

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

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

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS.

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

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

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

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

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

QUINZIÈME ANNÉE — TOME QUINZIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1910

ERRATA

Dans le numéro de mai 1940, p. 207, nous avons publié une note intitulée : *Emploi du lacto-densimètre pour le contrôle du lait*; dans le deuxième paragraphe de cette note, qui est ainsi conçu : *Etant donné que la densité d'un lait donné DIMINUE lorsque le lait est écrémé; étant donné, d'autre part, que la densité de ce lait AUGMENTE lorsqu'il est mouillé*, etc.., une intervention s'est produite, et nos lecteurs ont d'eux-mêmes rectifié l'erreur commise en remplaçant le mot *diminue* par le mot *augmente* et réciproquement.

Page 152, à la fin de l'article intitulé : *Dosage volumétrique de l'uranium et du vanadium*, au lieu de : *pour oxyder l'uranium de VO^2 au trioxyde VO^3* , lire : *pour oxyder l'uranium de UO^2 au trioxyde UO^3* .

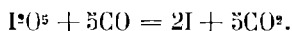
Page 153, à la 5^e ligne de l'article intitulé : *Dosage volumétrique de l'acide sulfocyanique*, au lieu de : *il ne peut pas être estimé directement*, lire : *il ne peut pas être estimé directement par le permanganate de potassium*.

TRAVAUX ORIGINAUX

Appareil pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air,

Par M. E. GOUTAL.

L'appareil que j'emploie depuis plus de quatre ans, pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air, et dont je n'ai pas encore donné la description, met en œuvre la réaction indiquée par Ditte dès 1870 (1)



L'iode mis en liberté est évalué colorimétriquement ou volumétriquement. Pour la détermination des teneurs élevées, je dose l'anhydride carbonique.

Le principe de cet appareil est donc le même que celui des appareils de Nicloux, Armand Gautier, Lévy et Pécol, Nowicky, etc.

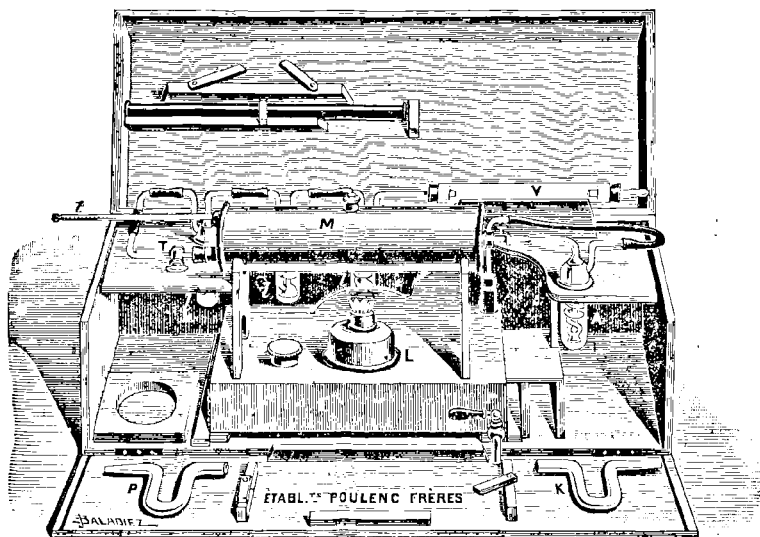
J'ai cherché à le rendre aisément transportable, d'une manipulation facile, susceptible de donner un très grand nombre de déterminations avec exactitude sans changer l'anhydride iodique, qui est conservé, dans le tube même où il doit réagir, à l'abri de la lumière, de l'humidité, des poussières et, par conséquent, de toute altération accidentelle.

Description de l'appareil. — La partie caractéristique de l'appareil consiste en un tube droit, garni de 25 gr. d'anhydride iodique chimiquement pur, spécialement préparé par la Maison Poulenc. Cet anhydride iodique, mêlé de coton de verre, a été maintenu pendant plusieurs heures à une température de 200° dans le tube même de l'appareil, parcouru par un courant d'oxygène pur et sec.

Un robinet de verre T et un ajutage à l'émeri, fermé par un bouchon de verre, terminent les deux extrémités dudit tube.

(1) *Bull. Soc. Chim.* 1870, XIII, p. 318.

Ce tube est disposé horizontalement dans un bain-marie M, qu'on peut chauffer à l'aide d'une lampe à alcool L. Un thermomètre sert à déterminer la température de l'eau.



Trois flacons laveurs *l*, précédés d'un tube filtrant à coton hydrophile *V*, permettent l'élimination de certains hydrocarbures, des gaz acides (H^2S , SO^2 , etc.), de la vapeur d'eau et des poussières.

Enfin, un aspirateur *E*, d'un volume d'environ 2,300 cc., est relié au flacon absorbant *A* par un caoutchouc flexible.

Le premier flacon laveur contient une solution de sulfate de cuivre légèrement acidulée ; le deuxième flacon renferme une solution de potasse à 15 p. 100, et le troisième flacon de l'acide sulfurique monohydraté.

Ces flacons peuvent être remplacés par des tubes en U, tubes *P* et *K*, garnis de fragments de potasse et de ponce sulfurique. L'emploi de ces tubes, évitant une dépression sensible du gaz emmagasiné dans l'aspirateur, présente l'inconvénient d'exiger un renouvellement plus fréquent des réactifs purifiants.

Dans le cas où l'on désire étudier des gaz contenant des hydrocarbures non saturés, il est utile de leur faire traverser un équipement indépendant, formé d'un flacon barboteur à acide sulfurique et brome, suivi d'une petite éprouvette à potasse caustique. Cette précaution supplémentaire ne s'impose que dans des cas très particuliers. En général, pour ne pas dire toujours, l'étude

des atmosphères confinées peut se faire en comptant comme gaz dangereux ou suspects tous ceux agissant sur l'anhydride iodique dans les conditions que nous décrivons plus loin.

Le flacon absorbeur A reçoit 15 cc. de chloroforme, puis de l'eau jusqu'au niveau de la partie renflée qui le maintient dans la boîte. Le tout est versé par une ouverture latérale, qui est obturée à l'aide d'un petit bouchon de liège ; le chloroforme et l'eau peuvent être avantageusement remplacés par 30 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100.

L'aspirateur E doit être complètement rempli d'eau, et son robinet *r* est muni d'un tube de caoutchouc de 60 à 70 centim. de longueur.

Le bain-marie, disposé sur son support mobile, est rempli d'eau presque complètement. Le bouchon à vis qui le ferme n'est maintenu serré que dans l'intervalle des expériences, ce qui permet de le ranger dans la boîte sans que l'eau puisse se répandre.

Lorsque l'appareil est démonté, l'ajutage du tube T est muni d'un petit bouchon à l'émeri, et le robinet T est également fermé, ce qui préserve l'anhydrique iodique de l'humidité et des poussières.

Pratique de l'essai. — Pour exécuter une analyse d'air, on réunit les flacons laveurs au tube T, placé sur son support ; on enlève le bouchon à l'émeri, qu'on remplace par le tube absorbeur A, garni soit de chloroforme et d'eau, soit d'une solution d'iodure de potassium.

Le caoutchouc qui réunit le flacon A à l'aspirateur étant détaché, on ouvre en grand le robinet *r*, afin de remplir complètement le caoutchouc qui sert à l'écoulement de l'eau dans un récipient qu'on place sur le sol, au-dessous de la table qui supporte l'appareil.

Ce résultat étant obtenu (quelques cc. d'eau suffisent pour cela), on ferme le robinet *r*, et l'on réunit, par le caoutchouc, le flacon absorbeur A à l'aspirateur F ; on ouvre le robinet de verre T, et, par la manœuvre du robinet *r* de l'aspirateur, on fait passer lentement à travers l'appareil une certaine quantité de l'air à étudier ; lorsque l'appareil est ainsi rempli de l'air à analyser (il faut laisser couler pour cela 200 cc. d'eau au maximum), on ferme les robinets *r* et T, et l'on allume la lampe L, qu'on dispose sur l'aspirateur, au-dessous du bain-marie.

Pendant la période de chauffage du bain-marie, quelques bulles d'air doivent passer dans le flacon A.

Dès que la température du bain-marie atteint 70°, on règle la flamme (1 centimètre de hauteur environ), et l'on ouvre *r* de

façon que l'eau s'écoule goutte à goutte dans un flacon jaugé vide placé à terre ; on ouvre immédiatement le robinet T, et on laisse le gaz passer lentement dans l'appareil, le bain-marie étant maintenu vers 75° par un réglage approprié de la flamme.

La vitesse d'écoulement de l'eau doit être d'environ 1 litre par heure (un peu plus d'une goutte par seconde).

Si l'air étudié contient de l'oxyde de carbone, le chloroforme placé dans le flacon A se colore en rose ; on porte alors de temps en temps et pendant une minute seulement la lampe à alcool au-dessous de l'ajutage T, afin de le tiédir légèrement et d'éviter ainsi la condensation d'une petite quantité d'iode dans cette partie de l'appareil.

Si le chloroforme n'est que faiblement coloré, on aspire deux litres d'air (écoulement de deux litres d'eau), puis on ferme r et ensuite T lorsque le courant gazeux est interrompu ; enfin on enlève le flacon A, qu'on remplace immédiatement par le bouchon à l'émeri qui assure la fermeture du tube à anhydride iodique dans l'intervalle des opérations.

Le chloroforme est versé dans un tube jaugé à 15 cc. ; on complète le volume, s'il est nécessaire, avec du chloroforme pur. En comparant la teinte obtenue avec celle de l'échelle colorimétrique, on peut déterminer sans calculs la teneur en oxyde de carbone.

Si la teinte obtenue est très faible (teneurs inférieures à 0,005 p. 100), on peut remplir à nouveau l'aspirateur avec l'eau écoulée et renouveler l'opération jusqu'au développement d'une teinte suffisante pour rendre possible une comparaison colorimétrique.

Dans le cas d'une coloration rouge très accusée, on verse le chloroforme et l'eau dans une petite fiole, et l'on ajoute, à l'aide d'une burette graduée, une solution titrée d'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration complète, en agitant vigoureusement pendant 10 à 15 secondes après chaque addition. La lecture du volume d'hyposulfite ajouté fixe directement la teneur en oxyde de carbone si l'on donne à la solution employée un titre convenable.

Etablissement de l'échelle colorimétrique. — L'échelle colorimétrique peut être établie de la façon suivante : dissoudre 15 millig. 1 d'iode dans 100 cc. de chloroforme pur ; 15 cc. de cette solution correspondent à 1 cc. d'oxyde de carbone.

