée est titrée par $\text{HCl N}/2$. 1 cc. de cette liqueur correspond à 0gr.008 de soufre.

Mode opératoire. — L'échantillon, passé au tamis de 1/2 millimètre, est séché à l'étuve sans dépasser 100°. Une partie de la pyrite séchée est broyée et tamisée au tamis 120.

On prend 0gr.5 de cette pyrite tamisée, qu'on introduit dans un ballon de 150 cc.; on ajoute 25 cc. d'eau régale (volumes égaux d' HCl et d' AzO_3H); on abandonne pendant quelques heures, ou mieux, jusqu'au lendemain, sans chauffer; ce temps écoulé, l'attaque est à peu près terminée; on évapore au bain de sable presque à siccité; on peut se dispenser de surveiller l'opération en ajoutant 1 gr. de NaCl , qui fixe SO_3H^2 libre.

On reprend par 2 cc. d' HCl et 2 cc. d'eau, puis on ajoute 50 cc. d'eau bouillante et, par pincées successives, 4 gr. de Na_2CO_3 pur. Il se dégage CO_2 , et les métaux sont précipités; on filtre, et le résidu insoluble est lavé à fond à l'eau bouillante; la solution froide est additionnée de 2 gouttes de solution de méthylorange au 1/1000, puis exactement neutralisée par HCl . Pour avoir un virage très net, il est bon, avant de terminer la neutralisation, de faire bouillir pendant quelques minutes pour chasser CO_2 .

La liqueur neutre est additionnée de 60 cc. d'une solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à 45 gr. par litre; on ajoute une goutte de solution de phénolphtaléine, et l'on fait passer un courant de CO_2 bien lavé; on arrête le passage du gaz au moment de la disparition de la teinte rose; on filtre; on lave le précipité à l'eau chaude, mais non bouillante; on laisse refroidir, et l'on titre avec $\text{HCl N}/2$, en s'arrêtant à la teinte rose.

Le volume de liqueur utilisé, multiplié par 4,6, donne la teneur en soufre pour 100.

On peut aussi opérer l'attaque par voie sèche en faisant fondre dans un creuset de platine la pyrite avec un mélange de carbonates alcalins et de nitrate de soude. La masse fondue est reprise par l'eau ; on neutralise la solution, et l'on continue comme ci-dessus.

Dosage du soufre dans les pyrites grillées. — On prend 3 gr. de l'échantillon passé au tamis 120. L'attaque se fait à l'eau régale ; on reprend par le moins possible d'HCl. Il est inutile de chercher à éliminer entièrement AzO^3H , mais on doit laisser le moins possible d'acides libres. Après la reprise, on étend avec 100 cc. environ d'eau chaude, puis on précipite par Na^2CO^3 (8 gr. de ce sel suffisent s'il n'y a qu'un petit excès d'acides). On reconnaît que tout le fer est précipité lorsqu'il se produit une décantation rapide et que le liquide surnageant est incolore. On filtre et on lave. Il faut bien chasser CO^2 par ébullition avant d'ajouter l'eau de baryte. On ajoute 25 cc. de solution contenant 45 gr. par litre de $Ba(OH)^2$; si les cendres analysées contenaient plus de 3p.100 de soufre, il faudrait davantage de baryte.

Le nombre de cc. d'HCl N/2 utilisé, multiplié par 0,008, donne le soufre contenu dans la prise d'essai.

Analyse des pyrites de fer. — M. E. MARTIN (*Moniteur scientifique*, 1913, p. 688). — L'échantillon moyen est passé au tamis de 1 millimètre ou 1/2 millimètre au plus. Si l'échantillonnage se prolonge pendant plusieurs jours, la pyrite est conservée dans des sacs ; le minerai humide ne doit jamais être mis dans des flacons bouchés.

Pour le dosage de l'humidité, on fait des prélèvements spéciaux, qu'on place en vase clos, mais, en aucun cas, ces prélèvements ne doivent être utilisés pour d'autres dosages que celui de l'eau.

Le minerai est séché à 100°, puis broyé et passé au tamis de 120 mailles.

Dosage du plomb, du cuivre et du zinc. — On pèse 3 gr. de pyrite passée au tamis 120. La prise d'essai est placée dans un creuset en porcelaine avec 2 gr. de soufre et 8 gr. d'un mélange des carbonates alcalins ; on recouvre avec une petite quantité de Na^2CO^3 ; on fait fondre en creuset fermé, et l'on maintient la fusion pendant un quart d'heure. Après refroidissement, on met le creuset dans une capsule avec 300 à 400 cc. d'eau chaude. La reprise se fait assez rapidement ; sans attendre qu'elle soit terminée, on ajoute 20 cc. d'HCl à 22° B ; on laisse digérer pendant quelques heures, puis on retire le creuset et son couvercle après les avoir rincés.

Le contenu de la capsule, qui dégage une forte odeur d'hydrogène sulfuré, est additionné de 25 gr. d'acétate de sodium

cristallisé ; on laisse reposer pendant un moment, puis on filtre ; on lave à l'eau acidifiée à l'aide de l'acide acétique et saturée de H^2S ; tous les sulfures des métaux à doser sont sur le filtre ; on sépare en premier lieu le zinc en lavant le filtre avec HCl étendu. La solution est portée à l'ébullition pour chasser H^2S , puis peroxydée par le brome ; on ajoute un excès d' AzH^3 pour éliminer le fer, et, dans la liqueur ammoniacale, on sépare le zinc au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

Le filtre renfermant les sulfures de plomb et de cuivre est séché, puis brûlé dans un petit creuset de porcelaine ou de silice ; on reprend par AzO^3H au bain de sable.

Le meilleur moyen pour séparer le cuivre et le plomb est l'électrolyse. On chasse presque tout l'acide, et l'on transvase dans l'appareil à électrolyse. Le cuivre se dépose à la cathode, et le plomb à l'anode à l'état de peroxyde.

Si l'on n'a pas d'appareil à électrolyse, on attaque les sulfures par AzO^3H ; on ajoute 1 cc. de SO^2H^2 ; on chauffe jusqu'à fumées blanches ; on laisse refroidir ; on étend avec de l'eau froide ; on sépare le plomb à l'état de sulfate, qui est recueilli sur un filtre ; on le redissout sur le filtre avec une solution d'acétate d'ammoniaque ; le plomb est précipité de cette solution par le bichromate de potassium. Le chromate de plomb est pesé sur filtre taré.

Dans la solution sulfurique provenant de la filtration et du lavage du sulfate de plomb, on précipite le cuivre par un courant de H^2S à chaud ; on recueille sur un filtre le sulfure de cuivre ; on calcine, et l'on pèse l'oxyde de cuivre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche et dosage du nickel par l' α -benzyl-dioxime. — M. F. W. ATACK (*The Analyst*, 1913, p. 316). — L'emploi de la diméthylgloxime comme réactif du nickel a été imaginé par Tschugaeff (1). Ce réactif a été appliqué par Kraut (2) pour le dosage pondéral de petites quantités de nickel. En principe, l'application du dosage gravimétrique du nickel est due à O. Brunck (3), qui a donné tous les détails relatifs au dosage du nickel en présence du cobalt, du fer, du manganèse, du chrome et du zinc, et qui (4) a appliqué ce réactif au dosage du

(1) *Berichte*, 1905, 38, p. 2520

(2) *Zeitsch. angew. Chemie*, 1906, 19, p. 1793.

(3) *Zeitsch. angew. Chemie*, 1907, 20, p. 834 et 1844.

(4) *Stahl u. Eisen*, 1908, 28, p. 331.

nickel dans les aciers au nickel et dans les aciers chrome-nickel. La méthode consistant à peser le nickel-dioxime recueilli sur un filtre a été recommandée par A. Iwanicki (1); H. Wdowiszewski (2) et F. Ibbotson (3) ont recommandé de calciner le précipité de nickel. Dans son étude sur la détermination en poids du nickel dans les aciers au nickel (4), E. L. Rhead estime que la méthode à la diméthylglyoxime est la plus convenable et la plus pratique pour le dosage du nickel en présence du fer. L. V. W. Spring (5) recommande le réactif diméthylglyoxime pour le dosage du nickel dans les alliages de nickel et de zinc, et principalement dans l'*argent allemand*.

Un nouveau réactif du nickel vient d'être proposé pour le dosage du nickel, et celui-ci paraît posséder de sérieux avantages sur la diméthylglyoxime; c'est l' α -benzylidioxime. Ce composé donne, avec le nickel, un précipité rouge intense, qui consiste en un sel de nickel de formule $C^{28}H^{22}Az^4O^4Ni$, un atome d'H dans chacune des deux molécules du dioxime étant remplacé par le métal. Ce composé a été décrit par Tschugaeff (6), mais les réactions de ce corps n'avaient pas encore été appliquées à la recherche et au dosage du nickel.

Application du réactif au point de vue qualitatif. — Une solution alcoolique de α -benzylidioxime constitue un réactif du nickel extrêmement sensible et beaucoup plus caractéristique que le réactif à la diméthylidioxime recommandé par Tschugaeff. Pour des essais qualitatifs, une solution alcoolique à 0,02 p. 100, additionnée de 5 p. 100 d'une solution d'ammoniaque diluée, constitue un réactif entièrement stable pendant plusieurs mois. La solution du réactif peut se faire dans l'acétone. Quelle que soit celle des deux solutions qu'on emploie, la solution à essayer est rendue ammoniacale avant l'addition du réactif.

Nickel seul. — On peut caractériser immédiatement moins de 1 partie de nickel dans 2.000.000 de parties d'eau en employant 5cc. de solution correspondant à 2 millièmes de milligr. de nickel; le précipité obtenu dans ces conditions est nettement visible; si l'on opère comparativement avec la diméthylidioxime, il est nécessaire d'attendre au moins 24 heures pour que la réaction se produise. En général, avec le nouveau réactif, on peut dire que la réaction est immédiate s'il existe du nickel. D'autre part, les résultats obtenus avec la diméthylidioxime et la α -benzylidioxime sont sérieusement modifiés lorsqu'on se trouve en présence de grandes proportions de nitrates.

(1) *Stahl u. Eisen*, 1908, 28, p. 4546; 1909, 29, p. 4154.

(2) *Stahl u. Eisen*, 1908, 28, p. 960; 1909, 29, p. 358.

(3) *Chemical News*, 1911, 104, p. 224.

(4) *Analyst*, 1910, 35, p. 97.

(5) *Analyst*, 1911, 36, p. 524.

(6) *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1905, 46, p. 444.

Présence du cobalt. — Une solution ammoniacale de cobalt, exempte de nickel et fraîchement préparée, contenant 1 partie de cobalt pour 50.000 parties d'eau, donne une coloration intense rouge-violet et un ménisque rosé avec la diméthylglyoxime; la même solution, traitée par la α -benzylidioxime, ne donne qu'une faible coloration jaunâtre. Une solution ammoniacale contenant 1 partie de nickel dans 1.000.000 de parties d'eau et 100 fois plus de cobalt que de nickel donne, avec le nouveau réactif, un précipité abondant et immédiat en opérant sur 10 cc. de la liqueur précédente. Avec la diméthylglyoxime, il ne se produit guère de précipité avant trois jours.

Présence du fer. — Une solution contenant 1 partie de nickel et 1.200 parties de fer à l'état de sel ferrique, dissous sous forme de citrate ammoniacal dans 1.000.000 de parties d'eau, donne, avec le nouveau réactif, un précipité beaucoup plus volumineux et une coloration plus immédiate qu'avec le réactif à la diméthylglyoxime.

La réaction obtenue avec l' α -benzylidioxime ne paraît pas être modifiée par la présence de grandes proportions d'argent, de magnésie, de chrome ou de manganèse; en présence du zinc, cette réaction n'est pas non plus modifiée et l'on obtient dans un temps très court le précipité caractéristique du nickel.

Application quantitative du réactif. — L' α -benzylidioxime forme un réactif convenable pour le dosage de quantités de nickel inférieure à 0 gr. 025. En raison de la faible solubilité du réactif dans l'alcool, et du précipité volumineux qu'on obtient, il est utile d'opérer sur de faibles quantités de nickel. Un léger excès de solution chaude du réactif dans l'alcool, additionnée d'ammoniacale, est ajoutée, en agitant, à la solution de nickel rendue ammoniacale, et le tout est chauffé au bain-marie pendant quelques instants pour coaguler le précipité. La précipitation est complète au bout d'une minute, tandis qu'avec la diméthylglyoxime, elle a été trouvée incomplète, même au bout d'une heure, dans un endroit chaud.

Le liquide est filtré à la trompe sur un creuset de Gooch ou sur un filtre équilibré; on lave le précipité avec l'alcool à 50°, puis à l'eau chaude, et finalement on sèche à 110°. Le précipité contient 10,93 p. 100 de nickel, ce qui le rend très convenable pour le dosage de petites quantités de ce corps. Par le lavage à l'eau chaude, le précipité n'a aucune tendance à passer au travers du filtre, comme cela se produit avec le précipité de diméthylglyoxime; de plus, le précipité est beaucoup moins soluble dans l'eau chaude alcoolique que celui obtenu avec ce dernier réactif. La précipitation peut aussi être effectuée avec une solution acétonique du réactif.