	Pour 1 litre aspiré	Pour 2 litres aspirés
15cc. de cette solution, mis dans un tube à essais, correspondent donc à	0,10 % de CO	0,05 % de CO
10cc.5 de la même et 4cc.5 de chloroforme à	0,07 »	0,035 »
7cc.5 » 7cc.5 »	0,05 »	0,025 »
3cc. » 12cc. »	0,02 »	0,010 »
1cc.5 » 13cc.5 »	0,01 »	0,005 »

Etablissement de la solution d'hyposulfite. — Dissoudre dans l'eau distillée 8gr.860 d'hyposulfite de sodium et 2 gr. de carbonate d'ammonium, et étendre à un litre. 1 cc. de cette solution correspond à 4 millig. 54 d'iode ou à 2 cc. d'oxyde de carbone, soit 0,1 p. 100 par cc. pour une aspiration de deux litres.

En préparant une solution 10 fois plus étendue (0gr.886 par litre), chaque cc. correspond à 0cc.2 d'oxyde de carbone, soit à 0,01 p. 100 pour une aspiration de deux litres. L'appréciation du cent-millième (1 cc. de CO pour 100 litres d'air) peut ainsi se faire aisément, sans qu'il soit nécessaire d'aspirer plus de deux litres d'air.

Détermination des teneurs élevées (supérieures à 1 p. 100). — Dans le cas de teneurs élevées, l'iode mis en liberté en grande quantité ne pourrait être entraîné facilement dans le flacon à chloroforme ; il faut alors modifier la méthode et évaluer l'anhydride carbonique formé d'après la réaction $5CO + I^2O^5 = 5CO^2 + 2I$.

Le tube placé dans le bain-marie est alors muni d'un robinet à chaque extrémité ; il contient de l'anhydride iodique suivi d'une colonne de cuivre réduit.

L'anhydride carbonique est reçu dans une solution de baryte, puis dosé à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique. 1 millig. de CO² = 0cc.508 de CO.

Précautions diverses. — 1° Dans le cas de mélanges riches en oxyde de carbone, il faut toujours balayer le gaz restant dans l'appareil, afin d'éviter des erreurs dans les dosages. Pour cela, après que le volume qu'on veut prélever a été lentement aspiré, on doit arrêter l'aspiration et fermer les robinets r et T. On raccorde le tube de caoutchouc de l'aspirateur à l'extrémité des flacons m, et l'on débarrasse ces flacons du gaz qu'ils contiennent en aspirant environ 300 cc. d'air ; on raccorde les flacons purifiants au tube à réaction T ; on ouvre les robinets, et l'on aspire de l'air pur pour entraîner dans le flacon absorbant A l'iode mis en liberté et restant encore dans le tube à anhydride iodique.

2° Il est également nécessaire, lorsqu'on opère sur des mélanges gazeux riches en oxyde de carbone, de tenir compte de la dépres-

sion avec laquelle se trouve mesuré le gaz emmagasiné dans l'aspirateur. Cette dépression, qui est la somme des résistances que rencontre le gaz dans son parcours, somme qui ne dépasse jamais 20 centimètres d'eau, peut être diminuée, comme il a déjà été dit, par la substitution de tubes en U aux flacons laveurs. On peut la déterminer directement en fixant à l'aspirateur, par l'ouverture d'introduction de l'eau, un bouchon en caoutchouc percé d'un trou livrant passage à un tube coudé mis en communication par un tube de caoutchouc avec un tube droit en verre plongeant verticalement dans l'eau. La hauteur atteinte par l'eau dans ce tube fixe la dépression.

3° Pour les recherches très précises, on remplace, comme il a été dit, le chloroforme par une solution à 10 p. 100 d'iodure de potassium, ce qui évite les erreurs de volume dues à la tension des vapeurs de chloroforme entraînées dans l'aspirateur, et l'on détermine l'iode libre en employant la solution titrée d'hypo-sulfite avec l'empois d'amidon servant d'indicateur.

4° Il est toujours prudent de s'assurer, avant toute recherche, que l'aspiration d'air pur à travers l'appareil chauffé ne donne aucune coloration du chloroforme. De plus, il est bon d'effectuer toujours deux déterminations successives et de n'accepter comme définitifs que des résultats absolument identiques.

Ces diverses précautions ont pour but d'atteindre un degré de précision presque toujours inutile dans les observations courantes ; elles peuvent donc être omises dans la plupart des cas où l'on se contente des déterminations faites par comparaison avec l'échelle colorimétrique établie une fois pour toutes comme il est dit ci-dessus. L'opération devient alors très simple et à la portée des personnes ne possédant aucune connaissance chimique. Cette qualité, jointe à la facilité de transport de l'appareil et à la régularité de son action, due à l'inaltérabilité de l'anhydride iodique qu'il renferme, permet d'espérer qu'il rendra de grands services pour le contrôle de la composition de l'air des mines et de celui des locaux chauffés au calorifère ou éclairés au gaz.

Voici, à titre d'exemples, quelques analyses faites avec cet appareil en divers endroits à Paris.

Jardin du Luxembourg	0,0002	p. 100 de CO en volume	
Air d'une pièce éclairée à l'électricité	0,0005	—	—
Air des salles de dessin (École des Mines) éclairées au gaz par incandescence	0,0091	—	—

Air d'un laboratoire (Ecole des Mines) éclairé au gaz par incandescence.	0,0007	p. 100	de CO	en volume.
Air d'une salle à manger (Ecole des Mines) éclairée au gaz par incandescence	0,0040	—	—	—
Air d'une antichambre (Ecole des Mines) éclairée au gaz par incandescence	0,0235	—	—	—
Air prélevé dans la cheminée d'un bec à incandescence	0,0210	—	—	—

Ces dernières déterminations montrent le danger qu'il peut y avoir à développer l'éclairage au gaz par incandescence dans des pièces mal ventilées, surtout si le débit du gaz n'est pas très soigneusement réglé. Il y a là une cause d'empoisonnements lents dont j'ai fréquemment constaté le danger et qui est restée jusqu'ici à peu près insoupçonnée. C'est une question sur laquelle j'aurai l'occasion de revenir.

La détermination de l'oxyde de carbone occlus dans les aciers peut être également réalisée par cet appareil. 10 gr. de métal sont dissous dans le chlorure double de cuivre et de potassium, et les gaz dégagés sont véhiculés à travers l'appareil par un courant d'air pur. Le dosage se fait volumétriquement.

Teneur en CO d'un acier doux	0,0061	p. 100	en poids.
— d'un acier dur	0,0137	—	—
— d'une fonte (procédé Morton)	0,0132	—	—

Dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel dans les fers et aciers,

Par M. M.-Em. Pozzi-Escor.

J'ai indiqué précédemment comment il est possible de séparer et de doser rapidement le chrome, le fer, l'aluminium et le zinc dans un mélange en proportions quelconques de ces éléments à l'aide de la méthode à l'hypobromite de soude, dont j'ai également indiqué précédemment l'application au cas des mélanges complexes. Cette méthode, très générale, permet de séparer par voie humide et très rapidement, d'une part des métaux comme le tungstène, le vanadium, l'aluminium et le chrome, qui, dans un mélange traité à l'ébullition par un excès de soude caustique et

d'hypobromite de sodium, passent intégralement en solution, et, d'autre part, des métaux, comme le manganèse, le fer, l'uranium, le nickel et le cobalt, qui restent insolubles dans ces conditions. Comme je l'ai montré dans ma méthode générale d'analyse, cette séparation est quantitative, mais il convient d'effectuer une double séparation, c'est-à-dire que le précipité qui est d'abord obtenu est recueilli sur une bourre de coton nitré, ce qui permet de filtrer rapidement une solution aussi fortement alcaline; on lave à l'eau bouillante, et le résidu, dissous dans HCl dilué, est immédiatement reprécipité, ce qui permet d'éliminer toute trace des métaux solubles dans le précipité; on filtre encore ce second précipité sur une bourre de coton, et on le lave à l'eau bouillante. Cette méthode, avantageuse si on la compare aux anciens procédés, présente aussi l'avantage considérable de dispenser de la fusion alcaline oxydante, qui est toujours longue et ennuyeuse et qui, dans le cas de présence du fer, n'est pas sans présenter de graves inconvénients.

Dans le cas d'un ferro-métal aussi complexe que celui que nous supposons, l'application n'est pas moins simple, et elle présente une grande importance au point de vue des essais industriels : « l'emploi, dans la métallurgie de l'acier, des métaux relativement rares (vanadium et molybdène) a obligé les chimistes à rechercher des moyens précis pour leur séparation et leur dosage, et, lorsque le même acier contient du chrome et du nickel, le problème de leur séparation et de leur dosage n'a pas reçu jusqu'à présent de solution satisfaisante » (1). La méthode que je propose résout très simplement le problème. On opère de la manière suivante : la matière première est mise en solution chlorhydrique, nitrique ou chlorhydronitrique. On porte cette solution à l'ébullition, et l'on y verse un grand excès d'hypobromite de sodium fortement alcalin ; on fait bouillir pendant quelques minutes, et l'on filtre la solution bouillante sur une bourre de coton. Dans cette opération, le chrome est intégralement transformé en chromate et passe en solution avec le molybdate et le vanadate de sodium ; le fer et le nickel restent sur le filtre ; s'il y avait du manganèse et du cobalt, ces éléments resteraient également avec le précipité de fer. J'ai montré, en effet, que, dans les conditions précédentes, il ne se dissout pas de manganèse. On lave le précipité à l'eau bouillante, et l'on recueille les eaux de lavage, qui sont jointes au filtratum ; on verse alors quelques cc. d'HCl dilué sur le précipité, qui se dissout ; on recueille

(1) A.-A. BLAIR, *Moniteur Quesneville*, févr. 1909, p. 124.

la solution, et on lave avec soin la bourre de coton, qu'on comprime plusieurs fois entre les doigts ; on porte la solution à l'ébullition ; on précipite de nouveau par un léger excès d'hypobromite de sodium, et l'on filtre de nouveau ; passent en solution les dernières traces de chrome, de molybdène et de vanadium qui ont pu échapper à la première opération ; le fer et le nickel restent purs sur le filtre à l'état de peroxydes ; on les lave à l'eau bouillante.

La première séparation ainsi réalisée enlève toute difficulté aux séparations ultérieures, qui se feront de la manière suivante, plus ou moins analogue à celles généralement suivies.

Dosage et séparation du fer et du nickel. — Le dosage du fer et du nickel est très simple ; on peut doser le fer par volumétrie en présence du nickel, ou bien séparer les deux métaux. En pratique, on dissout le précipité dans HCl dilué ; on précipite la solution par l'ammoniaque ; presque tout le nickel passe en solution ; on redissout le précipité d'hydrate de fer, et on le précipite de nouveau en présence du chlorhydrate d'ammoniaque ; les dernières traces de nickel passent en solution. Dans le précipité et la solution on dose respectivement le fer et le nickel.

Dosage et séparation du chrome, du molybdène et du vanadium. — Si la solution renferme du chrome, elle est colorée en jaune ; dans ce cas, il est avantageux d'éliminer celui-ci en premier lieu. La solution est acidulée, et l'on réduit le chromate à l'état de sel de chrome, soit par l'alcool, soit par quelques gouttes de bisulfite de soude ; le molybdate et le vanadate se réduisent aussi partiellement, mais plus difficilement ; en tout cas, leur réduction partielle est sans inconvénient. On précipite le chrome par l'ammoniaque en excès ; on sépare l'oxyde de chrome ; on le redissout dans un peu de SO_4H^2 , et on le reprécipite par l'ammoniaque, afin d'être bien certain d'avoir tout le vanadium et tout le molybdène en solution ; on dose le chrome dans le précipité par simple calcination.

Le vanadium et le molybdène sont en solution ; on peut utiliser différents moyens pour les séparer ; le meilleur procédé consiste à transformer les sels en vanadates et molybdates par addition d'un oxydant tel que l'eau oxygénée ou le bioxyde de sodium ; on peut alors séparer le vanadium à l'état de métavanadate d'ammonium, et le molybdène est dosé ensuite par l'une des méthodes connues ; je ne recommande pas la méthode de Fisher, qui consiste à précipiter le molybdate et le vanadate par un excès d'acétate de plomb et à décomposer ensuite les sels de plomb par une solution concentrée de carbonate de potassium ; il

n'est pas exact que le vanadate de plomb reste toujours inaltéré, et, d'autre part, la grande quantité de plomb qui se dissout dans l'excès de carbonate alcalin retarde la marche de l'analyse, car on est obligé d'effectuer une nouvelle séparation. Il n'en est pas de même de la méthode de M. Carnot (1), qui repose sur la précipitation des vanadates par un sel de manganèse et sur la transformation ultérieure du molybdène resté en solution après élimination du manganèse par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure insoluble.

Sur la cryoscopie des matières grasses et plus particulièrement du beurre et de la margarine,

Par M. F. PAILHERET.

Au cours de recherches que je poursuis sur les matières grasses alimentaires, j'ai été amené à appliquer à leur étude les méthodes si élégantes et si précises de la cryoscopie.

Au point de vue technique, toutes les déterminations ont été faites à l'aide d'un grand cryoscope de précision, à double cellule, à double agitateur en platine, etc. (type Ponsot). L'éprouvette recevait par essai 120 cc. de solution.

Le dissolvant choisi a été la benzine cristallisable bien exempte de thiophène. Ainsi que j'ai pu m'en rendre compte, la pureté du dissolvant joue un grand rôle dans la concordance des résultats, aussi est-il indispensable de contrôler le produit livré par le commerce. Si la benzine noircit nettement l'acide sulfurique concentré pur, il est nécessaire de l'épurer. On y arrive en la traitant successivement par l'acide sulfurique, par une solution étendue de soude et en la distillant une ou deux fois.

Le thermomètre employé est un thermomètre à mercure au centième.

La lecture est faite à l'aide d'un microscope horizontal, permettant d'apprécier avec facilité deux millièmes de degré. Pour plus de commodité, comme il s'agit d'observer des différences de température, toujours dans le même sens, le zéro du thermomètre a été inscrit au haut de la tige, de sorte que le zéro centigrade correspond à 8° de la graduation ; enfin, les chiffres ont été gravés en écriture renversée afin d'être lus normalement dans le microscope.

Pour éviter les erreurs, souvent importantes, dues au déplacement du zéro, avant et après chaque série d'essais, le point zéro a été soigneusement repéré dans la glace fondante.

(1) CARNOT, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 20 et 27 juin 1887.

Les divers échantillons, prélevés sur les matières grasses fondues à 40-45° et filtrées, ont été dissous dans la benzine à des concentrations différentes, variant de 0,5 à 22 p. 100. Les solutions ont été obtenues par pesées directes du dissolvant et des substances à dissoudre.

Enfin, toutes les déterminations ont été faites par la méthode de surfusion, la surfusion étant comprise entre 0°,6 et 0°,7. Dans ces limites, la colonne de mercure se fixe très rigoureusement ; j'ai souvent observé cette fixité du point durant plus de 10 minutes.

Voici maintenant les résultats auxquels m'a conduit l'examen des beurres et des margarines.

Si l'on représente par C l'abaissement du point de congélation de la solution, c'est-à-dire la différence entre le point de congélation de la benzine contenant la matière grasse et celui du dissolvant pur, et par P le poids de la matière dissoute rapportée à 100 gr. de benzine, le coefficient d'abaissement A sera = $\frac{C}{P}$.

Pour les beurres purs, j'ai observé que ce coefficient n'est pas constant, et qu'il varie avec la concentration. Cette variation, d'abord bien marquée pour les faibles concentrations (0,5 à 5 p. 100), s'atténue régulièrement à mesure que la concentration augmente : de 18 à 22 p. 100, le coefficient est constant, c'est-à-dire qu'il est proportionnel à P, de sorte que, si l'on porte en ordonnées, les coefficients A, et en abscisses les abaisséments C, et si l'on réunit les points déterminés, on obtient une ligne qui s'incline vers la ligne des abscisses, puis devient et reste parallèle à celle-ci.

Dans la région constante (concentration 18 à 22 p. 100), ce coefficient a été trouvé égal à 0,0885. Il est rigoureusement le même pour tous les beurres purs, ainsi que j'ai pu m'en assurer par l'examen d'un très grand nombre d'échantillons de beurres authentiques (plus de 120), prélevés dans diverses régions de la France (Normandie, Bretagne, Flandre, Auvergne et Lorraine).

Aussi, si l'on compare les points cryoscopiques obtenus dans les essais avec ceux qu'on peut calculer par le coefficient, on est frappé de leur concordance presque absolue.

Voici, d'ailleurs, en tableau, quelques exemples qui montrent cette concordance :

Point de congélation de la benzine pure	2°545
Point zéro centigrade.	7,960 (1).

(1) De la graduation arbitraire du thermomètre.

Echantillons marqués.	Concentration 0/0 du dissolvant.	Point cryoscopique		Différence.
		Observé.	Calculé A = 0,0885.	
N° 1	19,023	4,225	4,228	-0,003
N° 4	19,141	4,240	4,237	+0,003
N° 8	18,714	4,202	4,201	+0,001
N° 17	20,567	4,363	4,365	0,000
N° 26	20,483	4,353	4,357	-0,004
N° 28	20,142	4,342	4,345	-0,003
N° 35	20,203	4,334	4,332	+0,002

On voit que tous les beurres purs fournissent, à concentration égale, un même abaissement à 1/200 de degré près. Dans la plupart des cas, l'écart est inférieur ou nul. Enfin, les beurres salés donnent le même abaissement que les beurres doux ; les beurres simplement fondus conservent durant très longtemps (plusieurs mois) le même point cryoscopique.

Pour les margarines, la courbe des abaissments a sensiblement la même allure générale que celle des beurres purs, mais elle n'est pas en coïncidence avec elle. Pour des concentrations d'essais (18 à 20 p. 100), la constante cryoscopique moyenne a été trouvée égale à 0,0764, coefficient nettement différent de celui des beurres.

Conclusion. — La grande constance des points cryoscopiques des beurres et des margarines permet l'emploi de la méthode cryoscopique pour la recherche des falsifications des beurres.

Cette méthode est rapide ; elle est précise, en ce sens que les résultats sont rigoureusement les mêmes pour un échantillon donné, quel que soit le nombre d'essais ; elle est d'une sensibilité suffisante pour découvrir facilement des beurres margarines à faible dose (5 à 6 p. 100).

La méthode cryoscopique, ainsi utilisée, ne saurait cependant suffire, à elle seule, à classer les beurres en beurres purs et beurres falsifiés ; certains échantillons, habilement fraudés, à la fois par de la margarine et par de la graisse de coco, échappent à ce mode d'investigation ; mais, complétée par la détermination des points cryoscopiques des produits de saponification, par la connaissance de l'indice de réfraction et par celle des acides volatils, la méthode acquiert une grande valeur de diagnostic dans la recherche des falsifications des diverses matières grasses et des beurres en particulier.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie de l'École nationale des industries agricoles de Douai).

Caractérisation de la résorcine par la réaction cyano-cuprique,

PAR MM. VOLCY-BOUCHER ET J. GIRARD.

La résorcine possède une aptitude remarquable à donner des solutions aqueuses présentant une fluorescence verte très intense, lorsqu'on la soumet à l'action de certains réactifs. C'est ainsi qu'il est très facile de la caractériser par l'action successive du sulfate de cuivre et du cyanure de potassium.

Lorsqu'une solution aqueuse de résorcine, même très étendue, est additionnée de sulfate de cuivre (ou de tout autre sel cuivrique soluble), puis d'un léger excès de cyanure de potassium, il se développe une belle fluorescence verte, résistant à une très grande dilution. Il est bon que le milieu soit neutre ou très faiblement acide.

Il est important de noter que la réaction n'a pas lieu, ou du moins se manifeste assez faiblement pour passer inaperçue, si la résorcine est ajoutée au mélange préalablement fait de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium en excès, et il en est ainsi même lorsque ce mélange est fait extemporanément; elle peut néanmoins se produire avec intensité si, à ce mélange inactif de résorcine, de sulfate cuivre et de cyanure de potassium en excès, on ajoute une petite quantité de sulfate de cuivre.

La réaction en question est immédiate à froid, et il est inutile de recourir à l'emploi de la chaleur. La fluorescence verte est accompagnée d'une coloration rouge plus ou moins vive, qui est rouge-sang avec une solution de résorcine à 1 p. 100 et qui disparaît lorsque la dilution est suffisante.

On peut adopter la technique suivante : à quelques cc. de la solution aqueuse neutre ou faiblement acide dans laquelle on recherche la résorcine, on ajoute quelques gouttes de solution de sulfate de cuivre au dixième, puis, son volume environ de solution de cyanure de potassium au dixième; on agite vivement et, sans tenir compte de la coloration rouge intermédiaire, on dilue jusqu'à coloration jaune-rougeâtre; on augmente ainsi la netteté du phénomène de fluorescence, qu'on observe en cherchant avec soin l'incidence lumineuse convenable. Cette fluorescence est très nette, même pour de petites quantités de résorcine. La sensibilité de la réaction atteint le dix-millième (0gr. 1 de résorcine dans 1 litre d'eau).

La fluorescence observée provient vraisemblablement d'un phénomène d'oxydation; quoi qu'il en soit, il résulte de la remarque mentionnée plus haut que la réaction n'est pas due à

la seule présence du cyanure double de cuivre et de potassium, mais bien à la formation même de ce sel double en présence de la résorcine.

En rapprochant cette réaction de celles que fournit la résorcine avec le chloroforme ou le chloral en présence de la potasse ou de la soude et avec certaines solutions très actives d'oxydases, nous avons pu nous convaincre que, par la simplicité de l'exécution et par la sensibilité, elle mérite de passer dans la pratique.

Recherche rapide de l'acide borique dans le beurre et le lait,

Par M. E. GAUVRY.

La méthode que nous proposons pour la recherche rapide de l'acide borique dans le beurre et le lait est basée sur la coloration rouge foncé que donne l'acide borique en présence de cristaux d'acide oxalique imprégnés de curcuma (1).