Les résultats obtenus d'un dosage de nickel par le procédé à l' α -benzylidioxime sont consignés dans le tableau suivant. Ceux-ci

ont été obtenus en employant du sulfate double de nickel et d'ammoniaque chimiquement pur :

	Nickel employé	Nickel-dioxyme trouvé	Nickel correspondant
1.	0gr.02748	0gr.2524	0gr.02758
2.	0gr.02269	0gr.2072	0gr.02268
3.	0gr.01645	0gr.1510	0gr.01650
4.	0gr.01645	0gr.1502	0gr.01642
5.	0gr.00480	0gr.0442	0gr.00481
6.	0gr.01535	0gr.1408	0gr.01539

Les nos 1 et 2 ont été pesés dans un creuset de Gooch garni d'amiante; les nos 3, 4 et 5 sur des filtres équilibrés, et le n° 6 a été précipité par une solution acétonique du réactif.

Lorsqu'il y a des nitrates, ceux-ci doivent être au préalable éliminés par SO^2H^2 avant l'addition du réactif.

On peut aussi calciner le précipité, en ayant soin d'ajouter un peu de nitrate d'ammoniaque vers la fin de la calcination, afin d'éliminer les dernières traces de charbon.

Dosage du nickel en présence du cobalt. — La méthode précédente peut s'appliquer au dosage du nickel en présence du cobalt et en solution ammoniacale. Pour faciliter la formation d'un sel soluble de cobalt-dioxime, il faut ajouter un excès de réactif et laver le précipité jusqu'à ce que le filtratum soit incolore. Les résultats suivants ont été obtenus :

	Nickel employé	Cobalt en présence	Nickel trouvé
1.	0gr.00658	0gr.02	0gr.00661
2.	0gr.00480	0gr.04	0gr.00483
3.	0gr.01645	0gr.04	0gr.01648
4.	0gr.01134	0gr.02	0gr.01140

Le n° 3 a été précipité par une solution acétonique du réactif.

Dosage du nickel en présence du fer. — Le nickel peut être dosé en présence d'un sel ferrique en solution ammoniacale, maintenu en dissolution par l'intermédiaire du sel de la Rochelle ou de préférence par le citrate de soude. On ajoute un léger excès de la solution alcoolique du réactif, et les résultats obtenus sont les suivants :

	Nickel employé	Fer en présence	Nickel trouvé
1.	0gr.01135	0gr.14	0gr.01130
2.	0gr.00567	0gr.03	0gr.00565
3.	0gr.01099	0gr.07	0gr.01102

Cette méthode est donc parfaitement convenable pour le dosage du nickel dans les aciers au nickel.

Dosage du nickel en présence du manganèse. — La précipitation est effectuée par un très grand excès du réactif en solution légèrement acétique. Des résultats satisfaisants ont été obtenus dans ces conditions.

Dosage du nickel en présence du zinc ou du magnésium. — Le zinc ou le magnésium est maintenu en solution par un grand excès de chlorure d'ammonium, la précipitation étant effectuée en solution ammoniacale. Les résultats obtenus ont montré que ni le zinc, ni le magnésium ne sont précipités et que le nickel peut être estimé en présence de ces métaux par l' α -benzylidioxime.

Dosage du nickel en présence du chrome. — La précipitation est effectuée en solution ammoniacale diluée en présence de l'acide tartrique ; le nickel est précipité quantitativement.

L'auteur a appliqué cette méthode à l'analyse des alliages de nickel ; il a constaté que de petites quantités de cuivre ne gênent pas la méthode, mais si l'on se trouve en présence de grandes proportions de ce métal, il faut précipiter ce dernier avant l'addition du réactif.

H. C.

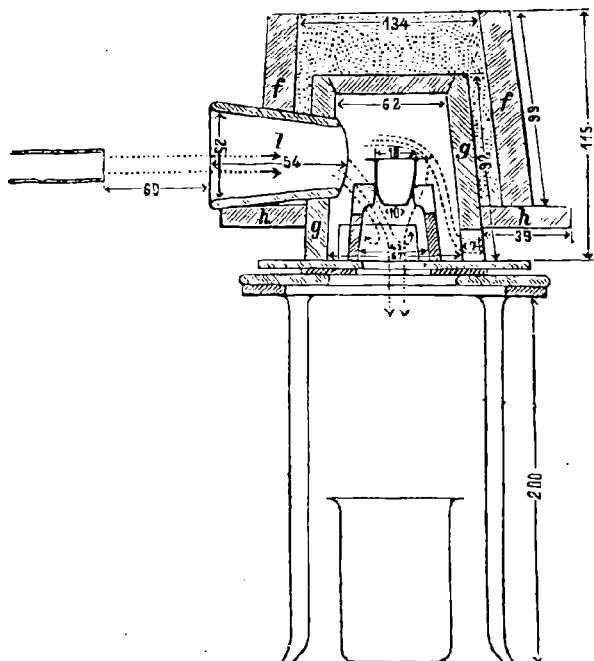
Attaque des silicates pour l'analyse. — MM. W. HEMPEL et F. KAISER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 86). — Le prix élevé du platine impose l'emploi d'appareils d'un volume réduit ; d'autre part, l'emploi du four électrique permet d'atteindre sans difficulté des températures élevées. La figure ci-contre représente un four au moyen duquel on peut chauffer facilement à 1360° avec un chalumeau.

Un tronc de cône en graphite *g*, fermé à sa partie supérieure, porte, à sa partie inférieure, un anneau *h* de 5 millim. d'épaisseur et 4 centim. de largeur ; sur cet anneau repose un second tronc de cône *f*, également en graphite, dont le diamètre dépasse de 2 centim. celui du premier, et dont la hauteur est supérieure de 2 à 3 centimètres à celle du premier. L'intervalle entre les deux troncs de cône est rempli d'une substance isolante (kieselguhr, par exemple). Ces deux troncs de cône sont traversés, juste au-dessus de l'anneau, par une embouchure *l*. Toutes ces pièces en graphite sont soigneusement assemblées, de sorte que cette partie du four peut être enlevée, même quand elle est rouge, en la saisissant au moyen d'une pince au-dessous de l'anneau. A l'intérieur du premier tronc de cône, se trouve un petit support en graphite à 3 tenons, qui reçoit le creuset et sur lequel est dirigée la flamme d'un chalumeau. Les tenons sont bien dégagés, de façon que la flamme puisse entourer le creuset.

L'ensemble repose sur un bâti en fer, qui porte un anneau de porcelaine protégé par un autre anneau en fer et une plaque d'amiante :

Berzélius a montré que, même par une forte calcination, les silicates ne perdent pas d'acali si la teneur en bases est infé-

rieure à ce qui est nécessaire pour la formation des orthosilicates ; tous les silicates qui contiennent assez de bases pour constituer les métrasilicates sont facilement décomposés par HCl dilué. Il n'y a donc qu'à se tenir entre ces limites. Les auteurs ont essayé divers réactifs pour décomposer les silicates à haute température.



Celui qu'ils préfèrent est le carbonate de baryum, qui permet de faire des attaques de silicates dans un creuset de 5 cc. de capacité à 1360°. Un gr. de feldspath, mélangé avec 3 gr. de BaCO³, est décomposé en 15 minutes dans le four décrit ci-dessus, et la masse obtenue se détache facilement du creuset. En une demi-heure, cette masse est attaquée entièrement en chauffant à une douce température avec 250 cc. d'eau et 50 cc. d'HCl concentré. L'attaque du silicate est absolument complète, et le creuset n'est pas abîmé. La topaze, simplement broyée au mortier d'acier, est attaquée en 10 minutes à 1360° ; de même pour l'andalousite.

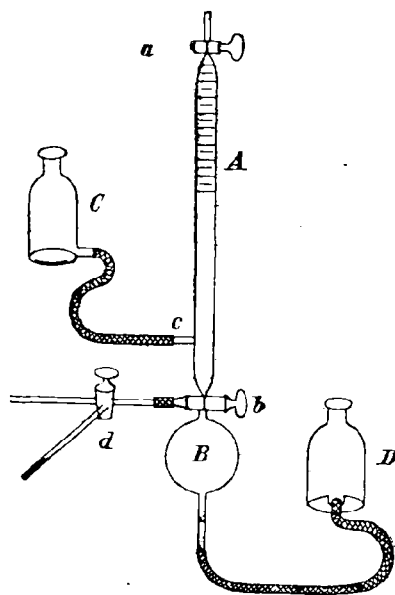
Le grand avantage de cette méthode réside dans la séparation facile de la baryte d'avec toutes les autres bases par SO⁴H².

E. S.

Appareil pour le dosage de l'air contenu dans l'acide carbonique liquéfié. — M. O. WENTZKI (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 376). — L'appareil se compose d'une

burette d'absorption A, munie de deux robinets *a* et *b*, d'un mesureur B et de deux bouteilles de niveau C et D ; la première sert à la lessive de potasse et la deuxième au liquide de déplacement, qui est du mercure. Le robinet à trois voies *b* est relié par un caoutchouc très court avec un deuxième robinet à trois voies *d* ; ce dernier communique avec le récipient à acide carbonique et avec un régulateur de pression constitué par un simple laveur qui permet de compter les bulles de gaz.

Les différentes liaisons étant assurées et les bouteilles de niveau remplies de lessive de potasse et de mercure, le mesureur B est



rempli de mercure, et le robinet *b* est mis en position pour l'isoler. On ouvre alors le récipient à acide carbonique, et l'on place le robinet *d* de manière à envoyer le gaz vers le régulateur de pression ; on règle le dégagement de manière à avoir un courant rapide, mais non tumultueux ; on tourne le robinet *b* pour faire passer le gaz dans la burette où l'on maintient le courant jusqu'à ce qu'on soit assuré que l'air est totalement chassé ; on tourne le robinet *b* et l'on baisse D pour remplir le mesureur jusqu'au trait de

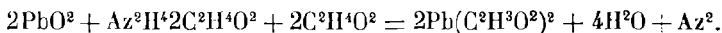
jauge ; on isole B, et l'on ferme le récipient à acide carbonique. La burette étant remplie de lessive de potasse et la bouteille C remise à un point bas, on ouvre un peu le robinet *b*, et l'on fait passer lentement le gaz du mesureur dans la burette. Lorsque tout le gaz est à peu près déplacé du mesureur, on met les bouteilles C et D en équilibre jusqu'à ce que tout le gaz soit passé dans la burette ; on ferme alors le robinet *b* ; on lit la teneur en air de l'acide carbonique sur les divisions de A ; on fait une deuxième opération pour le contrôle ; si l'on a eu soin de ne pas laisser pénétrer de lessive dans le mesureur B, il n'est pas nécessaire de le nettoyer. Si la mousse rend la lecture difficile, on aspire un peu d'alcool par *a* ; on peut aussi employer une lessive contenant 20 à 25 p. 100 d'alcool (constructeur de l'appareil : Bachfeld et C^o, à Francfort-sur-le-Mein).

E. S.

Méthode Industrielle rapide de dosage du peroxyde de plomb dans le minium. — MM. C. FINZI et E. RAPUZZI (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1913, p. 358). — Les procédés actuels ne conviennent pas aux nécessités du contrôle industriel. Les auteurs emploient, pour ce dosage, les sels d'hydrazine, conformément aux indications de Purgotti.

Le sulfate d'hydrazine est peu soluble, et, de plus, le sulfate de plomb formé peut englober du minium qui échappe à la réaction ; on emploie de préférence une solution acétique d'acétate d'hydrazine, préparée par double décomposition en faisant agir sur le sulfate d'hydrazine une solution concentrée d'acétate de baryum en quantité suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique. La solution obtenue est diluée pour avoir une teneur de 12 p. 100 d'acétate d'hydrazine, et l'on y ajoute 10 p. 100 d'acide acétique pur.

L'appareil nécessaire est constitué par une fiole de 200 à 250 cc., bouchée par un bouchon à deux trous, dans l'un desquels passe un tube à entonnoir muni d'un robinet ; dans l'autre trou passe un tube de dégagement de petit calibre, relié à un azotomètre de Schiff par un caoutchouc épais avec pince. On introduit dans la fiole un peu plus de 1 gr. de minium avec 30 à 40 cc. d'eau, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes pour chasser l'air ; on retire le brûleur ; on laisse refroidir un peu, et l'on fait passer de l'eau dans le tube à entonnoir pour en chasser l'air ; on fait bouillir de nouveau pour purger d'air définitivement, et l'on ferme la pince ; on éloigne le brûleur, et l'on ajoute, sans attendre le refroidissement complet, 20 cc. du réactif. La réaction commence aussitôt, et, en chauffant, on obtient un dégagement d'azote très régulier, qui est bientôt terminé ; on s'assure qu'il y a excès de réactif en en ajoutant une nouvelle portion, qui ne doit plus donner lieu à aucun dégagement ; on calcule, d'après le volume d'azote, la teneur en peroxyde de plomb d'après l'équation suivante :



Cette méthode donne régulièrement des résultats un peu plus forts que celle de Roph dans le rapport de 1,00 à 1,07. Pour avoir des résultats comparables, il faut prendre comme coefficient 0,01981 de peroxyde de plomb par c. cube d'azote à 0° et 760 millim.

Les auteurs se proposent de rechercher l'influence exercée sur le dosage par les impuretés du minium.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3^e édition, par A. WERNER, de Zurich. 1 vol. de 419 pages. (Fried. Vieweg et Sohn, éditeurs à Brunswick). Prix : broché, 41 marks ; relié toile, 42 marks.

Les *Nouvelles conceptions dans le domaine de la chimie inorganique* du prof. A. Werner s'adressent autant à l'étudiant qu'au chimiste ; elles sont particulièrement intéressantes pour ce dernier, car elles lui faciliteront la classification des faits nouveaux qu'il recueille.

L'ouvrage comprend trois grandes divisions : 1^o *Les éléments* ; 2^o *Les combinaisons chimiques* ; 3^o *Partie systématique*.

Dans la première, l'auteur expose d'abord la notion de l'élément, puis le groupement systématique des éléments d'après les travaux de Newlands, D. Mendeleïeff, Lothar Meyer, Brauner.

La deuxième partie traite des combinaisons chimiques d'après le caractère sélectif de l'affinité chimique ou électrique et les notions de la valence qui permettent de donner une expression chiffrée des rapports d'affinité intra-moléculaire. Ces notions de la valence doivent être complétées, pour les combinaisons d'ordre supérieur, par les préceptes de la coordination. Ce chapitre est terminé par un exposé des nouvelles théories présentées dans le domaine de la valence par Werner lui-même, par R. Abegg, W. Ramsay, J. Stark et H. Kauffmann.

La partie systématique est celle à laquelle l'auteur a donné le plus grand développement, et la *systematisation* des combinaisons inorganiques y est traitée aussi complètement que le permet l'état actuel de nos connaissances. Après des généralités sur la systématisation et la nomenclature, l'auteur étudie successivement : les combinaisons simples ou de premier ordre, les combinaisons complexes, les séries intermédiaires entre les deux précédentes, la théorie de l'hydrolyse, les sels complexes métalliques, la formation de complexes avec les combinaisons hydrogénées, les combinaisons complexes à noyaux multiples, les combinaisons complexes avec atomes centraux négatifs et l'isomérisation dans les combinaisons inorganiques.

De cet exposé si complet, il ressort que, dans les récentes études des combinaisons complexes inorganiques, on a très efficacement approfondi le problème de la constitution de ces composés, et que la chimie inorganique peut s'appuyer, pour cette partie de son domaine, sur des bases théoriques solides.

Il est superflu d'insister sur l'intérêt de l'ouvrage de Werner au moment où la chimie minérale est l'objet de travaux si nombreux et si féconds ; il sera, comme nous l'avons dit en commençant, un guide sûr aussi bien pour ceux qui abordent les études que pour ceux qui ont besoin de rattacher des faits nouveaux aux théories acquises pour leur donner toute leur signification.

Nous ferons remarquer, en terminant cette courte notice, que le professeur Werner, de Zurich, vient de recevoir le prix Nobel pour la chimie.

E. S.

Les progrès de la chimie en 1912. Traduction française des *Annual reports of the progress of Chemistry for 1912*. 1 vol. de 441 pages. (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 7 fr. 50. — Ce volume est publié sur l'initiative du service de recherches du Laboratoire municipal de Paris. M. Kling, directeur de ce laboratoire, explique, dans la préface, qu'il s'était proposé de publier un travail original remplissant le même but, c'est-à-dire présentant aux chimistes l'ensemble des acquisitions réalisées par la science en 1912, mais qu'il n'a pu réaliser ce projet pour des raisons d'ordre matériel. Aussi s'est-il borné à patronner une traduction d'une revue du même genre que publie annuellement la Société chimique de Londres. Il est bien regrettable que M. Kling n'ait pu nous donner le même travail sous une forme originale; néanmoins, c'est une fort heureuse idée d'avoir mis à la portée des chimistes français la publication anglaise, qui est parfaitement conçue.

C'est, en effet, une tâche fort délicate que de résumer la totalité des travaux publiés pendant une année. Il ne s'agit pas tant de faire une œuvre de compilation que de montrer les progrès les plus importants réalisés dans les diverses branches de la chimie.

Les rubriques sous lesquelles sont classés les sujets traités sont : *chimie générale et chimie physique; chimie inorganique; chimie organique; chimie analytique; chimie physiologique; chimie agricole et physiologie végétale; chimie minéralogique; radioactivité.*

Nous sommes convaincu que le volume publié par les collaborateurs de M. Kling rendra de grands services aux chimistes; il est, en effet, difficile pour ces derniers de se tenir au courant de tout ce qui est publié; de sorte que, s'ils accroissent sans cesse leurs connaissances dans leur spécialité, ils perdent peu à peu contact avec le mouvement scientifique général. C'est évidemment là une tendance fâcheuse contre laquelle il faut réagir. Le volume actuel permet de le faire, aussi lui souhaitons-nous le succès qu'il mérite. X. R.

Guide pour les manipulations de chimie biologique, par G. BERTRAND, professeur à la Faculté des sciences et à l'Institut Pasteur, et P. THOMAS, préparateur à la Faculté des sciences et à l'Institut Pasteur; 2^e édition. 1 vol. de 468 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris VI^e). Pris : 9 francs. — Parmi les problèmes que la chimie biologique s'applique à résoudre, beaucoup ont un intérêt philosophique très élevé ou présentent des applications de premier ordre. Aussi devient tous les jours plus grand le nombre de ceux qui se consacrent à son étude ou qui lui font seulement des emprunts. Les physiologistes, les médecins, les agronomes, tous ceux que leur curiosité ou leur intérêt amène à s'occuper des phénomènes physiques de la vie des plantes ou des animaux, doivent non seulement en connaître les principes, mais le plus souvent encore en appliquer les méthodes.

Le *Guide pour les manipulations de chimie biologique* de MM. Bertrand et Thomas renferme un grand nombre d'exercices pratiques relatifs à la composition élémentaire et immédiate des êtres vivants, aux diastases, aux principales fermentations.

Les opérations telles que la volumétrie, l'examen microscopique, l'emploi du polarimètre et du spectroscope, la centrifugation, etc.,

sont décrites au fur et à mesure des besoins, pour les apprendre en les appliquant.

Les méthodes pour les recherches qualitatives et pour les dosages sont, soit des méthodes connues, mais alors choisies, éprouvées et quelquefois perfectionnées, soit des méthodes originales et encore inédites.

Le choix des exercices est tel qu'il permet déjà un grand nombre d'applications courantes ; par exemple, à l'hygiène alimentaire (analyse du vin, du vinaigre, etc.), à la pharmacie (titrage du quinquina, des préparations diastasiques, etc.), au diagnostic médical (analyse des urines, etc.).

Ce livre rendra surtout service aux étudiants en chimie biologique, mais il n'a pas été écrit pour eux seuls : les chercheurs, non spécialisés dans la chimie et tentés par l'étude de certains phénomènes biologiques, y pourront trouver aussi d'utiles indications.

Bien que la première édition de cet ouvrage ait été rapidement épuisée, les auteurs n'ont pas voulu publier la deuxième sans y introduire certains changements ou additions.

Parmi les nouvelles manipulations, quelques-unes demandent déjà une certaine éducation chimique ; elles s'adressent particulièrement aux biologistes, qui y trouveront des méthodes éprouvées, leur évitant des tâtonnements et facilitant leurs recherches.

Les chapitres qui ont été le plus modifiés ou augmentés ont trait aux acides, aux alcaloïdes, aux matières protéiques et aux diastases. On trouvera, en outre, quelques manipulations concernant les phénomènes synthétiques qui s'accomplissent chez les êtres vivants.

Nous espérons que cette nouvelle édition sera aussi favorablement accueillie que la précédente et qu'elle pourra rendre plus de services encore.

Traité des urines. *L'analyse des urines considérée comme un des éléments de diagnostic*, par E. GÉRARD, professeur de pharmacie et de pharmacologie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille. 3^e édition revue et augmentée. (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'École de médecine, Paris). 1 vol. de 568 pages. Prix : 8 francs. — La troisième édition du *Traité des urines* que M. le professeur Gérard vient de publier a été entièrement revue et augmentée des dernières acquisitions de la science.

Parmi les nombreux procédés analytiques antérieurement décrits, l'auteur fait d'abord un choix de ceux qui, au point de vue de l'exactitude, doivent avoir la préférence du praticien. Les autres méthodes, soit en raison de la plus grande complication de leur technique, soit à cause de leur moindre importance analytique, ont été mises en petit texte.

L'urologie a largement profité des progrès incessants qui ont été réalisés dans le domaine de la biochimie appliquée au diagnostic médical, et, en particulier, des différents actes du métabolisme des principes immédiats de l'organisme. Aussi, pour mettre cet ouvrage au courant des derniers travaux parus, l'auteur a dû modifier les connaissances antérieures sur *l'origine des divers déchets urinaires*, remanier certains chapitres, tels que ceux qui ont trait à *l'ammoniaque urinaire*, aux *corps acétoniques*, ce qui l'a amené à exposer

longuement la caractéristique urologique de l'*intoxication acide* (*acidose*).

Citons encore, parmi les chapitres nouveaux, ceux qui se rapportent à l'*indosé organique urinaire*, aux dérivés des *matières sucrées*, à l'étude de nouveaux *rapports urinaires* permettant de mieux apprécier la valeur chimique des échanges chez l'homme.

Enfin, il a cherché à compléter les documents sur l'*Urologie clinique des diverses maladies* et surtout à préciser certains faits urologiques permettant de contribuer à l'établissement du diagnostic.

Cette troisième édition, ainsi complétée et modifiée, recevra certainement le même accueil que les éditions précédentes.

Bulletin scientifique et industriel Roure-Bertrand. — Le numéro d'octobre 1913 de ce Bulletin renferme une étude sur le *Popovia capca*, plante à parfum de l'Afrique occidentale, sur les essences d'*Ocimum canum* et d'*Ocimum gratissimum*, et un travail de M. Juillet sur l'altération des eaux distillées médicamenteuses et sur le moyen de les obtenir stériles pour en assurer la conservation.

La deuxième et la troisième partie du *Bulletin* contiennent, comme d'habitude, une revue industrielle et une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret reconnaissant comme licites certaines opérations auxquelles les vins et les moûts peuvent être soumis. — Nous publions le décret rendu le 6 novembre 1913, publié dans le *Journal officiel* du 9 novembre 1913, modifiant le décret du 3 décembre 1907 relatif aux opérations auxquelles les vins et les moûts peuvent être soumis :

Article premier. — L'article 3 du décret du 3 septembre 1907 est modifié ainsi qu'il suit :

Ne constituent pas des manipulations frauduleuses, aux termes de la loi du 1^{er} août 1903, les opérations ci-après énumérées, qui ont uniquement pour objet la vinification régulière ou la conservation des vins :

1^o En ce qui concerne les vins :

Le coupage des vins entre eux ;

La congélation des vins en vue de leur concentration partielle ;

La pasteurisation ;

Les collages au moyen de clarifiants consacrés par l'usage, tels que l'albumine pure, le sang frais, la caséine pure, la gélatine pure ou la colle de poisson ;

L'addition de tannin, dans la mesure indispensable pour effectuer le collage au moyen des albumines ou de la gélatine ;

La clarification des vins blancs tachés au moyen de charbon pur ;

Le traitement par l'anhydride sulfureux pur provenant de la combustion du soufre et par les bisulfites alcalins cristallisés purs. Les

quantités employées seront telles que le vin ne retienne pas plus de 450 milligrammes d'anhydride sulfureux par litre, dont 400 milligrammes au maximum à l'état libre. Toutefois un écart de 40p.100 en plus de ces quantités est toléré. En aucun cas, les bisulfites alcalins ne peuvent être employés à une dose supérieure à 20 grammes par hectolitre.

2^e En ce qui concerne les moûts :

Indépendamment de l'emploi du plâtre et du sucre dans les limites fixées par les lois du 11 juillet 1891 et du 28 janvier 1903,

Le traitement par l'anhydride sulfureux et par les bisulfites alcalins dans les conditions fixées ci-dessus pour les vins ;

L'addition de tannin ;

L'addition à la cuve d'acide tartrique cristallisé pur dans les moûts insuffisamment acides. L'emploi simultané de l'acide tartrique et du sucre est interdit ;

L'emploi des levures sélectionnées.

Art. 2. — Les ministres de la Justice, des Finances, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie, sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française et inséré au *Bulletin des lois*.

Distinction honorifique. — Nous sommes heureux d'annoncer que M. Baillet, pharmacien à Melun, vice-président du Syndicat des chimistes, vient de recevoir une médaille de vermeil en récompense du dévouement dont il a fait preuve en se prodiguant pour donner ses soins aux nombreux blessés de la catastrophe de chemin de fer de Melun.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1913.