On prend 10 gr. de beurre environ, sur lesquels on verse 20 à 25 cc. d'eau suffisamment chaude pour assurer la fusion du beurre, et l'on émulsionne vivement avec un agitateur ; après séparation de la couche butyreuse, on filtre la partie aqueuse sur un filtre à plis sec, et l'on reçoit le liquide clair dans un tube de centrifugeur ; on ajoute 7 à 8 gouttes d'eau de baryte et 10 cc. environ d'alcool ordinaire (l'addition d'alcool est nécessaire lorsqu'il n'y a que des traces d'acide borique) ; on laisse en contact pendant quelques minutes, et l'on centrifuge ; on décante le liquide et, sur le précipité resté au fond du tube, on verse, en agitant, 1 cc. d'une solution concentrée et chaude d'acide oxalique ; l'oxalate de baryum, dissous dans l'excès d'acide oxalique, est reprécipité par addition d'une quantité suffisante d'alcool ; on centrifuge de nouveau, et l'on décante le liquide limpide dans une capsule de porcelaine bien blanche ; on évapore au bain-marie, sans dépasser la température de 85°, après avoir ajouté quelques gouttes d'une teinture alcoolique de curcuma.

La coloration rouge se manifeste d'abord sur les bords de la capsule dans laquelle s'effectue la concentration, puis elle gagne toute la masse dès que l'évaporation est complète.

La réaction est très sensible et peut déceler nettement 0 milligr. 1 d'acide borique. La coloration varie du rose franc au

(1) A. ANDOUEARD, *Eléments de Pharmacie*

rouge vif, et son intensité est sensiblement proportionnelle à la teneur du beurre en acide borique. Dans le cas où le produit examiné ne contient ni acide borique ni borates, on obtient une coloration jaune pâle.

Pour le lait, on opère sur les cendres, qu'on reprend par une goutte d'HCl et quelques cc. d'eau tiède. On traite par l'eau de baryte, et l'on continue comme précédemment

(Travail exécuté au Laboratoire de la Régence de Tunis).

Contribution à l'étude analytique des phénomènes d'oxydation dans les vins,

Par M. PHILIPPE MALVEZIN,
Ingénieur-chimiste.

J'ai essayé l'action d'oxydants variés sur les vins, dans le but de me rendre compte des substances qui sont les plus affectées et aussi des transformations que ces substances subissent sous l'action de l'oxygène.

J'ai fait intervenir les agents d'oxydation en apparence les plus disparates, parce que j'ai essayé de ne laisser dans l'ombre aucun cas particulier. Cette étude est d'ailleurs incomplète, car, si j'ai étudié l'action de certains oxydants sur la glycérine, l'alcool, les acides fixes et volatils, les éthers, etc., j'ai laissé pour le moment et volontairement dans l'ombre l'étude de l'action de ces mêmes corps sur les tannins, sur la matière colorante, sur la crème de tartre, etc.

La première expérience a porté sur un vin rouge atteint de casse diastasique, dans lequel on a fait barbotter de l'air froid pendant 5 minutes à la température du laboratoire.

Le tableau suivant montre le résultat de cette opération :

	Vin témoin	Vin après 5 minutes de traitement à l'air.
Alcool.	41,5	41,5
Acidité totale.	4,32	4,32
Acidité volatile	0,84	0,84
Acidité fixe	3,48	3,48
Sucre	3,93	3,93
Glycérine.	8,97	9,01
Matière colorante	non cassée	cassée

Ce tableau montre que, sauf la matière colorante, qui s'était complètement cassée au bout de 24 heures, bien que le vin mis en expérience eut été, comme le témoin, enfermé dans un flacon bien bouché, aucun autre élément ne semble avoir souffert.

Il ne faut pas, dans cette analyse, tenir compte de l'écart très faible qu'on constate dans les dosages de glycérine et qui tient aux erreurs d'analyse. La méthode de M. Laborde, que j'emploie, est, en effet, très commode, mais elle est longue et nécessite un nombre tel de manipulations que des pertes sont toujours à craindre.

Le même vin a été additionné de 125 gr. d'oxyde de cuivre par litre ; après un contact de 5 heures 1/2, l'analyse a donné les résultats suivants :

	Vin témoin	Vin traité	Différences
Alcool (distill.) . . .	11,5	11,5	nulle
Acidité totale. . . .	4,32	3,87	— 0,45
Acidité volatile . . .	0,84	0,97	+ 0,13
Acidité fixe	3,48	2,90	— 0,58
Sucre	3,93	3,92	nulle
Glycérine	8,97	8,64	— 0,33
Matière colorante . .	non cassée	cassée	

Les différences ici sont sensibles ; la diminution de l'acidité fixe peut s'expliquer par une saturation partielle de l'acide tartrique par l'oxyde de cuivre ; l'augmentation de l'acidité volatile et la diminution, sensible cette fois, de la glycérine, sont un indice d'oxydation. Enfin, comme dans le cas précédent et dans les mêmes conditions, la matière colorante s'est oxydée. Il est bon aussi de remarquer que, pendant les 5 heures 1/2 qu'a duré le contact du vin avec l'oxyde de cuivre, la température du laboratoire n'était pas supérieure à 12° et celle du liquide à 8-10°. On voit donc que l'action de l'oxyde de cuivre est doublement dangereuse pour le vin : 1° par son action saturante sur les acides fixes ; 2° par son action oxydante, qui se traduit par une augmentation de l'acidité volatile, en même temps que par une diminution de la glycérine.

On conçoit donc que le cuivre doive être proscrit des récipients ou appareils dans lesquels séjournent les vins, surtout si l'on fait intervenir la chaleur.

La dissolution d'une certaine quantité d'oxyde de cuivre dans le vin, ainsi que l'augmentation des acides volatils et la diminution de la glycérine, expliquent aussi parfaitement la *sécheresse* qui accompagne le goût métallique caractéristique que prennent les vins renfermés dans des récipients ou appareils en cuivre, dont le contact est, comme on le voit, susceptible de *modifier la composition du vin*.

Nous avons fait ensuite une série d'expériences dans lesquelles l'agent d'oxydation mis en œuvre a été l'acide nitrique pur à 40°.

500 cc. de vin blanc, additionnés de 1 cc. d'acide nitrique, ont donné, après quatre jours de contact à la température ordinaire :

	Vin Témoin	Vin Traité	Differences
Ethers en acétate d'éthyle.	4,2496	3,6246	+ 2,3750
Glycérine	3,0688	3,5840	— 1,4848

Le vin témoin possède ici une dose élevée d'éthers ; il ne faut pas s'en étonner, car ce vin, déjà vieux, avait été traité de différentes façons et en particulier par la méthode pasteuroxyfrigorique.

Deux choses se dégagent de la lecture de ce dernier tableau :

1° Une éthérisation considérable, qui fait plus que doubler la dose des éthers ;

2° Une diminution du poids de glycérine, qui atteint près de 1 gr.5 par litre.

On peut remarquer que, dans cette expérience, l'action est plus manifeste parce que j'ai fait agir un agent oxydant plus énergique que dans les expériences précédentes.

De plus, il est bon de faire observer que c'est une propriété caractéristique de la glycérine de s'unir aux acides minéraux pour former des éthers, et en particulier avec l'acide nitrique, avec lequel elle peut donner toute une série de produits d'oxydation allant depuis l'aldéhyde glycérique : $C^3H^5O^3$, qui résulte d'une fixation d'oxygène avec élimination d'eau, jusqu'à la trinitrine : $C^3H^5(O.AzO^3)^3$, véritable éther-sel résultant de l'union directe de l'acide nitrique à la glycérine.

Enfin, par substitution d'alcoyles aux hydrogènes typiques (Bernthsen), la glycérine donne des éthers tels que la monoéthylène $(C^2H^5(OH))^2(O.C^2H^5)$ et la triéthylène, qui ne peuvent s'obtenir que par fixation première d'oxygène sur le radical alcoyle, oxydation évidemment favorisée par les oxydants tels que CuO et AzO^3H .

Je crois plutôt à cette dernière hypothèse qu'à la première.

Au surplus, la glycérine est susceptible de donner par oxydation, et suivant les conditions dans lesquelles se fait cette oxydation, toute une série de produits jusqu'à et y compris l'acide formique ; il ne faut donc pas s'étonner de voir disparaître la glycérine et augmenter le chiffre des éthers dans les vins suroxydés.

Voici une autre analyse, un peu plus complète, qui confirme ces résultats.

Le vin traité a reçu 4 cc. d' AzO^3H pur à 40° pour 500 cc. de vin, et le contact a été maintenu pendant 12 jours :

	Vin Témoin	Vin Traité	Différences
Acidité volatile	1,36	1,48	+ 0,12
Ethers en acétate d'éthyle p. litre.	0,2112	3,6432	+ 3,432
Glycérine	7,37	4,35	— 3,02

Il est à remarquer que, surtout avec AzO^3H , l'alcool est peu ou pas affecté, ce que prouve l'analyse suivante faite sur un vin ayant reçu 2cc. d' AzO^3H pour 500cc. vin, la durée du contact ayant été de 13 jours à la température du laboratoire :

	Vin Témoin	Vin Traité	Différences
Alcool	11°	11°	nulle
Ethers en acétate d'éthyle par litre.	0,1936	0,2464	+ 0,0528

La conclusion qui se dégage de cette étude me semble être conforme à l'opinion émise par le Dr Saint-Lager et par M. Aubin dans un article paru dans le *Progrès agricole* du 1^{er} juillet 1906 et où ils s'exprimaient ainsi : « La transformation de l'alcool du vin « en aldéhydes et en éthers est produite par l'oxyde de fer et « le bioxyde de manganèse qui existent dans le vin à l'état de « combinaison avec l'acide tartrique, jouant leur rôle habituel « de convoyeurs de l'oxygène de l'air ».

Les expériences que j'ai faites me permettent donc de me ranger à l'avis de ces savants et d'ajouter qu'il n'est pas nécessaire que les oxydes métalliques proviennent du sol et passent dans le vin à l'état de combinaison organométallique.

Ces combinaisons, — nous l'avons vu pour l'oxyde de cuivre, — peuvent se former à la suite d'un contact purement accidentel, ce qui a une importance capitale et qui justifie l'opinion des œnologues, à savoir que les appareils en cuivre, surtout lorsqu'on doit faire intervenir la chaleur, doivent être énergiquement proscrits des manipulations œnologiques, parce qu'alors l'action catalytique oxydante n'est plus modérée et qu'elle affecte les constituants les plus essentiels des vins.

Cela est tellement vrai que si, par accident, une trop grande quantité d'oxyde cuivrique est absorbée par la vigne trop près de l'époque des vendanges, tous les viticulteurs savent combien le vin qu'ils récoltent est instable à l'air, plat et désagréable.