Pages	Pages		
Acétique (anhydride) ; sa différenciation d'avec l'acide acétique, par M. Klein . . .	286	par MM. Casares et Pina de Rubies	133
Acide acétique ; sa différenciation d'avec l'anhydride acétique, par M. Klein . . .	286	— ; son dosage dans les carbonates, par M. Sinnatt . . .	410
Acide arsénieux ; son titrage par le permanganate de potassium, par MM. Moser et Perjatel	285	— , son dosage, par M. Dejeanne	434
Acide arsénique ; son dosage volumétrique, par MM. Menzies et Potter	235	— ; même sujet, par M. Winkler	444
Acide azoteux ; recherche de l'acide azotique en sa présence, par MM. Sen et Dey	29	— ; appareil pour le dosage de l'air dans l'acide carbonique liquide, par M. Wentzki . . .	483
— ; recherche et dosage de petites quantités d'acide azoteux, par M. Holl Miller . . .	29	Acide citrique ; son dosage en présence des acides organiques, par MM. Mathieu et Ferre	352
— ; sa recherche dans les eaux, par M. Primot	148	— ; même sujet, par M. Gowing-Scopes	454
— ; son dosage au moyen de l'aldéhyde formique, par MM. Vanino et Shirmer . . .	244	Acide lactique ; son dosage, par M. Bellef	404
— ; son dosage dans les eaux, par M. Lombard	262	Acide niobique ; son dosage, par M. Meimberg	458
— ; recherche de l'acide azotique en sa présence, par M. Ivanow	368	Acide oxalique ; son dosage dans les produits végétaux, par MM. Grégoire et Carpioux	445
Acide azotique ; sa recherche en présence d'un excès d'acide azoteux, par MM. Sen et Dey	29	Acide phosphorique ; son dosage dans les vins, par MM. Heide et Schwenk . . .	31
— ; nouvelle réaction, par M. Ryley	78	— ; son dosage, par MM. Meiser et Frank	320
— ; sa recherche en présence de l'acide azoteux, par M. Ivanow	368	— ; sa séparation par l'acide stannique, par M. Mecklenburg	370
Acide borique ; sa présence dans les animaux, par MM. G. Bertrand et Agulhon . . .	60	— ; application de la méthode de Pemberton à l'analyse de tous les engrais phosphatés, par M. Ledoux . . .	448
— ; son dosage dans le lait ou la crème, par MM. Richardson et Walton	327	Acide salicylique ; nouvelles réactions, par M. Barral	67
— ; sa caractérisation à l'état de traces, par M. Robin . . .	428	— ; méthode rapide pour sa recherche, par M. Stœcklin . . .	149
Acide carbonique ; son dosage, par MM. Grégoire, Hendrick, Carpioux et Germain	1	Acide sulfurique ; dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné, par M. Finch	164
— ; dosage de l'acide carbonique libre dans l'eau, par M. Auersbach	76	— ; son titrage dans les gaz de fours à soufre, par M. Richter	239
— ; même sujet, par M. Noll . . .	165	Acide tantalique ; son dosage, par M. Meimberg	458
— ; son dosage dans les eaux,		Acide tartrique ; son dosage dans les tartres et les lies, par MM. Kling et Florentin	452
		Acide tétrathionique ; sa	

Pages	Pages
réaction avec les sel vireux, par M. de Bournon- ville	123
Acide tungstique ; son do- sage en présence de la si- lice : ses combinaisons avec cette dernière, par M. Her- mann.	68
Acide urique ; sa caractéri- sation par la réaction de Ga- nassini, par M. Vitali.	37
— ; son dosage colorimétri- que, par M. Riegler	167
Acid- vanadique ; analyse de l'acide vanadique com- mercial, par M. Chesneau	108
— ; sa volatilisation par les halogènes, par MM. Auer- bach et Lange	203
Acides gras ; solubilité de leurs sels de plomb dans l'éther et l'éther de pétrole, par M. Neaue	32
Acier ; dosage du soufre, par M. Spang	30
— (dosage des scories incor- porées dans l').	236
— ; dosage du phosphore, par M. Artmann.	281
— ; dosage du vanadium dans les aciers au chrome-vana- dium, par M. Becker.	285
— ; dosage du soufre, par MM. Vita et Massencz	322
— ; même sujet, par M. Preuss Alcalimétrie ; nouvel indica- teur végétal, par M. Pozzi- Escot.	367
— ; nouvel indicateur minéral, par M. Reichard	58
Alcaloïdes ; nouvelle mé- thode pour leur dosage dans les plantes officinales, par M. Daels	327
Alcool ; recherche de l'al- cool méthylique dans l'al- cool éthylique, par M. Na- kal	78
Alcool amylique (nouvelle réaction de l'), par MM. Wys Herzfeld et Rewidzow. Alcool camphé ; son ana- lyse par la méthode des courbes de miscibilité, par M. Rosset	212
Alcool méthylique ; sa re- cherche, par M. Saifer	241
— ; sa recherche dans l'al- cool éthylique, par M. Na- kal	49
Aldéhyde formique ; son dosage rapide, par M. Gail- lot.	35
— ; même sujet, par M. Pozzi- Escot.	212
— ; sa présence dans les végé- taux, par MM. Curtius et Franzen	17
— ; son action sur le bismuth et le cuivre, en présence d'alcali, par M. Hartwagner. Aluminate de baryum ; son analyse, par M. Vandeveldé, Aluminium (nouvelles ap- plications de l'). L'alumi- nium activé, par M. Kohn- Abrest	84
— ; son dosage dans les al- liages ferro-chrome exempts de carbone, par M. Müller	245
— ; sensibilité de sa précipi- tation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John	206
— ; sa séparation d'avec le chrome, par MM. Bourton et Deshayes	18
Ammoniaque ; son dosage par le formol, par M. Gail- lot.	232
— ; même sujet, par M. Pozzi-Escot.	361
— ; son dosage colorimétri- que, par M. Thomas.	441
— ; sa séparation d'avec la pyridine, par M. Baxer	45
— ; nouvel appareil pour son dosage par le procédé Kjeld- dahl, par M. Delattre	193
— ; son titrage, par M. Win- kler	59
Analyse gravimétrique ; nouveau procédé pour re- cueillir et calciner les précé- pités, par M. Ray.	207
Analyse volumétrique ; em- ploi du sulfate ferreux mo- nohydraté pour le titrage des solutions de permanga- nate de potassium, par M. Florentin	223
— ; nouvelle technique pour la réduction des sels ferri- ques et leur titrage par le permanganate de potassium, par M. Leclère	239
Antimoine ; analyse des al- liages d'étain et d'anti- moine, par M. Pontio	306
— ; sa séparation d'avec l'ar- senic, par MM. Moser et Perjatel	389
— (recherche de traces d'), par M. Staddon	407
— ; son dosage dans les allia- ges, par M. Bressanin.	47
Antipyrine ; sa recherche en toxicologie, par MM. Lander et Winter	203
Appareils ; nouveau micro- scope à un seul objectif, par M. Quidor	367
	465
	241
	22

Pages	Pages
— ; appareil pour la séparation des minerais au moyen de liquides lourds, par M. Drébrodt	70
— ; appareil pour la mesure des gaz, par M. Nicolardot	136
— ; modification à l'appareil de combustion de Liebig, par MM. Brach et Lenk	239
— ; ébullimètre de précision, par M. Contassot	273
— ; moyen d'enlever les taches produites sur les objets de platine dans l'analyse des cuirs, par le procédé Balland, par M. Manzoff	316
— ; appareil pour déterminer les solubilités, par M. Forbes	416
— ; plaque de silice perforée destinée à empêcher l'accès des gaz de la flamme dans un creuset pendant l'incinération, par M. Cumming	447
Argent ; son dosage dans les alliages d'or, par M. Handy	26
— ; son dosage dans le protéinate d'argent, par M. Marschner	285
— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John	361
Arsenic ; sa séparation d'avec l'antimoine, par M. Moser et Perjatel	203
— ; dosage volumétrique de l'acide arsénique, par MM. Menzies et Potter	235
— ; sa recherche au moyen du réactif de Bettendorf, par M. Winkler	235
— ; sa recherche et son dosage par l'appareil de Marsh, par M. Meillère	337
— (recherche de traces d'), par M. Staddon	367
— ; son dosage dans les pyrites, par MM. Schürmann et Bottcher	413
— ; sa séparation en présence de l'étain, par MM. Caron et Raquet	432
— ; son dosage dans les alliages et dans le cuivre, par M. Bressanin	465
Asphalte ; dosage de l'asphalte naturel en présence d'asphalte artificiel, par MM. Marcusson, Meister et Skopnik	166
Azote ; son dosage dans les nitrocelluloses, par MM. Kœhler, Marquoyrol, et Jovinet	45
— ; même sujet, par MM. Kœhler et Marquoyrol	91
— ; simplification de son dosage, par M. Neumann	117
— ; cause d'erreur dans la méthode Kjeldahl-Gunning, par M. Carpaux	315
— ; dosage direct de l'azote élémentaire au moyen du carbure de calcium, par M. Natus	413
— ; dispositif pratique pour son dosage dans les terres, par M. Hutin	426
Azote (bioxyde d') ; son dosage, par MM. Kœhler et Marquoyrol	89
Baryum (sulfate de) ; essai du sulfate de baryum destiné aux examens radiographiques, par M. Guérin	277
Baryum (sulfure de) ; son analyse, par M. Sacher	236
Bauxites ; leur analyse, par M. E. Martin	207
Benzéniques (carbures) ; leur identification par la méthode des courbes de miscibilité, par M. Rosset	260
Béryllium ; son dosage, par MM. Bleyer et Boshart	69
Beurre ; sa recherche dans les graisses alimentaires, par M. Leys	140
Beurre de cacao ; sa différenciation d'avec le beurre vert, par MM. Revis et Bolton	325
Beurre de coco ; sa recherche dans les graisses alimentaires, par M. Leys	140
Bibliographie : La grande industrie des acides organiques, par U. Roux	38
— ; La théorie des ions et l'électrolyse, par Hollard	38
— ; Théorien des organischen Chemie, par Henrich	39
— ; Annuaire statistique des engrais et produits chimiques agricoles, par Lambert	40
— ; Annuaire du bureau des longitudes pour 1913	41
— ; Les acides minéraux, par Jaubert	85
— ; Annuaire de la station agronomique de Gembloux	86
— ; Agenda Dunod	87
— ; Agenda Lumière-Jougla	87
— ; Traité de chimie inorganique, par Hollemaer	125
— ; Eaux-de-vie, par X. Rocques	168
— ; Matériaux de gros œuvre, par Leduc et Chenu	169

Pages	Pages
— ; Les aliments sucrés industriels, par François . . .	470
— ; La sucrerie, par Teyssier . . .	470
— ; Les savons, par Vallier . . .	470
— ; Le cellulose et ses succédanés, par Main . . .	471
— ; Traité de chimie minérale, par Erdmann . . .	213
— ; Traité d'analyse chimique, par Post et Neumann . . .	213
— ; Beurre de vache et graisse de coco, par Lahache et Marre . . .	214
— ; Les caoutchoucs artificiels, par Ventou Duclaux . . .	215
— ; Juris classen der fraudes et falsifications, par Sailer et de Borssat . . .	246
— ; Les colles, par Margival . . .	247
— ; Le problème des poudres, par Buisson . . .	248
— ; The year book of Pharmacy . . .	248
— ; Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, par Stähler . . .	287
— ; Travaux pratiques de chimie organique, par Ullmann . . .	288
— ; La fabrication des celluloses de papeterie, par Montessus de Ballore . . .	289
— ; Evaporation des jus sucrés, par Horsin-Déon . . .	290
— ; Analisis y ensayos quimico industriales, par Balta R. de Cela . . .	330
— ; Les nouveautés chimiques pour 1913, par Poulenc . . .	330
— ; Sucrerie de betteraves, par Sailer . . .	331
— ; Recettes pour le nettoyage, par Herçay . . .	332
— ; Cours de chimie et de minéralogie, par Istrati . . .	373
— ; Gasanalytische Methoden, par Hempel . . .	374
— ; Laiterie, par Bordas et Touplain . . .	374
— ; Farines, pain, pâtes alimentaires, par Arpin . . .	375
— ; Bulletin scientifique et industriel Roure-Bertrand 375 et . . .	489
— ; Vade-mecum du chimiste (Syndicat des chimistes belges) . . .	418
— ; Dictionnaire allemand-français et français-allemand des termes scientifiques, par Cornubert . . .	419
— ; Sur le coupage des fers et aciers par les chalumeaux à jet d'oxygène, par Amedéo . . .	461
— Les laboratoires industriels en Allemagne, par Roux . . .	462
— ; Neue Auschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, par Werner . . .	486
— Les progrès de la chimie en 1912 . . .	487
— Guide pour les manipulations de chimie biologique, par Bertrand et Thomas . . .	487
— Traité des urines, par Gérard . . .	488
Bière ; recherche de la saccharine, par M. Ledent . . .	314
Bilirubine (dosage de petites quantités de), par M. Herzfeld . . .	210
Bismuth ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John . . .	361
Blondes ; dosage du soufre dans les blondes grillées, par M. Nitchie . . .	416
Brome (dosage de très petites quantités de), par M. Denigès . . .	8
— ; nouveau réactif du brome et du chlore libres et combinés. Dosage du brome dans les eaux, par MM. Denigès et Chelle . . .	11
— ; dosage et diffusion des bromures dans les eaux minérales françaises, par M. Chelle . . .	275
Bronzes ; dosage du chrome dans les bronzes contenant de l'étain et de l'antimoine, par M. Schilling . . .	123
Brucine ; sa recherche dans la strychnine, par M. Dott . . .	80
Cacao ; analyse d'une pâte de cacao de Cuzco (Pérou), par M. Pozzi-Escot . . .	403
Cadmium ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John . . .	361
Calcium ; sa séparation d'avec le strontium, par MM. Moser et Machiedo . . .	205
— ; son dosage à l'état de tungstate, par M. Saint Serrin . . .	228
Calomel (recherche du sublimé dans le), par M. Wohl-schläger . . .	323
Camphre ; son dosage dans l'alcool camphré par la méthode des courbes de miscibilité, par M. Rosset . . .	49
— ; camphres d'origines diverses, par M. Raback . . .	85
Caoutchouc ; dosage de l'insoluble dans le caoutchouc brut, par MM. Beadle et Stevens . . .	34
Carbonate de sodium ; re-	