En résumé, nous croyons pouvoir dire que, s'il est vrai qu'à doses extrêmement faibles et à l'état de combinaisons organo-

métalliques, les oxydes de fer et de manganèse agissent favorablement en favorisant les étherifications et les aldéhydifications, il est tout aussi vrai que les oxydants énergiques, et en particulier les oxydes métalliques tels que l'oxyde de cuivre, mis en contact avec le vin à température élevée, contractent avec ce dernier des combinaisons qui en modifient la composition en atténuant leur acidité fixe, en augmentant l'acidité volatile et en affectant profondément le moelleux en détruisant une partie de la glycérine ; de plus, ils favorisent l'action néfaste de la casse diastasique. L'augmentation réelle des éthers et des aldéhydes ne saurait être achetée au prix d'une altération aussi profonde du vin.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche des nitrites dans l'eau potable à l'aide du rouge neutre. — M. ROCHAIX (*Société de biologie, séance du 30 janvier 1909*). — Le réactif dont se sert M. Rochaix est le monochlorhydrate de diméthylidiaminotoluphénazine symétrique, connu commercialement sous le nom de rouge de *toluyène* ou sous celui de *rouge neutre* (neutral-roth des Allemands), qui donne une coloration bleue avec l'acide nitreux. Il emploie ce réactif en solution à 0 gr. 20 pour 1 litre d'eau.

On prend dans un verre 20 cc. de cette solution, à laquelle on ajoute 10 cc. de l'eau à examiner et de 1 à 3 cc. d'une solution de SO_4H^2 à 20 p. 100. Si l'eau contient un nitrite, SO_4H^2 met en liberté l'acide nitreux, qui donne, avec le rouge neutre, une coloration d'abord violette, passant ensuite au bleu. On peut ainsi déceler 5/100.000 d'acide nitreux dans 1 litre d'eau.

Les nitrates, l'ammoniaque ou les autres bases, les sulfates alcalins et alcalino-terreux, les carbonates, les chlorures, les phosphates, les sulfures, les oxydes de fer, les matières organiques ne donnent pas la réaction et ne la gênent pas.

Emploi du rouge neutre pour la recherche des nitrites. — M. VAN AERDE (*Revue pharmaceutique des Flandres, 1909, p. 289*). — L'auteur a essayé le procédé indiqué ci-dessus par M. Rochaix, et il résulte de ses expériences : 1° qu'en raison du peu de sensibilité du réactif de M. Rochaix, celui-ci n'est applicable ni à la recherche ni au dosage des nitrites dans les eaux alimentaires, parce qu'elles ne renferment que très rarement, pour ne pas dire jamais, une proportion d'acide nitreux assez élevée pour qu'il se produise un virage net ; 2° que le rouge

neutre ne peut être considéré comme un réactif spécifique de l'acide nitreux.

Moyen de différencier les alcaloïdes des quinquinas par leur réaction fluoroscopique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de septembre 1909).

— Si l'on dissout 2 centigr. de quinine, de cupréine, de cinchonine ou de cinchonidine dans 1 cc. d'acide acétique cristallisable, et si l'on ajoute, en agitant, 2 cc. de SO^4H^2 pur ($D = 1,84$), le contenu des tubes devient légèrement fluorescent, et la flamme du magnésium exalte cette fluorescence. Si l'on ajoute 0 cc. 2 d'aldéhyde formique, on observe les faits suivants : avec la cupréine et avec la quinine (qui est une méthyl-cupréine), il se produit une forte fluorescence bleu-vert ; avec la cinchonine, la fluorescence tire davantage sur le bleu ; avec la cinchonidine, elle est bleu-violet, et ces phénomènes se produisent sans qu'il soit nécessaire de recourir à la lumière du magnésium ; il suffit de regarder le liquide par réflexion ou dans l'axe du tube sur fond noir.

Si l'on ajoute 3 à 4 cc. d'eau dans chaque tube et si l'on agite, la fluorescence de la quinine, de la cinchonine et de la cinchonidine persiste, tandis qu'elle disparaît avec la cupréine. Avec la quinine, la teinte verte a plutôt une tendance à s'accroître.

Si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau, la fluorescence de la cinchonidine s'atténue rapidement, au point de n'être plus guère visible à partir de 10 à 15 cc., alors que, jusqu'à 40 et même 50 cc., celle de la quinine et de la cinchonine est encore fort intense.

Ces différences permettent de reconnaître l'un de l'autre les quatre alcaloïdes en question.

Ces phénomènes sont dus au noyau quinoléique que renferment ces alcaloïdes ; la quinoléine, en effet, dissoute dans l'acide acétique et additionnée de SO^4H^2 , donne un liquide jaune présentant une faible fluorescence, plus saisissable avec la lumière du magnésium, et, par addition de formol, le liquide devient peu à peu rouge plus ou moins foncé, en même temps qu'il se développe une forte fluorescence violette.

Identification de la glycérine après oxydation permanganique et bloxy-plombique. — M. G. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1909, p. 250).

— L'auteur a montré (1) que la transformation facile, par les halogènes, et notamment par le brome dissous dans l'eau, de la glycérine en dioxy-acétone, puis de cette dernière en méthylglyoxal à l'aide de SO^4H^2 , permet une diagnose sûre, commode et très sensible de ce trialcool.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 221.

L'action du permanganate de potassium sur le même produit, en milieu légèrement sulfurique, bien que non localisée au groupe alcool secondaire, entraîne aisément la production de corps aldéhydiques dont les aptitudes réactionnelles spéciales, si marquées, peuvent être utilisées pour la recherche de la glycérine.

Pour cela, on prend dans un tube à essais une petite quantité de glycérine, 1 gr. par exemple, qu'on étend de 10 fois son poids d'eau ; on ajoute 0 cc. 5 de SO^4H^2 pur ; on porte à l'ébullition, et, retirant du feu, on ajoute, en agitant, 5 cc. de solution de permanganate de potassium à 2 p. 100, puis, après agitation jusqu'à décoloration, on fait rapidement refroidir, et l'on procède aux essais suivants avec cette solution que nous désignerons par la lettre G.

Réactions colorées. — On prend, dans un tube à essais, 0 cc. 1 de G, 0 cc. 1 d'une solution alcoolique de résorcine au vingtième, 2 cc. de SO^4H^2 ($D = 1.84$), et l'on agite ; il se développe peu à peu, sans chauffer, une teinte jaune, puis grenadine, due à la présence du méthylglyoxal et de traces de formol dans le mélange. Si l'on porte au bain-marie bouillant pendant 2 ou 3 minutes ou si l'on chauffe avec précaution à feu nu, il se développe une coloration rouge-groseille intense, avec forte bande d'absorption dans le jaune vert, due à la présence prédominante d'aldéhyde glycérique.

Dans les mêmes conditions, le thymol donne une teinte rouge-sang s'exaltant fortement à chaud, avec une large bande d'absorption dans le vert, jusqu'au bleu.

Le naphтол β donne, sans chauffer, une coloration jaune rougeâtre, avec une forte fluorescence verte.

La codéine fournit également sans chauffer, et après quelques instants d'agitation, une coloration rouge-violet, puis violette, passant au bleu foncé si l'on vient à chauffer durant 2 ou 3 minutes au bain-marie bouillant (action du méthylglyoxal).

En diluant suffisamment avec SO^4H^2 , on observe alors, dans le rouge, la forte bande d'absorption caractéristique.

En employant 0 cc. 4 de G au lieu de 0 cc. 1, sans changer les doses de réactif et de SO^4H^2 , on a immédiatement, avec le gaïacol, une teinte rouge-pourpre intense ; après quelques instants, avec l'acide salicylique, une coloration jaune.

Réaction hydrazinique. — En mettant dans un tube à essais volumes égaux de G et d'acétate de phénylhydrazine (phénylhydrazine liquide, 1 cc. ; solution aqueuse au dixième d'acétate de sodium cristallisé, 20 cc. ; acide acétique cristallisable, 4 cc.), on obtient rapidement un trouble blanc, lequel s'accroît et jaunit peu à peu à froid ; il devient rapidement brun à chaud. A l'examen microscopique, on observe les grains arrondis, jaunes, très

réfringents de la glycérosazone et quelques-uns des groupements de l'osazone méthylglyoxalique.

Réactions de réduction. — Le liquide G réduit rapidement à froid les réactifs de Nessler et de Fehling, ainsi que le nitrate d'argent ammoniaco-sodique, additionnés au préalable de leur volume de lessive de soude pour sursaturer l'acidité de G.

Pour de plus grandes dilutions, on opère de même, mais en ajoutant du permanganate de potassium jusqu'à coloration persistant pendant un quart de minute environ. Une goutte de solution saturée d'acide oxalique décolore finalement le liquide G.

Les réactions colorées sont extrêmement nettes avec des solutions de glycérine à 10 gr. par litre. Elles sont encore très perceptibles pour une concentration 10 fois moindre.

Les réactions réductrices, surtout avec le réactif de Nessler, s'obtiennent aisément avec 10 gr. de glycérine par litre. A cette dilution, la réaction hydrazinique n'est plus à conseiller.

..

Avec le bioxyde de plomb, l'action oxydante est encore plus diffuse et plus destructive. On s'en aperçoit aisément par le vif dégagement de gaz carbonique qui se produit et par la formation d'aldéhyde formique.

Cette production de méthanal est même tellement prédominante que les réactions de ce corps l'emportent de beaucoup sur celle des autres produits d'oxydation formés simultanément; de plus, comme elle paraît constante pour les divers polyalcools (glycol, érythrite, etc.), elle ne présente pas, au point de vue analytique, les avantages de spécificité qu'on réalise si bien par l'usage des halogènes.

Toutefois, elle est d'une très grande sensibilité et, à ce titre, elle mérite d'être retenue.

En portant pendant quelques instants à l'ébullition une solution aqueuse de glycérine au dixième, additionnée du vingtième de son volume de SO^4H^2 et de 10 à 20 centigr. de bioxyde de plomb par cc. de solution, on constate un vif dégagement de CO^2 , et le liquide filtré présente tous les caractères des solutions de formol (odeur piquante bien connue; trouble blanc, après neutralisation, avec une solution d'aniline ou d'acétate de phénylhydrazine; pouvoir réducteur énergique sur les solutions alcalines de cuivre et d'argent, etc.).

En outre, en ajoutant 4 cc. de ce liquide à 20 cc. de SO^4H^2 pur ($D = 1,84$) et agitant, on obtient un mélange qui, réparti par 2 ou 3 cc. dans des tubes à essais, donne, par addition de quelques gouttes d'une solution alcoolique au vingtième de divers phénomènes, les réactions suivantes :

Avec le *phénol*, coloration rouge-vineux, avec précipité de même teinte.

Avec la *résorcine*, coloration rouge-sang, avec également précipité de même teinte.

Avec le *gaiacol*, coloration rouge-pourpre d'une extrême intensité.

Avec le *thymol*, coloration rouge-sang très intense.

Avec la *codéine*, magnifique coloration violette.

Ces trois derniers réactifs donnent encore des résultats fort nets avec des solutions de glycérine à 0 gr.50 par litre.