Pages	Pages
<p>cherche de la soude caustique, par M. Schoorl . . . 240</p> <p>— ; recherche du bicarbonate de soude, par M. Haslam . 366</p> <p>Carbone ; son dosage, par MM. Grégoire, Hendrick, Carpioux et Germain . . . 1</p> <p>— ; son dosage dans le fer et ses alliages, par MM. Szasz . 449</p> <p>Cérium ; sa séparation d'avec le tungstène, par MM. Wunder et Schapira . . . 257</p> <p>Charbons ; leur analyse ; détermination de leur pouvoir calorifique, par M. Wencelius . . . 237</p> <p>Cheveux ; recherche de petites quantités de mercure, par M. Stryzowski . . . 208</p> <p>Chlore ; sa recherche et son dosage en présence des cyanures, par MM. Polstorff et Meyer . . . 157</p> <p>Cholestérine ; son dosage dans le sérum, par M. Grigant . . . 35</p> <p>Chrome ; son dosage dans les bronzes contenant de l'étain et de l'antimoine, par M. Schilling . . . 123</p> <p>— ; son dosage dans les alliages ferro-chrome exempts de carbone, par M. Müller . 232</p> <p>— ; sa séparation d'avec le fer, par MM. Bourion et Deshayes . . . 355</p> <p>— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John . . . 361</p> <p>— ; sa séparation d'avec l'aluminium, par MM. Bourion et Deshayes . . . 441</p> <p>Chromite ; son analyse, par MM. Bourion et Deshayes . 441</p> <p>Cire ; recherche rapide du suif dans la cire d'abeilles, par MM. Ostrogovici et Petrishov . . . 329</p> <p>Cobalt ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John . . . 361</p> <p>Cocaïne ; sa recherche microchimique, par M. Denigès . . 64</p> <p>— ; sa différenciation d'avec les composés anesthésiques analogues, par M. Sherbatschew . . . 84</p> <p>Colorantes matières) ; examen des matières colorantes composées, par M. Frenkel . 58</p> <p>— ; unification internationale de leurs méthodes d'analyse</p> <p>Congrès international de chimie ; Compte rendu du</p>	<p>VIII^e Congrès international de chimie appliquée, à Washington, et à New-York, par M. Barthélémy . . . 250, 291 et 336</p> <p>Congrès pour la lutte contre l'altération et la falsification des denrées alimentaires, à Gand . . . 295</p> <p>Congrès international du froid, tenu en 1913 à New-York . . . 128 et 216</p> <p>Conserves ; instructions du Ministère de l'agriculture de Suisse pour la recherche des conservateurs et des principales falsifications des conserves de viandes . . . 41</p> <p>— ; dosage du cuivre, par M. Tassilly . . . 104</p> <p>Couleurs ; analyse des couleurs en pâte, par M. Nicolardot . . . 184</p> <p>Créolines ; dosage des phénols, par M. Vandeveldt . . 351</p> <p>Cubèbe ; réaction d'identité de l'extrait de cubèbe, par M. Glucksmann . . . 461</p> <p>Cuivre ; son dosage dans les alliages d'or, par M. Handy . 26</p> <p>— ; sa séparation et son dosage par le chlorhydrate d'hydroxy'amine, par M. Bayer . . . 71</p> <p>— ; son dosage électrolytique dans les pyrites, par M. Treadwell . . . 75</p> <p>— ; son dosage dans les conserves, par M. Tassilly . . 104</p> <p>— ; dosage colorimétrique du cuivre dans les eaux de concession, par M. Vinkler . 117</p> <p>— ; son dosage en présence du cadmium, de l'arsenic et du fer, par M. Ward . . . 163</p> <p>— ; son dosage par la méthode volumétrique à l'iode, par M. Pozzi-Escot . . 219</p> <p>— ; son dosage dans les bouillies cupriques, par M. Malvezin . . . 220</p> <p>— (action de l'aldéhyde formique sur le), par M. Hartwagner . . . 245</p> <p>— ; son dosage au moyen de l'hypophosphite de sodium, par M. Windisch . . 323</p> <p>— ; action du ferrocyanure en excès sur ses solutions, par M. Meurice . . . 342</p> <p>— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John . . . 361</p> <p>— ; son dosage électrolytique</p>

Pages	Pages		
en solution nitrique, par MM. Gilchrist et Cumming . . .	369	minérales françaises, par M. Chelle . . .	275
— ; son dosage dans la bouillie bourguignonne, par M. de Vries . . .	453	— ; dosage des colloïdes dans les eaux résiduaires, par M. Rohland . . .	459
— ; dosage de l'arsenic dans le cuivre, par M. Bressanin . . .	465	Eau oxygénée ; son titrage au moyen du trichlorure de titane, par MM. Moser et Selling . . .	232
— ; analyse des minerais et des mattes de cuivre, par M. Bertiaux . . .	468	Electrolytique (analyse) ; nouvelle électrode, par M. Bertiaux . . .	429
Cupriques (bouillies) ; dosage du cuivre, par M. Malvezin . . .	220	Erbium ; sa séparation d'avec le tungstène, par MM. Wunder et Schapira . . .	257
— ; analyse de la bouillie bourguignonne, par M. de Vries . . .	453	Essence de menthe ; sa différenciation d'avec le menthol, par M. Durieu . . .	457
Didyme ; sa séparation d'avec le tungstène, par MM. Wunder et Schapira . . .	257	Étain ; son dosage dans les alliages d'or, par M. Handy . . .	26
Diplôme de chimiste expert ; loi créant ce diplôme . . .	290	— ; analyse des alliages d'étain et d'antimoine, par M. Pontio . . .	47
— ; Commission chargée d'élaborer les règlements . . .	332	— ; dosage rapide du plomb dans l'étain du commerce, par M. Vannier . . .	65
Eaux ; dosage du brome, par MM. Denigès et Chelle . . .	41	— ; son dosage par électrolyse ; analyse des écumes d'étain et de plomb-étain, par M. Bertiaux . . .	217
— ; dosage de très petites quantités de fluor, par MM. A. Gautier et Clausmann . . .	22	Étain (protochlorure d') ; son oxydation à l'air en présence du chlorure ferreux, par MM. Warynski et Towtriewicz . . .	130
— ; dosage de l'acide carbonique libre, par M. Auerbach . . .	76	Farine ; les matières azotées solubles comme facteur pour leur appréciation, par MM. Rousseaux et Sirot . . .	224
— ; dosage du fer, par M. Tassilly . . .	95	Fer ; dosage du soufre, par M. Spang . . .	30
— ; même sujet, par M. Mayer . . .	124	— : dosage rapide du manganèse en sa présence, par M. Pozzi-Escot . . .	56
— ; recherche et dosage colorimétrique du plomb, du cuivre et du zinc dans les eaux de concessions, par M. Winkler . . .	117	— : son dosage dans les eaux, par M. Tassilly . . .	95
— ; dosage de l'acide carbonique, par M. Casares et Pina de Rubies . . .	133	— ; même sujet, par M. Mayer . . .	124
— ; recherche de l'acide nitreux, par M. Primot . . .	148	— ; dosage du titane en sa présence, par M. Thornton . . .	162
— ; dosage du chlorure de magnésium, par MM. Bosshard et Burawgow . . .	164	— ; dosage du phosphore, par M. Artmann . . .	281
— ; titrage de l'acide carbonique libre, par M. Noll . . .	165	— ; sa séparation d'avec le manganèse, par M. Campbell . . .	321
— ; analyse de l'aluminate de baryum employé à purifier l'eau, par M. Vandevelde . . .	206	— ; dosage du soufre dans le fer brut, par MM. Vita et Massenez . . .	322
— ; cause d'erreur dans le titrage des matières organiques par le permanganate de potassium, par M. Grünhut . . .	240	— ; sa séparation d'avec le chrome, par MM. Bourion et Deshayes . . .	355
— ; dosage des nitrites, par M. Lombard . . .	262	— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John . . .	361
— ; détermination du degré hydrochimétrique des eaux très dures, par M. Pina de Rubies . . .	266	— ; dosage du soufre, par M. Preuss . . .	367
— ; dosage et diffusion des bromures dans les eaux			

Pages	Pages		
— ; nouvelle technique pour la réduction des sels ferriques et leur titrage par le permanganate de potassium, par M. Leclère	407	nes riches en sels magnésiens, par M. P. H. Frésernius	73
— ; dosage du carbone, par M. Szasz	449	Iodométrie (emploi du bleu de méthylène en), par M. Sinnott	168
Ferro citrate de quinine ; son essai, par M. Mannheim	80	Lait ; dosage de la caséine et du lactose, par M. Malenfant	114
Ferro-tungstène : dosage du tungstène, par M. Fieber	68	— ; conservation des échantillons destinés à l'expertise, par M. Denigès	189
Ferro-vanadium ; dosage du vanadium, par M. Slavik	75	— (conservateurs pour le), par M. Monnier-Williams	231
Ferro-zircone ; son analyse, par MM. Wunder et Jeanneuret	322	— ; même sujet, par M. Stokes	231
Fluor ; recherche et dosage de petites quantités de fluor dans les minerais, les eaux et les tissus divers, par MM. A. Gautier et Clausmann	22 et 442	— ; dosage de l'acide borique, par MM. Richardson et Walton	327
Fromage ; dosage de l'eau, par MM. Buzio	460	Lanthane ; sa séparation d'avec le tungstène, par MM. Wunder et Schapira	257
Gaz ; appareil pour leur mesure, par M. Nicolardot	136	Lécithine ; dosage du phosphore, par M. Freundler	411
Glycyrrhizine ; son dosage dans le suc de réglisse, par M. Houseman	245	Lithopones ; leur analyse, par M. Nicolardot	184
Graisses ; recherche du beurre de vache et du beurre de coco dans les graisses alimentaires, par M. Leys	140	Loi sur les fraudes ; arrêté agréant le Laboratoire municipal d'Angoulême	213
— ; emploi du trichlorure d'éthyle pour leur extraction, par M. Neumann	326	— ; décret rendant applicable à l'Algérie certaines dispositions législatives	230
Huile de coton ; sa recherche, par M. Gasaldi	328	— ; décret relatif aux vins et aux moûts	489
Huiles ; recherche des huiles lourdes de pétrole dans les huiles végétales, par M. Pollard	33	Magnésium ; son dosage sous forme de phosphate ammoniac-magnésien et d'arséniate ammoniac-magnésien, par MM. Wunder et Schuller	221
Hydrogène ; son dosage dans les mélanges gazeux, par M. Hempel	73	— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John	361
Hydrolytiques (réactions) ; réactions se produisant entre les sels solubles au cours du dosage du résidu sec, par M. Kachinsky	385	Manganèse ; son dosage rapide en présence du fer, par M. Pozzi-Escot	56
Hydrosulfite de soude ; son emploi comme agent décolorant des matières alimentaires, par M. Bonis	194	— ; sa séparation d'avec le fer, par M. Campbell	321
Hypochlorites ; leur dosage, par M. Ducelliez	345	— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par M. Curtmann et John	361
— ; même sujet, par M. Williams	368	— ; son dosage dans les terres, par M. Strittar	416
Iode ; procédé simple pour son dosage, par MM. Winterstein et Herzfeld	207	Mélasse ; (dosage du plomb dans les liquides de détection de la), par L. Pellet	475
— ; dosage de l'acide iodhydrique dans la teinture d'iode, par M. Leclère	279	Menthol ; sa différenciation d'avec l'essence de menthe, par M. Durieu	157
— ; son dosage dans l'eau de mer et les solutions salin-		Mercure ; son dosage volumétrique, par M. Litterschied	162
		— ; recherche de petites quan-	

Pages	Pages
tités de mercure dans les cheveux, par M. Stryzowski	208
— ; action de l'ammoniaque sur le bromure et l'iodure mercurieux, par MM. Saha et Chondhuri	238
— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John	361
Méthane ; son dosage dans les mélanges gazeux, par M. Hempel	72
Microscope ; nouveau microscope stéréoscopique à un seul objectif, par M. Quidor	22
— ; nouveau procédé pour le montage des préparations microscopiques, par M. Cépède	317
Miel ; dosage polarimétrique du saccharose, par M. Sarin	372
Minerais ; appareil pour leur séparation au moyen de liquides lourds, par M. Dreibrodt	70
— ; leur échantillonnage pour l'analyse	121
Minium ; (dosage du peroxyde de plomb dans le), par MM. Finzi et Rapuzzi	485
Miscibilité ; application des courbes de miscibilité au dosage des corps dissous . Etude de l'alcool camphré, par M. Rosset	49
Morphine ; son dosage dans l'opium et dans les préparations à base d'opium, par M. Guérin	318
Moutarde ; essai de la farine de moutarde, par M. Boutron	61
— ; dosage de l'allylsénevol, par M. Péneau	63
— ; appareil pour le titrage de la farine de moutarde, par M. Domergue	271
— ; essai de la farine de moutarde, par M. Carles	309
Néosalvarsan ; ses réactions et son dosage, par MM. Denigès et Labat	112
Nickel (recherche de très faibles quantités de), par M. Fortini	202
— ; son dosage volumétrique, par M. Maurice	342
— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John	361
— ; analyse du nickel industriel, par M. Bertiaux	377
— ; sa recherche et son dosage par l' α benzylidioxyme, par M. Atack	478
Niobium ; son dosage colorimétrique, par M. Meimberg	158
Nitrocellulose ; dosage de l'azote, par MM. Kœhler, Marquoyrol et Jovinet	45
— ; même sujet, par M. Kœhler et Marquoyrol	91
Ogier ; son décès	419
Opium ; dosage de la morphine, par M. M. Guérin	318
Or ; analyse des alliages d'or contenant du cuivre, de l'argent, du zinc et de l'étain, par M. Handy	26
— ; emploi de la métaphénylènediamine comme réactif de ses sels, par M. Siemssen	323
Osazones ; moyen de les conserver, par M. Dunigès	198
Oxyde de carbone (dosage de petites quantités d'), par M. Brunck	76
Ozone ; son dosage, par M. Czako	207
Peintures ; recherche des huiles lourdes de pétrole, par M. Pollard	33
Perborates ; analyse et teneur en oxygène actif du perborate de soude du commerce, par M. Ehren	228
— ; titrage de l'oxygène actif à l'aide du trichlorure de titane, par MM. Moser et Seeling	232
Percarbonates ; titrage de l'oxygène actif à l'aide du trichlorure de titane, par MM. Moser et Seeling	232
Pétrole (huiles de) ; leur recherche dans les peintures et les huiles végétales, par M. Pollard	33
— ; dosage du soufre dans le pétrole d'éclairage, par M. Schulz	238
Phénol ; son dosage en présence des matières organiques, par M. Mumford	324
— ; dosage des phénols dans les créolines, par M. Vandevelde	351
Phénylhydrazine (moyen de conserver les réactifs à la), par M. Denigès	198
Phosphore ; son dosage dans la lécithine, par M. Freundler	111
— ; son dosage dans le fer et l'acier, par M. Artmann	281
— ; sa présence dans l'organisme animal, par MM. A. Gauthier et Clausmann	442
Pilocarpine ; sa recherche en	

Pages	Pages
présence de la quinine, par M. Meillère	412
Platine ; son dosage, par M. Gaze	321
Plomb ; son dosage rapide dans l'étain du commerce, par M. Vannier	65
— ; son dosage colorimétrique dans les eaux de concessions, par M. Winkler	417
— ; son dosage électrolytique ; analyse des écumes de plomb et de plomb-étain, par M. Bertiaux	217
— ; sa recherche et son dosage dans un cas mortel d'encéphalopathie saturnine, par M. Pancier	319
— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par M. Curtmann et John	361
— ; son dosage dans les liquides de détection des mélasses, par M. Pellet	475
Poids atomiques ; tableau des poids atomiques internationaux pour 1913	249
Potasse ; préparation de la potasse à l'alcool, par M. Malfatti	323
Potassium ; son dosage dans le silicate de potassium, par M. Wilke-Dorfurt	28
— ; son dosage à l'état de chloroplatinate, par M. Meillère	483
— ; sa séparation d'avec le sodium, par M. Pio-Martini	205
— ; sa recherche à l'aide de l'acide tartrique, par M. Winkler	237
Prix de la Société chimique de France pour 1913	126
— du groupement des fabricants de vernis	471
Pyramidon ; sa recherche dans l'urine, par M. Decluc	451
Pyridine ; sa séparation d'avec l'ammoniacque, par M. Bayer	207
— ; son dosage dans les eaux de gaz, par M. Baessler	208
Pyrites ; dosage électrolytique du cuivre, par M. Treadwell	75
— ; dosage de l'arsenic, par MM. Schürmann et Botcher	413
— ; leur analyse, par M. Bertiaux	468
— ; dosage du soufre, par M. Martin	476
— ; leur analyse, par M. Martin	477
Quinquinas ; leur titrage volumétrique, par M. Richter	371
— ; dosage de la quinine, par M. Kruysse	371
— ; dosage des alcaloïdes, par MM. Ployart et Vallee	408
Quinine ; recherche de la pilocarpine en sa présence, par M. Meillère	412
— ; son dosage colorimétrique par la thalléioraction, par M. Harraudeau	278
— ; son dosage dans le quinquina, par M. Kruysse	371
Réactifs ; nouveau réactif à base de fer, par M. Klein	72
Réalgarg ; nouveau mode de production et son intérêt au point de vue de la séparation de l'arsenic et de l'étain, par MM. Caron et Raquet	432
Régliste ; dosage des matières sucrées, par M. Ericksson	461
Rhubarbe ; recherche de la poudre de rhapsodie dans la poudre de rhubarbe, par M. Juillet	360
Rhums ; circulaire concernant leur analyse	249
Saccharine ; sa recherche dans la bière, par M. Ledent	314
Saindoux ; sa falsification par l'huile d'olive, par M. Decluc	25
Sang ; dosage de l'urée, par M. Moog	26
— ; dosage du glucose, par M. Rapin	209
— ; dosage de l'acide urique, par M. Schittenhelm	210
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Michel	211
— ; examen microscopique du sang desséché employé comme engrais, par M. Collin	358
Saponins ; leur dosage, par Mlle Korsakoff	229
Scille (réaction de la), par M. Glucksmann	320
Sérum ; dosage de la cholestérine, par M. Grigaut	35
Silicate de potassium ; dosage du potassium, par M. Wilke Dorfurt	28
Silicates ; leur attaque pour l'analyse, par MM. Hempel et Kaiser	482
Silice ; ses combinaisons avec l'acide tungstique et son influence sur le dosage du tungstène, par M. Hermann	68
— ; propriétés chimiques des différentes formes de l'acide silicique, par M. Schwarz	234
— ; sa séparation d'avec le	

Pages	Pages
tungstène, par MM. Wunder et Schapira	257
Sodium (séparation du potassium d'avec le), par M. Pio Martini	203
Solubilités ; appareil pour les déterminer, par M. Forbes	416
Solutions salines ; leur évaporation rapide, par M. Keddesky	373
Soufre ; son dosage dans le fer et l'acier, par M. Spang	30
— ; son dosage dans les blends grillés, par M. Nitche	416
— ; recherche de petites quantités de soufre, par M. Deussen	234
— ; son dosage dans le pétrole d'éclairage, par M. Schulz	233
— ; son dosage dans le fer brut et dans l'acier, par MM. Vita et Massenz	322
— ; même sujet, par M. Preuss	367
— ; son dosage dans les pyrites, par M. Martin	476
Strontium ; sa séparation d'avec le calcium, par MM. Moser et Machiedo	205
Strychnine (recherche de la brucine dans la), par M. Dott	80
Sucres ; nouvelle méthode pour le dosage des sucres réducteurs, par M. Kendall	36
— ; dosage des sucres réducteurs par la méthode de Lehmann, par M. Grimbert	187
— ; le ferrocyanure comme indicateur dans le dosage du glucose, par M. Selvitici	209
Sulfure de carbone (nouveau réactif du), par M. Kurovski	285
Tannin ; son dosage au moyen de l'aluminium activé, par M. Kohn-Abrest	349
— ; nature des tannins employés pour clarifier les vins, par M. Carles	440
Tartres ; dosage de l'acide tartrique, par MM. Kling et Florentin	452
Térébenthine ; caractères de la térébenthine d'Amérique, par M. Parry	329
Terres ; dosage du manganèse, par M. Strittar	416
— ; dispositif pour le dosage pratique de l'azote, par M. Hutin	426
Thé ; recherche des matières colorantes et autres falsifications, par MM. Hanswa et Yuwasaki	244
Thorium ; son dosage volumétrique en présence des autres	
terres rares, par MM. Metzger et Zons	422
— (nouveau réactif du), par M. Woss	463
— ; même sujet, par M. Rosenheim	463
— ; sa séparation d'avec le tungstène, par MM. Wunder et Schapira	257
Titane ; son dosage en présence du fer, par M. Thornton	462
Tungstène ; son dosage dans le ferro-tungstène, par M. Fieber	68
— ; influence de la silice sur son dosage, par M. Hermann	68
— ; sa séparation d'avec le thorium, le lanthane, le cérium, l'erbium, le didyme et la silice, par MM. Wunder et Schapira	257
Uranium ; son dosage, par voie radioactive par M. Michiels	173
— ; son dosage volumétrique, par M. Auger	421
Urine ; recherche du pyramidon, par M. Delluc	451
— ; dosage colorimétrique de l'acide urique, par M. Riegler	167
— ; critique des méthodes de dosage de l'acide urique et des corps xantho-uriques, par M. Sauzéat	499
— ; dosage de petites quantités de bilirubine, par M. Herzfeld	210
— ; recherche du sang, par M. Michel	211
— ; recherche de l'acide glycuronique dans l'urine des diabétiques, par M. Jolles	243
— ; fidélité du réactif de Tanret pour la recherche de l'albumine, par M. Tanret	280
— ; dosage du saccharose, par M. Jolles	286
— ; recherche de l'acide diacétylique, par M. Bela de Ondrejovich	328
— ; dosage du glucose par le procédé Causse-Bonnans, par MM. Feschet et Martin	359
Vanadium ; son dosage dans le ferro-vanadium, par M. Slavik	75
— ; analyse de l'acide vanadique commercial, par M. Chesneau	408
— ; son dosage dans les aciers au chrome vanadium, par MM. Becker	285

Pages	Pages
Vanilline ; son dosage, par MM Folm et Denis	244
Verres (action de l'eau de baryte sur les), par M. Bunge.	212
Viande ; instructions du ministère de l'agriculture de Suisse pour la recherche des substances conservatrices et des falsifications les plus courantes	41
Viande de cheval ; méthode biologique pour sa recherche dans les produits de la charcuterie, par M. Blanc	154
Vins ; dosage de l'acide tartrique, par M. Malvezin	19
— : dosage de l'acide phosphorique, par MM. Heide et Schwenk	31
— ; dosage des acides succinique et malique, par MM. Heide et Schwenk	81
— ; recherche des colorants dérivés de la houille, par M. Malvezin	193
— ; dosage de la glycérine, par M. Rothenfusser	212
— ; ébulliscope de précision de M. Contassot	273
— : dosage de l'acide citrique, par MM. Mathieu et Ferre	352
— ; même sujet, par MM. Frésenius et Grünhut	372
— ; même sujet, par M. Denigès	393
— ; nature des tannins employés pour les clarifier, par M. Carles	440
— ; décret concernant l'application de la loi du 1 ^{er} août 1905 aux vins et aux moutis.	489
Zinc ; son dosage dans les alliages d'or, par M. Hanly	26
— ; son dosage colorimétrique dans les eaux de concessions, par M. Winkler	117
— ; son dosage rapide, par M. Voigt	204
— ; son dosage pondéral, par M. Schilling	234
— ; action du ferrocyanure en excès sur ses solutions, par M. Meurice	342
— ; sensibilité de sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté, par MM. Curtmann et John	361

TABLE DES AUTEURS

Pages	Pages
AGULHON et G. BERTRAND. Présence du bore chez les animaux	60
ARTMANN. Dosage du phosphore dans le fer et l'acier	281
ATAK. Recherche et dosage du nickel	478
ACERBACH. Dosage de l'acide carbonique libre dans l'eau	76
ACERBACH et LANGÉ. Volatilisation de l'acide vanadique par les halogènes	203
AGER. Dosage volumétrique de l'uranium	421
BAESSLER. Dosage de la pyridine dans les eaux de gaz	208
BARRAL. Nouvelles réactions de l'acide salicylique	67
BAYER. Séparation et dosage du cuivre par le chlorhydrate d'hydroxylamine	71
— Séparation de la pyridine et de l'ammoniaque	207
BEADLE et STEVENS. Dosage de l'insoluble dans le caoutchouc brut	34
BECKER. Dosage du vanadium dans les aciers au chrome-vanadium	285
BÉLA de ONDREJOVICH. Recherche de l'acide diacétique dans l'urine	328
BELLET. Dosage de l'acide lactique	404
BERTIAUX. Nouvelle électrode pour l'analyse électrolytique. — Analyse des écumes d'étain et de plomb. Dosage du plomb et de l'étain par électrolyse. — Analyse du nickel industriel. — Analyse des minerais de cuivre sulfurés, des pyrites et des mattes de cuivre	129 217 377 468
BERTRAND (G.) et AGULHON. Présence du bore chez les animaux	60