En additionnant 5 cc. de vin d'un égal volume d'eau, réduisant, par ébullition, le volume à 5 cc. pour chasser l'alcool, ajoutant ensuite 5 cc. d'eau, 0cc.5 de SO_4H^2 et 1 à 2 gr. de PbO_2 , faisant bouillir pendant 30 à 40 secondes et filtrant, on obtient un liquide qui, après addition de 5 fois son volume de SO_4H^2 concentré, donne, avec le thymol, le gaiacol et la codéine, les réactions qui viennent d'être indiquées.

En mettant quelques décigr. d'un corps gras (glycéride) dans un tube à essais avec quelques gouttes de lessive de soude, 2 cc. d'eau et portant durant une minute à une ébullition tranquille, ajoutant ensuite 10 cc. d'eau, 0 cc. 5 de SO_4H^2 , 1 à 2 gr. de PbO_2 , faisant bouillir encore pendant une minute, puis, filtrant, on obtient un liquide dans lequel la glycérine, libérée du corps gras, peut être mise en évidence, sous forme de ses produits d'oxydations, par les mêmes réactions colorées.

Essai de dosage de l'indoxyle urinaire. — M. MENNECHET (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'août 1909). — Lorsqu'on recherche l'indoxyle urinaire, on se sert ordinairement du procédé de Maillard, qui consiste à déféquer l'urine en l'additionnant de 1/10 de son volume de sous-acétate de plomb ; on filtre ; on introduit le filtratum dans une ampoule à robinet, et on l'additionne d'un volume égal d'HCl pur ; on agite ; on ajoute du chloroforme au mélange ; on agite de nouveau, et on laisse reposer ; le chloroforme apparaît coloré en bleu dans le cas de présence d'indoxyle. Il peut se faire que l'oxydation par l'acide chlorhydrique n'ait pas été suffisante et que le chloroforme ne se colore pas, bien que l'urine contienne de l'indoxyle ; on ajoute alors 2 ou 3 gouttes d'eau oxygénée ; après agitation et repos, la coloration bleue apparaît, et alors, suivant l'intensité de la coloration, on dit que l'urine contient une petite ou une forte proportion d'indoxyle, ce qui manque de précision.

M. Mennechet ne prétend pas doser exactement l'indoxyle comme on dose d'autres éléments de l'urine ; toutefois, il estime qu'on peut renseigner plus complètement le médecin en recourant au procédé qu'il applique dans son laboratoire. Il opère sur

50 cc. d'urine, et il suit le procédé ci-dessus indiqué, en ayant soin de faire 2 ou 3 traitements successifs du mélange d'urine et d'HCl par le chloroforme, afin de dissoudre tout l'indoxyle, et, pour chaque traitement, il emploie 5 cc. de chloroforme.

Il réunit les liqueurs chloroformiques dans une ampoule à décantation ; il les lave par agitation avec de l'eau additionnée de 4 ou 5 gouttes de lessive de soude, puis avec de l'eau distillée pure, afin d'enlever HCl restant ; il décante la liqueur chloroformique et la remplace de nouveau dans une ampoule à décantation ; puis il fait tomber dans cette ampoule, à l'aide d'une burette graduée en vingtièmes de cc., une solution titrée d'hypobromite de soude, en ayant soin d'agiter fréquemment, jusqu'à ce que le chloroforme ait perdu sa couleur bleue (Il n'est pas possible de décolorer complètement le chloroforme, qui conserve une légère teinte lilas ; on s'arrête lorsque disparaît la teinte indigo, ce qui est très facile à saisir). On note alors le nombre de divisions de la burette ; s'il a fallu 20 divisions de solution d'hypobromite de soude pour décolorer l'indoxyle de 50 cc. d'urine, il en faudra $20 \times 20 = 400$ divisions pour 1 litre d'urine, et, comme 20 divisions correspondent à 1 cc., on voit qu'il faut 20 cc. de solution d'hypobromite pour décolorer l'indoxyle d'un litre d'urine ; M. Mennechet donne alors pour résultat : indoxyle = 20 p. 1.000.

La solution d'hypobromite de soude qu'emploie M. Mennechet est celle dont il se sert pour le dosage de l'urée :

Brome.	5 cc.
Lessive de soude (D=1.33).	50 —
Eau distillée. q. s. pour	150 —

Cette solution est ensuite titrée et ramenée à la teneur de 50 gr. de brome à l'état d'hypobromite de soude pour 1.000 cc. de réactif.

Composés sucrés de la noix fraîche de kola. — M. BOURDET (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 3 novembre 1909). — Il résulte des recherches de l'auteur que 100 gr. de noix fraîche de kola contiennent avant hydrolyse 0 gr.747 de sucre réducteur et, après hydrolyse, 4 gr. La rotation avant hydrolyse, avec le tube de 10 centimètres, était $\alpha + = 2^{\circ} 12'$, et après hydrolyse $- 0^{\circ} 50'$. Le sucre réducteur trouvé avant hydrolyse a donné l'osazone caractéristique des glucose, lévulose et sucre interverti.

Recherche de l'acétonurie. — MM. IMBERT et BONNA-MOUR (*Société de biologie*, séance du 24 juillet 1909). — Pour rechercher l'acétonurie, les auteurs prennent 15 cc. d'urine, à laquelle ils ajoutent 20 gouttes d'un réactif composé de 10 gr.

d'acide acétique cristallisable et de 10 cc. de solution de nitroprussiate de soude au dixième ; on mélange, puis on fait glisser à la surface du liquide 20 gouttes d'ammoniaque à 22° Baumé. S'il y a acétonurie, on voit apparaître un disque violet à la surface de séparation des deux liquides ; les auteurs ont constaté l'acétonurie chez tous les glycosuriques. L'urine de la plupart des femmes enceintes chez lesquelles l'enfant se présente par le siège contient des traces d'acétone, qui disparaissent après un repos au lit de plusieurs jours.

Présence des carbonophosphates dans le lait. — M. BARILLÉ (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 28 juillet 1909). — Afin de démontrer la présence des carbonophosphates dans le lait, M. Barillé a dosé l'acide carbonique à l'aide d'un appareil auquel il donne le nom de carbonodoseur, dans lequel cet acide est absorbé par une solution ammoniacale d'hydrate de baryte ; ce précipité est lavé à l'abri de l'air, puis traité par HCl ; on titre le chlorure de baryum à l'aide du nitrate d'argent en présence du chromate de potasse.

L'acide phosphorique est dosé successivement dans le lait naturel, dans le même lait présuré et filtré et dans le lait présuré, porté à l'ébullition et filtré ; ces dosages donnent les phosphates solubles et insolubles et les carbonophosphates. Ceux-ci sont dissociés par la pasteurisation ; la perte en acide phosphorique occasionnée par cette opération atteint le cinquième de l'acide phosphorique total et correspond à une précipitation de 0gr.73 de phosphate bicalcique et de 0gr.22 de carbonate de chaux par litre de lait.

Dans les laits préalablement pasteurisés, M. Barillé a trouvé une teneur en acide carbonique plus faible que dans les laits non pasteurisés, mais en rapport avec la précipitation des carbonophosphates.

On peut donc conclure qu'il existe dans le lait une combinaison carbonophosphatée facilement dissociable, et que la pasteurisation, en dissociant cette combinaison, détermine une décalcification partielle du lait en même temps d'une déminéralisation phosphatée. Ces modifications chimiques n'ont peut-être pas une très grande importance au point de vue de l'alimentation normale des adultes, mais elles peuvent présenter des inconvénients lorsque l'alimentation de l'enfant est en cause, en raison de l'importance que joue la chaux dans la minéralisation du squelette et dans la caséification gastrique du lait.

L'action bactéricide exercée sur le lait par les rayons violets, action mise en évidence par MM. Henri et Stodel, permettra peut-être prochainement de substituer ce procédé de conservation à la pasteurisation, et alors on aura réalisé un véritable progrès, car, d'après les constatations faites par M. Barillé, le lait rendu

stérile par les rayons ultra-violetes conserve intacts ses carbonophosphates.

Essai du safran. — M. RABET (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1909). — Un des modes d'essai du safran indiqué par le Codex 1908 consiste à traiter par la benzine 0 gr. 50 de safran desséché; ce liquide ne doit pas se colorer; s'il se colore en jaune, c'est que le safran contient de l'acide picrique ou des matières colorantes de la houille. Les droguistes ont protesté avec raison contre ce mode d'essai, qui n'est pas infaillible, mais il faut reconnaître que, dans leur ensemble, les essais qui figurent au Codex sont très judicieux et supérieurs à ceux de la Pharmacopée allemande, qui se contente de rechercher la proportion de filaments rouges et jaunes, de doser les cendres totales, celles solubles ou insolubles dans HCl et SO⁴H².

D'après M. Rabet, le Codex de 1908 contient, relativement à l'appréciation des résultats, quelques inexactitudes qu'il croit devoir signaler. Il a opéré sur un assez grand nombre d'échantillons de safran du Gâtinais, de safran d'Espagne et de safran choisi (le safran choisi, qu'on désigne aussi dans le commerce sous le nom de *safran coupé*, est formé par la partie rouge du stigmaté).

Il a déterminé l'humidité, les cendres et l'extrait; quant aux chiffres qu'il donne pour le pouvoir colorant, ils ont la signification suivante: lorsqu'il dit, par exemple, que le pouvoir colorant d'un safran est de 1/50000, cela veut dire que la quantité d'extrait correspondant à 1 gr. de safran colore 50.000 gr. d'eau en jaune nettement perceptible derrière un verre dépoli exposé à la lumière diffuse.

L'humidité a été dosée par perte de poids après un séjour de deux heures à l'étuve à 100 degrés.

Les cendres ont été obtenues au rouge sombre.

L'extrait sec a été obtenu par évaporation, au bain-marie bouillant, du produit de la lixiviation du safran.

Voici les résultats obtenus par M. Rabet :

	Safran choisi	Safran Gâtinais	Safran d'Espagne	Provenances diverses		
				1	2	3
Humidité p. 100.	17,2	14,5	10	12	13,6	10,8
Cendres p. 100 .	4,5	6,2	6,5	7	6	8
Extrait p. 100. .	65	64	69	64	61	66
Pouvoir colorant plus de . . .	1/300000	1/300000	1/225000	1/150000	1/100000	1/50000

Les échantillons du Gâtinais et d'Espagne de provenance directe renferment ordinairement de 10 à 15 p. 100 de parties jaunes du stigmaté; les échantillons de provenances diverses en contenaient davantage.

En résumé, M. Rabet estime qu'il y aurait lieu d'élever à 15 p. 100 la tolérance d'humidité, car c'est ce qu'on trouve le plus communément dans les campagnes ; pour n'avoir que 13 p. 100, il faut passer les safrans à l'étuve ou les exposer à une température qui leur fait perdre certaines de leurs propriétés physiques ou aromatiques.

Les cendres peuvent osciller de 4,5 à 8 p. 100 suivant les qualités.

L'extrait peut varier de 60 à 70 p. 100 ; quelle que soit la qualité, M. Rabet n'a jamais trouvé moins de 60 p. 100.