Pages	Pages		
BLANC. Méthode biologique pour la recherche de la viande de cheval dans les produits de la charcuterie.	154	du carbone et de l'acide carbonique.	1
BLEYER et BOSCHARD. Dosage du béryllium	69	CASARES et PINA DE RUBIES. Dosage de l'acide carbonique dans les eaux.	133
BOLTON et REVIS. Différenciation du beurre de cacao d'avec le beurre vert	325	CÉPÈDE. Nouveau procédé pour le montage des préparations microscopiques	317
BONIS. Emploi de l'hydrosulfite de soude pour la décoloration des matières alimentaires.	194	CHELLE, Dosage et diffusion des bromures dans les eaux minérales françaises	275
BOSCHARD et BLEYER. Dosage du béryllium	69	CHELLE et DENIGÈS. Nouveau réactif du brome et du chlore. Dosage du brome dans les eaux	41
BOSSHARD et BURAWGOW. Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau.	164	CHESNEAU. Analyse de l'acide vanadique commercial	108
BOTTCHER et SCHÖRMANN. Dosage de l'arsenic dans les pyrites	413	CHONDHURI et SAHA. Action de l'ammoniaque sur le brome et l'iode mercurieux.	238
BOURION et DESHAYES. Séparation du fer et du chrome. — Séparation de l'aluminium et du chrome. Analyse de la chromite	355	CLAUSMANN et A. GAUTIER. Recherche et dosage de très petites quantités de fluor dans les minerais, les eaux et les tissus divers	22
BOURNONVILLE (de). Réaction de l'acide tétrathionique avec les sels cuivreux.	123	— Fluor et phosphore dans l'organisme animal.	442
BOUTRON. Essai de la farine de moutarde	61	COLLIN. Caractérisation au microscope du sang desséché employé comme engrais	358
BRACH et LENK. Modification de l'appareil à combustion de Liebig	239	CONTASSOT. Ebulioscope de précision	273
BRESSANIN. Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les alliages et de l'arsenic dans le cuivre	465	CUMMING. Plaque de silice perforée destinée à empêcher l'accès des gaz de la flamme dans un creuset pendant l'incinération	447
BRUNCK. Dosage de petites quantités d'oxyde de carbone.	76	CUMMING et GILCHRIST. Dosage électrolytique du cuivre en solution citrique	369
BUNGE. Action de l'eau de baryte sur les verres	212	CURTIUS et FRANZEN. Présence de l'aldéhyde formique dans les végétaux	84
BURAWGOW et BOSCHARD. Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau.	164	CURTMANN et JOHN. Détermination de la sensibilité de précipitation des métaux communs à l'état d'oxydes hydratés	361
BUZIO. Dosage de l'eau dans le fromage	460	CZAKO. Dosage de l'ozone	207
CAMPBELL. Séparation du fer d'avec le manganèse	321	DAELS. Nouvelle méthode pour le dosage des alcaloïdes	78
CARLES. Essai de la farine de moutarde	309	DEJEANNE. Dosage de l'acide carbonique.	434
— Les tannins employés pour clarifier les vins.	440	DELATRE. Appareil pour le dosage de l'ammoniaque par le procédé Kjeldahl.	223
CARON et RAQUET. Sur un mode de production du réalgar, et son intérêt au point de vue de la séparation de l'arsenic et de l'étain	432	DELLUC. Falsification du saindoux par l'huile d'olive	25
CARPIAUX. Cause d'erreur dans la méthode Kjeldahl-Gunning	315	— Recherche du pyramidon dans l'urine	451
CARPIAUX et GRÉGOIRE. Dosage de l'acide oxalique dans les produits végétaux	145	DENIGÈS. Dosage de très petites quantités de brome	8
CARPIAUX, GRÉGOIRE, HENDRICK et GERMAIN. Dosage		— Recherche microchimique de la cocaïne	64
		— Conservation des échantil-	

Pages	Pages		
lons de laits destinés à l'ex- pertise	189	FOLM et DENIS. Dosage de la vanilline	244
— Moyen de conserver les réactifs à la phénylhydra- zine et les osazones	198	FORBES. Appareil pour déter- miner les solubilités	416
— Recherche de l'acide citri- que dans le vin	393	FORTINI. Réactif pour la re- cherche de faibles quantités de nickel	202
DENIGÈS et CHELLE. Nouveau réactif du brome et du chlore. Dosage du brome dans les eaux	11	FRANK et MÖESER. Dosage de l'acide phosphorique	320
DENIGÈS et LABAT. Réactions et dosage du néosalvarsan .	112	FRANZEN et CURTIUS. Prés- ence de l'aldéhyde formi- que dans les végétaux	84
DENIS et FOLM. Dosage de la vanilline	244	FRENKEL. Examen des matiè- res colorantes composées. .	58
DESHAYES et BOURION. Sépa- ration du fer et du chrome. .	355	FRESENIUS (H.). Recherche de l'iode dans l'eau de mer et son dosage dans les solu- tions salines riches en sels magnésiens	75
— Séparation de l'aluminium et du chrome. Analyse de la chromite	441	FRESENIUS et GRÜNHUT. Recherche de l'acide citrique dans le vin	372
DEUSSEN. Recherche de peti- tes quantités de soufre	234	FREUNDLER. Dosage du phos- phore dans la lécithine. . . .	111
DEY et SEN. Recherche de l'acide azotique en présence d'un excès d'acide azoteux .	29	GAILLOT. Dosage de l'ammo- niac par le formol	15
DOMERGUE. Appareil pour le titrage de la farine de mou- tarde.	271	— Dosage rapide de l'aldé- hyde formique	17
GUÉRIN. Essai du sulfate de baryum destiné aux examens radiographiques	277	GASTALDI. Recherche de l'huile de coton	328
DOTT. Recherche de la brucine dans la strychnine.	80	GAUTIER (A.) et CLAUSMANN. Recherche et dosage de très petites quantités de fluor dans les minerais, les eaux et les produits divers	22
DREIBRODT. Nouvel appareil pour la séparation des mine- rais au moyen des liquides lourds	70	— Fluor et phosphore dans l'organisme animal.	442
DUCKLIEZ. Dosage des hypo- chlorites	345	GAZE. Dosage du platine	324
DURIEU. Moyen de différen- cier l'essence de menthe d'avec le menthol	157	GERMAIN, GRÉGOIRE, HEN- DRICK et CARPIAUX. Dosage du carbone et de l'acide car- bonique.	1
EBREN. Le perborate de soude du commerce.	228	GILCHRIST et CUMMING. Dos- age électrolytique du cuivre en solution nitrique	369
ERICKSSON. Dosage des matiè- res sucrées dans la réglisse. .	461	GLUCKSMANN. Réaction de la scille.	329
FERRE et MATHIEU. Dosage des acides organiques. Dos- age de l'acide citrique dans les vins	352	— Réaction d'identité de l'ex- trait de cubebe	461
FESCHET et MARTIN. Dosage du glucose dans les urines par le procédé Causse-Bon- nans.	359	GOWING-SCOPES. Dosage de l'acide citrique en présence de certains autres acides. . . .	434
FINCH. Dosage volumétrique de l'acide sulfurique com- biné	164	GRÉGOIRE et CARPIAUX. Dos- age de l'acide oxalique dans les produits végétaux	145
FINZI et RAPPUZZI. Dosage du peroxyde de plomb dans le minium	485	GRÉGOIRE, HENDRICK. CAR- PIAUX et GERMAIN. Dosage du carbone et de l'acide car- bonique.	1
FLORENTIN. Emploi du sulfate ferreux monohydraté en ana- lyse volumétrique	389	GRIGAUT. Dosage de la cho- lestérine dans le sérum	35
FLORENTIN et KLING. Dosage de l'acide tartrique dans les tartres et les lies.	152	GRIMBERT. Dosage des sucres réducteurs par la méthode de Lehmann	187
		GRÜNHUT. Cause d'erreur dans le titrage des matières orga-	

Pages	Pages		
niques par le permanganate de potassium	240	glycuronique dans l'urine des diabétiques	243
GRÜNHUT et FRESSENIUS. Recherche de l'acide citrique dans le vin	372	— Dosage du saccharose dans l'urine	286
GUFÉRIK. Dosage de la morphine dans l'opium	318	JOVINET, KÖHLER et MARQUEYROL. Dosage de l'azote dans les nitrocelluloses	45
HANDY. Analyse des alliages d'or contenant du cuivre, de l'argent, du zinc et de l'étain	26	JUILLET. Recherche de la poudre de rhabarbe dans la poudre de rhabarbe	360
HANSAWA et YUWASAKI. Recherche des matières colorantes et autres falsifications dans le thé	244	KACHINSKY. Réactions hydrolytiques qui se produisent entre les sels solubles au cours du dosage du résidu sec	385
HARRAUDEAU. Dosage de la quinine par la thalléoréaction	278	KAISER et HEMPEL. Attaque des silicates pour l'analyse	482
HARTWAGNER. Action de l'aldéhyde formique sur le cuivre et le bismuth	245	KEDESKY. Evaporation rapide des solutions salines	373
HASLAM. Recherche du bicarbonate de soude dans le carbonate de soude	366	KENDALL. Nouvelle méthode pour le dosage des sucres réducteurs	36
HEIDE et SCHWENK. Dosage de l'acide phosphorique dans les vins	31	KLEIN. Nouveau réactif à base de fer	72
— Dosage des acides succinique et malique dans les vins	81	— Réaction pour différencier l'anhydride acétique de l'acide acétique	286
HEMPEL. Dosage de l'hydrogène et du méthane dans les mélanges gazeux	73	KLING et FLORENTIN. Dosage de l'acide tartrique dans les tartres et les lies	152
HEMPEL et KAISER. Attaque des silicates pour l'analyse	482	KÖHLER et MARQUEYROL. Dosage du bioxyde d'azote	89
HENDRICK, GRÉGOIRE, CAPIAUX et GERMAIN. Dosage du carbone et de l'acide carbonique	1	— Dosage de l'azote dans les nitrocelluloses	91
HERMANN. Dosage des acides fungistique et silicique	68	KÖHLER, MARQUEYROL et JOVINET. Dosage de l'azote dans les nitrocelluloses	45
HERZFELD. Dosage de petites quantités de bilirubine	210	KOHN-ABREST. Sur de nouvelles applications de l'aluminium. L'aluminium activé	18
HERZFELD et WINTERSTEIN. Dosage de l'iode	207	— Dosage du tannin au moyen de l'aluminium activé	349
HERZFELD, WYSS et REWIDZOW. Nouvelle réaction de l'alcool amylique	211	KORSAKOFF (M ^{II}). Dosage des saponines	229
HOLL MILLER. Recherche et dosage de petites quantités d'acide azoteux	29	KRÜSSSE. Dosage de la quinine dans le quinquina	371
HOUSEMAN. Dosage de la glycyrrhizine dans le suc de réglisse	245	KUROVSKI. Nouveau réactif du sulfure de carbone	285
HUTIN. Dosage de l'azote dans les terres	426	LABAT et DENIGES. Réactions et dosage du néosalvarsan	112
IVANOW. Recherche de l'acide azotique en présence de l'acide azoteux	368	LANDER et WINTER. Recherche de l'antipyrine en toxicologie	241
JEANNERET et WUNDER. Analyse du ferro-zircone	322	LANGE et AUERBACH. Volatilisation de l'acide vanadique par les halogènes	203
JOHN et CURTMANN. Détermination de la sensibilité de précipitation des métaux communs à l'état d'oxydes hydratés	361	LECLÈRE. Dosage de l'acide iodhydrique dans la teinture d'iode	279
JOLLES. Recherche de l'acide		— Nouvelle technique pour la réduction des sels ferriques et leur titrage par le permanganate de potassium	407
		LEDENT. Recherche de la saccharine dans la bière	314

Pages	Pages
LEDOUX. Application de la méthode de Pemberton à l'analyse de tous les engrais phosphatés.	448
LENK et BRACH. Modification de l'appareil à combustion de Liebig	239
LEYS. Recherche du beurre de vache et du beurre de coco dans les graisses alimentaires	140
LITTEBSCHIED. Dosage volumétrique du mercure	162
LOMBARD. Dosage des nitrites dans les eaux.	262
MACHIEDO et MOSER. Séparation du strontium et du calcium	205
MALENFANT. Dosage de la caséine et du lactose dans le lait	114
MALFATTI. Préparation de la potasse à l'alcool.	323
MALVEZIN. Dosage de l'acide tartrique dans les vins.	49
— Recherche des colorants de la houille dans les vins	193
MANNHEIM. Essai du ferrocitrate de quinine	80
MANZOFF. Moyen d'enlever les taches produites sur les objets de platine dans l'analyse des cuirs par le procédé de Balland.	316
MARCUSSON, MEISTER et SKOPNICK. Dosage de l'asphalte naturel en présence de l'asphalte artificiel.	166
MARQUEYROL et KOHLER. Dosage du bioxyde d'azote	89
— Dosage de l'azote dans les nitrocelluloses	94
MARQUEYROL, KOHLER et JOVINET. Dosage de l'azote dans les nitrocelluloses	45
MARSCHNER. Dosage de l'argent dans le protéinate d'argent	283
MARTIN (E.). Analyse des bauxites	297
— Dosage du soufre dans les pyrites	476
— Analyse des pyrites de fer.	477
MARTIN et FESCHET. Dosage du glucose dans les urines par le procédé Causse-Bonnans	359
MASSENEZ et VITA. Dosage du soufre dans le fer brut et dans l'acier	322
MATHIKU et FERRE. Dosage des acides organiques. Dosage de l'acide citrique dans les vins	352
MAYER. Dosage du fer dans l'eau	124
MECKLENBOURG. Séparation de l'acide phosphorique par l'acide stannique.	370
MEILLÈRE. Recherche de la pilocarpine en présence de la quinine	112
— Dosage de la potasse à l'état de chloroplatinate	183
— Recherche et dosage de l'arsenic par l'appareil de Marsh	337
MEIMBERG. Dosage des acides tantalique et niobique. Dosage colorimétrique du niobium.	158
MEISTER, MARCUSSON et SKOPNICK. Dosage de l'asphalte naturel en présence de l'asphalte artificiel.	166
MENZIES et POTTER. Dosage volumétrique de l'acide arsénique	235
METZGER et ZONS. Dosage volumétrique du thorium	122
MEURICE. Action d'un ferrocyanure soluble en excès sur les solutions de zinc, de cuivre et de nickel; dosage volumétrique du nickel	342
MEYER et POLSTORFF. Recherche et dosage des halogènes en présence des cyanures.	157
MICHEL. Recherche du sang dans l'urine	211
MICHELIS. Dosage de l'uranium par voie radioactive	173
MESER et FRANK. Dosage de l'acide phosphorique	320
MONNIER-WILLIAMS. Conservateurs pour le lait	231
MOOG. Dosage de l'urée dans le sang	26
MOSER et MACHIEDO. Séparation du strontium et du calcium	205
MOSER et PERJATEL. Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine.	203
— Titrage de l'acide arsénieux par le permanganate de potassium	285
MOSER et SEELING. Dosage de l'oxygène actif dans les persels au moyen du trichlorure de titane	232
MÜLLER. Dosage du chrome et de l'aluminium dans les alliages ferro-chrome exempts de carbone	232
MUMFORD. Dosage du phénol en présence des matières organiques	324
NAKAL. Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique	212

Pages	Pages
NATUS. Dosage de l'azote élémentaire au moyen du carbure de calcium.	413
NEAUE. Solubilité des sels de plomb des acides gras dans l'éther et dans l'éther de pétrole	32
NEUMANN. Simplification dans le dosage de l'azote:	417
— Emploi du trichlorure d'éthyle pour l'extraction des matières grasses.	326
NICOLARDOT. Appareil pour la mesure des gaz	136
— Analyse des couleurs en pâte et des lithopones. . . .	484
NITCHIE. Dosage du soufre dans les blends grillées. . .	416
NOLL. Titrage de l'acide carbonique libre dans l'eau . .	165
OSTROGOVICI et PETRISHOV. Recherche du suif dans la cire	329
PANCIER. Recherche et dosage du plomb dans un cas mortel d'encéphalopathie saturnine	319
PARRY. Térébenthine d'Amérique.	329
PELLET. Dosage du plomb dans les liquides de défécation des melasses	475
PÉNAU. Dosage de l'allylsénoïl dans la moutarde	63
PERJATEL et MOSER. Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine	203
— Dosage de l'acide arsénieux par le permanganate de potassium	285
PETRISHOV et OSTROGOVICI. Recherche du suif dans la cire	329
PINA DE RUBIES. Détermination du degré hydrotimétrique des eaux très dures . . .	266
PINA DE RUBIES et CASARES. Dosage de l'acide carbonique dans les eaux.	433
PIO MARTINI. Séparation du potassium d'avec le sodium. .	205
PLOYAT et VALLÉE. Dosage des alcaloïdes du quinquina. .	408
POLLARD. Recherche des huiles lourdes de pétrole dans les peintures et les huiles végétales	33
POLSTORFF et MEYER. Recherche et dosage des halogènes en présence des cyanures . .	457
PONTIO. Analyse des alliages d'étain et d'antimoine	47
POTTER et MENZIES. Dosage volumétrique de l'acide arsénique	235
POZZI-ESCOT. Dosage rapide du manganèse en présence du fer	56
— Indicateur végétal pour volumétrie.	58
— Dosage de l'ammoniaque par le formol et réciproquement.	493
— Dosage du cuivre par la méthode volumétrique à l'iode . .	219
— Analyse d'une pâte de cacao du Cuzco	403
PREUSS. Dosage du soufre dans le fer et l'acier	367
PRIMOR. Recherche de l'acide nitreux dans les eaux	148
QUIDOR. Nouveau microscope à un seul objectif	22
RABACK. Camphres d'origines diverses	85
RAPIN. Dosage du glucose dans le sang	209
RAPUZZI et FINZI. Dosage du peroxyde de plomb dans le minium	485
RAQUET et CARON. Sur un mode de préparation du réalgar et son intérêt au point de vue de la séparation de l'arsenic et de l'étain	432
RAY. Nouveau procédé pour recueillir et calciner les précipités	306
REICHARD. Nouvel indicateur minéral pour l'alcalimétrie . .	327
REVIS et BOLTON. Différenciation du beurre de cacao d'avec le beurre vert	325
REWIDZOW, WYSS et HERZFELD. Nouvelle réaction de l'alcool amylique	211
RICHARDSON et WALTON. Dosage de l'acide borique dans le lait ou la crème	327
RICHTER. Dosage de l'anhydride sulfurique dans les gaz de fours à soufre	239
— Titrage volumétrique des quinquinas.	371
RIEGLER. Dosage colorimétrique de l'acide urique	167
ROBIN. Caractérisation de traces infinitésimales d'acide borique	428
ROHLAND. Dosage des colloïdes dans les eaux résiduaires	459
ROSENHEIM. Nouveau réactif du thorium	163
ROSSET. Analyse de l'alcool camphré par le procédé des courbes de miscibilité.	49
— Identification des carbures benzéniques	280
ROTHENFÜSSER. Dosage de la glycérine dans les vins . . .	212

Pages	Pages	
ROUSSEAU et SIROT. Les matières azotées solubles comme facteur d'appréciation des farines	224	
RYLEY. Nouvelle réaction des azotates.	78	
SACHER. Analyse du sulfure de baryum.	236	
SAHA et CHONDHURI. Action de l'ammoniaque sur le bromure et l'iodure mercurieux	238	
SAILER, Recherche de l'alcool méthylique.	35	
SAINT-SERNIN. Dosage de la chaux à l'état de tungstate.	228	
SARIN. Dosage polarimétrique du saccharose dans le miel.	372	
SAUZÉAT. Critique des méthodes de dosage de l'acide urique et des corps xanthuriques	199	
SCHAPIRA et WUNDER. Séparation du tungstène d'avec le thorium, le lanthane, le cérium, l'erbium, le didyme et la silice.	257	
SCHILING. Dosage du chrome dans les bronzes contenant de l'étain et de l'antimoine	123	
— Dosage du zinc.	234	
SCHITTENHELM. Recherche de l'acide urique dans le sang	210	
SCHOORL. Recherche de la soude caustique dans le carbonate de sodium	246	
SCHULLER et WUNDER. Dosage du magnésium sous forme de phosphate ammoniac-magnésien et d'arséniat ammoniac-magnésien.	221	
SCHULZ. Dosage du soufre dans le pétrole d'éclairage	238	
SCHÜRMAN et BOTTCHEK. Dosage de l'arsenic dans les pyrites	413	
SCHWARZ. Propriétés chimiques des différentes formes de l'acide silicique	234	
SCHWENK et HIDE. Dosage de l'acide phosphorique dans les vins	31	
— Dosage des acides malique et succinique dans les vins.	81	
SEELING et MOSER. Dosage de l'oxygène actif dans les persels au moyen du trichlorure de titane	232	
SELVITICI. Le ferro-cyanure de potassium comme indicateur dans le dosage du glucose	209	
SEN et DEY. Recherche de l'acide azotique en présence d'un excès d'acide azoteux	29	
SHERBATSCHEW. Différen-	tion de la cocaïne d'avec les composés anesthésiques analogues	84
SHIRMER et VANINO. Dosage de l'acide nitreux au moyen de l'aldéhyde formique	241	
SIEMSEN. La méta-phénylène diamine, réactif des sels d'or.	323	
SINNATT. Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates.	410	
— Emploi du bleu de méthylène en iodométrie.	168	
SIROT et ROUSSEAU. Les matières azotées solubles comme facteur d'appréciation des farines	224	
SKOPNICK, MARCUSSON et MEISTER. Dosage de l'asphalte naturel en présence de l'asphalte artificiel	166	
SLAVIK. Dosage du vanadium dans le ferro-vanadium	75	
SPANG. Dosage du soufre dans le fer et l'acier	30	
STADDON. Recherche de traces d'arsenic ou d'antimoine	367	
STEVENS et BRADLE. Dosage de l'insoluble dans le caoutchouc brut.	34	
STECKLIN. Méthode rapide pour la recherche de l'acide salicylique.	149	
STOKES. Conservateurs pour le lait	231	
STRITTAR. Dosage du manganèse dans les terres.	416	
STRYZOWSKI. Recherche de petites quantités de mercure dans les cheveux	208	
SZASZ. Dosage du carbone dans le fer et ses alliages	449	
TANRET. Fidélité du réactif de Tanret pour la recherche de l'albumine.	280	
TASSILLY. Dosage du fer dans les eaux	95	
— Dosage du cuivre dans les conserves	104	
THOMAS. Dosage colorimétrique de l'ammoniaque	59	
THORNTON. Dosage du titane en présence du fer.	162	
TOWTRIEWICZ et WARINSKY. Oxydation du chlorure stanneux à l'air en présence du chlorure ferreux.	130	
TREADWELL. Dosage électrolytique du cuivre dans les pyrites	75	
VALLÉE et PLOYART. Dosage des alcaloïdes du quinquina.	408	
VANDEVELDE. Analyse de l'aluminate de baryum	206	
— Dosage des phénols dans les créolines	351	

Pages	Pages		
VANINO et SHIRMER. Dosage de l'acide nitreux au moyen de l'aldéhyde formique . . .	241	plomb, du cuivre et du zinc dans les eaux de concessions. . .	117
VANNIER. Essai rapide et simple d'un étain ; dosage du plomb . . .	65	— Recherche de l'arsenic au moyen du réactif de Bettendorf . . .	235
VITA et MASSENEZ. Dosage du soufre dans le fer brut et dans l'acier. . .	322	— Recherche du potassium à l'aide de l'acide tartrique. . .	237
VITALI. Caractérisation de l'acide urique par la réaction de Ganassini . . .	37	— Titrage de l'ammoniacque . . .	239
VOIGT. Dosage rapide du zinc. . .	204	— Dosage de l'acide carbonique . . .	444
VRIËRS (de). Analyse de la bouillie bourguignonne . . .	453	WINTER et LANDER. Recherche de l'antipyrine en toxicologie . . .	241
WALTON et RICHARDSON. Dosage de l'acide borique dans le lait ou la crème . . .	327	WINTERSTEIN et HERZFELD. Dosage de l'iode . . .	207
WARD. Dosage du cuivre en présence du cadmium, de l'arsenic et du fer . . .	163	WOHLSCHLAGER. Recherche du sublimé dans le calomel. . .	323
WARZYNSKI et TOWTRIEWICZ. Oxydation du chlorure stanneux à l'air en présence du chlorure ferreux. . .	430	WÖSS. Nouveau réactif du thorium . . .	163
WENCELIUS. Analyse des charbons ; détermination de leur pouvoir calorifique . . .	237	WUNDER et JEANNERET. Analyse du ferro-zirconne . . .	322
WENTZKI. Dosage de l'air contenu dans l'acide carbonique liquéfié . . .	483	WUNDER et SCHAPIRA. Séparation du tungstène d'avec le thorium, le lanthane, le cérium, l'erbium, le didyme et la silice. . .	257
WIKKE DORFURT. Dosage du potassium dans le silicate de potassium . . .	28	WUNDER et SCHULLER. Dosage du magnésium sous forme de phosphate ammoniac-magnésien et d'arséniac-magnésien. . .	221
WILLIAMS. Dosage des hypochlorites. . .	368	WYSS, HERZFELD et REWIDZOW. Nouvelle réaction de l'alcool amylique . . .	211
WINDISCH. Dosage du cuivre au moyen de l'hypophosphite de sodium . . .	323	YUWASAKI et HANSAWA. Recherche des matières colorantes et autres falsifications dans le thé. . .	244
WINKLER. Recherche et dosage colorimétrique du		ZONS et METZGER. Dosage volumétrique du thorium . . .	122