Le tableau ci dessus montre que le pouvoir colorant du safran du Gâtiniais est de beaucoup supérieur à celui du safran d'Espagne. C'est un caractère qui, joint à l'arome et à l'aspect physique, permet de les distinguer.

Sur la formation et la constitution du caramel et son dosage dans les jus et sirops. — M. F. EHRLICH (*Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie*, 1909, p. 140). — L'auteur est parvenu pour la première fois à obtenir une combinaison chimique homogène par chauffage du sucre. Pour cela, on chauffe le sucre dans le vide au bain d'huile à 200°; on fait bouillir le résidu obtenu avec de l'alcool méthylique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus coloration; on le reprend ensuite par l'eau; la solution aqueuse est filtrée et évaporée dans le vide.

La saccharane obtenue de cette manière, avec un rendement de 20 p. 100, est toujours le même corps chimique de formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, 2H²O.

Comme le montrent l'analyse et la détermination du poids moléculaire, la disposition des atomes de carbone dans la saccharane est la même que dans le saccharose.

En la traitant avec précaution par les acides, on obtient un mélange de dextrose et de lévulose qui polarise à droite et qui fermente par la levure.

La saccharane est le corps ou la matière caramélisante la plus fortement colorée connue jusqu'ici. L'auteur propose de l'employer comme unité-étalon internationale pour le dosage du caramel. Dans ce but, on emploierait, à la place des lames colorées du colorimètre de Stammer, une solution de saccharane de même concentration, placée dans un tube de polarisation (0 gr. 1 dans 100 cc. d'eau pour le tube de 20 millim.), et cette solution normale serait comparée avec la solution à essayer.

On peut ainsi déterminer la teneur en matière colorante, comptée en saccharane.

D'autre part, il est possible de déterminer la teneur en saccharane, même dans les produits de sucrerie, en éliminant d'abord les matières colorantes précipitables par le plomb (la saccharane ne l'étant pas).

Avec le maltose, on obtient un produit analogue, mais moins coloré.

Le dextrose, le fructose, l'amidon ne donnent pas de saccharane, ce qui tendrait à prouver qu'une liaison disaccharide existe dans la molécule de la saccharane.

La saccharane est un produit amorphe, soluble dans l'eau, non hygroscopique et sans saveur.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai des minerais de mercure. — MM. P. W. JONES (*Proc. Roy. Soc. Queensland*, 1909, p. 49, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 817). — Lorsqu'on frotte de l'aluminium avec du mercure en présence d'un peu d'alcali caustique, il se forme un amalgame, qui, dans une atmosphère humide, se recouvre immédiatement de végétations d'alumine.

Pour un essai toxicologique, on fait bouillir l'échantillon avec du cuivre et du platine comme dans la méthode de Reinsch; après lavage et dessiccation, le cuivre est chauffé au rouge sombre pendant quelques minutes; on le laisse refroidir dans un tube fermé avec une feuille d'aluminium. Cette dernière est frottée avec un morceau de cuir humecté avec une goutte d'alcali caustique, puis laissé pendant quelques minutes dans une atmosphère humide, où se développent des végétations d'alumine s'il y a du mercure. 0 grain 002 ont pu être ainsi décelés dans des viscères.

Dans l'analyse des minerais, 0,5 à 1 gr. du minerai finement pulvérisé est mélangé avec une égale quantité de chaux et un peu de fer réduit, puis chauffé au rouge sombre dans un petit tube fermé par une lame d'aluminium.

Cette dernière est refroidie au moyen de quelques gouttes d'eau.

P. T.

Dosage des acides tantalique et niobique. — M. L. WEISS et M. LANDECKER (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 64, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 1169). — L'acide tantalique est complètement précipité par CO_2 d'une solution obtenue par dissolution du produit fondu avec le carbonate et le nitrate de sodium, tandis que le niobate n'est pas décomposé.

L'acide niobique peut aussi être différencié de l'acide tantalique par le fait qu'aucun précipité n'est obtenu, même après repos, lorsque sa solution dans SO_3H^2 dilué est ajoutée à une solution concentrée de sulfate d'ammonium.

De plus, le ferrocyanure de potassium donne un précipité vert grisâtre avec une solution d'acide niobique, et brun-rougeâtre, apparaissant lentement, avec l'acide tantalique.

La meilleure méthode de distinction des deux acides consiste à examiner au microscope les cristaux caractéristiques obtenus lorsqu'on ajoute de l'acide fluorhydrique à une solution de tantalate ou de niobate et qu'on neutralise ensuite par la potasse caustique.

L'analyse de la tantalite s'opère de la manière suivante :

Le produit, très finement pulvérisé, est fondu avec du bisulfate de potassium, puis repris par l'eau contenant SO^{II} ; on ajoute de l'acide sulfureux à la solution bouillante, jusqu'à ce que le précipité formé devienne flottant dans le liquide, et l'on fait bouillir pendant 20 à 30 minutes ; l'étain est ainsi précipité à l'état d'acide métastannique, avec les terres acides ; on filtre ; on lave avec une solution sulfureuse chaude contenant SO^{H} , jusqu'à élimination complète du fer, et le filtratum, contenant tous les éléments autres que le niobium, le tantale, le titane et l'étain, est analysé comme de coutume, après passage à l'hydrogène sulfuré, pour éliminer les dernières traces d'étain.

L'étain est éliminé du résidu d'acides, après neutralisation par AzH^{I} , par digestion et lavage avec le sulfure d'ammonium jaune et chaud. Le résidu est ensuite calciné et fondu avec du carbonate et du nitrate de sodium sans excès de fondant.

Le produit fondu est épuisé par l'eau chaude, et le liquide est porté à l'ébullition pendant quelque temps, puis on filtre afin de séparer l'acide titanique insoluble ; si le filtratum est exempt d'acide titanique, on le traite par CO^{a} , qui précipite le tantale, le gaz passant à travers le liquide à froid pendant une heure et demie, et la solution étant ensuite portée à l'ébullition pendant quelques minutes. Si le filtratum contient du titane, on le précipite par H^{S} ; le précipité recueilli est dissous avec le premier acide titanique dans un mélange de SO^{H} et d'eau oxygénée ; la solution est ensuite réduite par l'acide sulfureux, et le titane est précipité par AzH^{a} .

Le sulfite de sodium, dans le filtratum contenant le tantale et le niobium, est décomposé par SO^{H} , puis les terres acides sont précipitées par AzH^{I} , et le précipité est encore fondu avec le mélange de carbonate et nitrate de sodium ; le produit fondu est dissous dans l'eau, et le tantale est précipité sous forme d'acide tantalique par un courant de CO^{a} .

Avant la calcination des précipités d'acides niobique, tantalique et titanique, on recommande que le filtre soit séparé autant que possible du précipité, puis humecté de nitrate d'ammonium.

Dans le cas où des sulfates insolubles ou du chlorure d'argent seraient présents avec les acides, ces derniers peuvent être rapi-

dement séparés par dissolution dans un mélange d'acide et d'eau oxygénée.

P. T.

Séparation du nickel d'avec le fer au moyen de l'ammoniaque. - M. V. HASSREIDTER (*Zeits. für angew. Chemie*, 1909, n° 30, p. 1492). — L'auteur a déjà montré (1) qu'on peut séparer le fer d'avec le zinc en une seule précipitation, à condition d'employer de l'ammoniaque concentrée ($D=0,90$ à $0,92$) ; il était intéressant d'étudier la façon dont se comportent le nickel et le fer au même point de vue. Le tableau ci-après résume les essais de l'auteur et montre que la séparation s'effectue aussi bien que dans le cas du zinc :

Volume total	Ammoniaque	Fe	Ni	Nickel retrouvé
250 cc.	200 cc.	1gr.0	0gr.25	0gr.2527
250	200	1	0 50	0 4996
250	200	1	0 75	0 7463
250	200	1	1	0 9950
250	200	0 25	15	0 9965
250	200	0 50	1	0 9959
250	200	0 75	1	0 9988

Le nickel était dosé par électrolyse sur une partie aliquote du filtratum.

L'auteur fait remarquer que ses essais ont été faits avant qu'on connût le réactif du nickel de Grossmann, qui constitue un grand progrès au point de vue analytique.

E. S.

Précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. — M. L. de KONINCK (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1909, p. 88). — En solution chlorhydrique fortement acide, l'acide arsénique est rapidement réduit, et la précipitation est accélérée si l'on ajoute auparavant une petite quantité d'acide iodhydrique. Lorsque la solution est chaude, la précipitation est encore plus rapide. Le sulfure arsénieux se rassemble presque immédiatement, et le liquide surnageant reste limpide, le soufre ne se précipitant lui-même que quelque temps après.

On peut employer l'iodure de potassium ou d'ammonium au lieu de l'acide iodhydrique.

P. T.

Dosage du vanadium. — MM. JANNASCH et H. F. HARWOOD (*Journ. prak. Chem.*, 1909, p. 127, d'après *Journ. of Soc.*

(1) *Zeits. für angew. Chemie*, t. XXI, p. 66.

of chem. Ind., 1909, p. 962). — Lorsqu'on chauffe les vanadates alcalins et les minéraux contenant du vanadium (vanadinite endlicheite, carnotite) dans un courant de vapeur de tétrachlorure de carbone, le vanadium est complètement volatilisé et peut être recueilli dans AzO^2H dilué. La solution est ensuite réduite par SO^2 , et le vanadium y est dosé par le permanganate de potasse. Les mélanges de vanadates et de phosphates sont intimement mélangés avec quatre fois leur poids de sel ordinaire, puis chauffés dans le tétrachlorure de carbone pendant quatre ou cinq heures à une température juste suffisante pour ramollir le tube à combustion : la totalité du vanadium et du phosphore se trouvent dans le récipient, et, après dosage du vanadium par réduction et titrage du permanganate, le phosphore peut être précipité et dosé par les méthodes ordinaires. Les phosphates alcalins, qui restent inaltérés par le tétrachlorure de carbone seul, sont complètement décomposés lorsqu'ils sont mélangés au préalable avec quatre fois leur poids de chlorure de sodium.

P. T.

Dosage de l'oxyde cuivreux dans le cuivre. — M. C. COFFETTI (*Gazz. chimica Italiana*, 1909, p. 137). — La méthode est basée sur le fait que AzH^3 en solution, hors du contact de l'air, dissout l'oxyde cuivreux, sans toucher au cuivre métal.

Une quantité pesée de tournure de cuivre bien nettoyée est introduite dans un appareil tubulaire, muni à sa partie inférieure d'un robinet et de trois tubulures dont deux servent à amener un courant d'hydrogène, tandis que la troisième porte un entonnoir à robinet.

La tournure de cuivre repose sur une petite couche de coton de verre ; on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène ayant traversé une solution concentrée d' AzH^3 ; lorsque l'air a été complètement déplacé, on fait couler l'ammoniaque contenu dans l'entonnoir à robinet, puis on laisse en contact jusqu'à ce que la coloration bleue ne paraisse plus augmenter ; on laisse couler dans un récipient, puis on lave le cuivre plusieurs fois avec une solution ammoniacale à 10 p. 100 dans de l'eau récemment bouillie ; on ajoute de nouveau sur le cuivre 50 cc. de solution concentrée d' AzH^3 , et on laisse en contact pendant quatre ou cinq heures. Cette série d'opérations est répétée jusqu'à ce que AzH^3 coule incolore, après un contact d'une durée de quatre ou cinq heures.

On acidifie ensuite la solution ammoniacale par AzO^2H , et l'on électrolyse.

P. T.

Dosage de l'acide phosphorique. — MM. P. JAN-NASCH et W. JILKE (*Journ. prak. Chem.* 1909, p. 113, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 961). — Tous les phospho-

tes métalliques, excepté ceux d'aluminium, sont complètement décomposés lorsqu'ils sont chauffés dans un courant de tétrachlorure de carbone, et les chlorures de phosphore formés, recueillis dans l'eau, permettent le dosage de l'acide phosphorique.

On pèse 0 gr. 3 de substance (avec ou sans mélange de quartz pulvérisé) dans une nacelle en quartz, laquelle est introduite à l'extrémité antérieure d'un tube à combustion, dans lequel a été placé au préalable un tampon de coton de verre d'environ 15 centimètres de longueur, dans le but d'y condenser les chlorures métalliques formés.

Le tétrachlorure de carbone se dégage d'un gros tube à essai, immergé dans un bain de SO_2H^2 à 200° ; ce tube à essai porte un entonnoir à robinet muni d'un tube capillaire et un tube de dégagement au-dessous du robinet, de manière qu'un courant de gaz inerte puisse être lancé à travers l'appareil.

L'extrémité postérieure du tube à combustion est reliée avec un tube pénétrant dans le vase contenant l'eau jusqu'à la surface de celle-ci, le col de ce vase faisant un angle de 135° avec le tube à combustion. Après ce vase de condensation, on place un système barboteur de dix ou douze boules contenant de l'eau.

La substance est d'abord chauffée à environ 200° dans un courant lent de CO^2 jusqu'à expulsion complète de l'humidité ; on fait passer ensuite le courant de tétrachlorure de carbone, la température étant portée jusqu'au rouge sombre.

Avec le phosphate ferrique, cela suffit, mais avec les autres phosphates du groupe, une heure à cette température et une heure et demie au rouge vif, sont nécessaires.

Lorsque la décomposition est complète, on arrête le courant de tétrachlorure ; on fait passer CO^2 , et le tampon de laine de verre est chauffé doucement afin de chasser le tétrachlorure et les quelques composés de phosphore qui ont pu s'y condenser. Le phosphore se trouve principalement, sinon complètement, à l'état de trichlorure de phosphore.

P. T.

Séparation des terres rares dans la marlupolite.

— M. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Wiss. Krakau*, 1909, p. 207, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 856). — Les minerais contenant les terres rares et associés avec la *marlupolite* (voir *Anz. Akad. Wiss. Krakau*) sont la beckelite et le pyrochlore. Le premier contient les métaux du groupe du cérium et forme environ 0,3 p. 100, et les derniers contiennent les métaux du groupe du tantale (0,2 p. 100).

Par traitement avec HCl dilué, dans lequel la néphéline et la beckelite sont facilement solubles, on opère une première séparation d'une partie soluble contenant les terres de la célite et une

portion insoluble contenant les métaux du tantale, le zirconium et le titane.

Séparation des métaux du groupe cérique.— La solution chlorhydrique est évaporée ; la silice est séparée, puis la solution est évaporée de nouveau. Les chlorures résiduels sont convertis en sulfates ; SO^4H^2 est chassé à l'état de fumées blanches ; le résidu des sulfates est dissous dans l'eau froide, puis on additionne suffisamment de soude caustique solide pour redissoudre l'alumine précipitée. Le précipité obtenu est formé d'hydrates des oxydes du groupe cérique souillés d'hydrate ferrique. On les redissout dans HCl , puis on précipite par AzH^3 ; le précipité est dissous dans AzO^3H ; on chasse l'excès d'acide, et la solution faiblement acide, diluée à 50 cc. et chauffée, est additionnée goutte à goutte d'un grand excès d'une solution concentrée et chaude d'acide oxalique, afin de précipiter les oxalates du groupe cérique.

Séparation de l'acide tantalique et de l'acide niobique. — 10 gr. de la portion insoluble dans HCl sont chauffés dans une capsule de platine au bain-marie avec 200 cc. d'eau et 10 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,845$) ; on ajoute de l'acide fluorhydrique par petites portions jusqu'à ce que tout le minéral paraisse dissous à l'exception du zircon. Cette opération dure de 10 heures à 3 jours. L'excès de SO^4H^2 et d'acide fluorhydrique est chassé, et le résidu est chauffé avec 200 cc. d'eau ; seuls, le zircon et les acides niobique et tantalique restent dissous.

Le zircon est séparé du tantale et du niobium par addition de quelques gouttes des acides sulfurique et fluorhydrique concentrés, puis par filtration sur un entonnoir en platine.

On précipite les acides en chassant l'acide fluorhydrique, diluant et faisant bouillir violemment.

Une petite partie de l'acide niobique reste quelquefois en solution ; après filtration, la solution est traitée par la potasse caustique solide, et le précipité d'hydrate ferrique, mélangé d'un peu d'hydrates des terres rares, est séparé, calciné, fondu avec du bisulfate de potassium, et le produit est épuisé par l'eau froide. En chauffant la solution pendant une demi-heure au bain-marie, l'acide niobique est précipité.

P. T.

Dosage du plomb dans les articles étamés. — M. F. KNOEPFLE (*Zeits. Unter. Nahrungs und Genuss.*, 1909, p. 670, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 797). — La détermination du plomb dans les alliages d'étain est généralement effectuée en dissolvant les métaux dans AzO^3H et séparant le nitrate de plomb de l'acide métastannique insoluble ; mais, si l'alliage est riche en fer, le nitrate ferrique facilite la dissolution d'une certaine quantité d'étain.

La meilleure méthode consiste alors à traiter 0gr.5 à 1 gr. d'alliage par AzO^3H ($D=1,50$ à $1,52$), qu'on ajoute lentement jusqu'à ce qu'on ait employé environ 1 cc. d'acide par décigramme de métal ; on couvre la capsule avec un verre de montre, et l'on ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes ; lorsque la réaction est terminée, on chasse l'excès d' AzO^3H en chauffant au bain-marie jusqu'à ce qu'on obtienne un résidu encore humide ; on ajoute une quantité calculée d'une solution chaude de phosphate disodique, puis 50 cc. d'eau chaude.

L'étain se sépare sous forme de phosphate stannique, et le plomb est ensuite précipité dans le filtratum par SO^4H^2 . Quelquefois, pendant l'évaporation, le fer se sépare sous forme d'oxyde et se redissout difficilement. Dans ce cas, on ajoute quelques gouttes d' AzO^3H pour le redissoudre ; on agit de même si l'évaporation a été poussée trop loin.

P. T.

Détermination du tungstène dans les aciers. —

M. H. BARTONEC (*Österr. Chem. Zeit.*, 1909, p. 114, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 796). — 1,5 à 2 gr. du métal sont dissous dans un mélange de 40 cc. d' HCl et 10 cc. d' AzO^3H ; la solution est concentrée à 10-15 cc., puis diluée avec quatre à cinq fois son volume d'eau, refroidie et filtrée ; dans le résidu, formé d'acide tungstique et de silice, le tungstène est dosé, soit gravimétriquement, soit volumétriquement.

Pour le dosage gravimétrique, le résidu est lavé avec HCl dilué et chaud, jusqu'à élimination complète du fer, puis traité sur le filtre avec une solution chaude de carbonate d'ammonium ; la solution ammoniacale est évaporée, et le résidu est calciné ; on obtient ainsi l'acide tungstique exempt de fer et de silice.

Pour le dosage volumétrique, le résidu est lavé avec HCl dilué chaud, puis à l'eau chaude qu'on a additionnée de 5 p. 100 de nitrate de sodium afin d'empêcher la formation d'une solution colloïdale d'acide tungstique ; on le dissout alors dans une quantité connue (environ 30 cc.) de soude caustique $\text{N}/10$, et le filtre est lavé à l'eau chaude.

L'acide tungstique se dissout rapidement, et la silice reste sur le filtre. L'excès d'alcali est titré avec SO^4H^2 , $\text{N}/10$; si la phénolphtaléine est employée comme indicateur, le point final est atteint avec le rapport $2\text{NaOH} : \text{TuO}^3$, tandis qu'avec le méthylorange le rapport est $2\text{NaOH} : 4\text{TuO}^3$.

P. T.

Application de la méthode Parr à l'analyse des anthracites. — M. W. ZARDA (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, n° 33, p. 1639). — D'après les indications de Lunge et Gross-

mann, on peut brûler complètement dans l'appareil Parr des charbons durs tels que l'anhracite, sans addition de persulfate de potassium, à condition d'opérer sur mélange suffisamment intime et en poudre fine du charbon et du peroxyde de sodium. Constram et Rougeot ont déjà publié des observations contraires; l'auteur a renouvelé les essais sur des anhracites de la Russie méridionale. Ces combustibles ont pour caractéristique une teneur très faible en matières volatiles, une inflammabilité difficile et un pouvoir calorifique élevé; leur composition est :

Cendres . . .	1,86	p. 100
S	1,22	—
C	92,34	—
H	2,97	—
O	0,84	—
Az	0,76	—

L'auteur n'a jamais obtenu la combustion complète de ses prises d'essai dans l'appareil Parr; les parties non brûlées correspondaient à une erreur de 71,3 à 257,6 calories, soit 1,12 à 3,4 p. 100, en moyenne 2,29 p. 100.

Les dosages de soufre sont également faussés, mais les différences sont beaucoup moins sensibles.

E. S.

Carbonate de calcium. — M. HEYER (*Druggist Circular*, 1909, p. 580). — Ce produit peut renfermer de la chaux, qu'on dose de la manière suivante: dans une fiole de 500 cc., on agite 2gr.5 du carbonate à essayer avec 125cc. d'eau; on ajoute 125cc. d'une solution à 2 p. 100 de chlorure d'ammonium; on bouche et on laisse en contact en agitant de temps en temps; on complète alors le volume de 500cc. avec de l'eau distillée; on prélève une portion du liquide limpide après repos, et le titrage à l'acide décinormal donne la quantité de chaux. Le carbonate de calcium ne réagit pas sur le chlorure d'ammonium.

A. D.

Iodure de potassium. — M. L. W. ANDREWS (*Pharmaceutical Journal*, II, p. 474). — La recherche de l'iodate de potassium dans l'iodure en employant HCl et l'amidon est une réaction infidèle. L'iodure exempt d'iodate renfermant des traces de fer ou de cuivre donne, dans ces conditions, la coloration bleue attribuée à tort à l'iodate. On ne doit employer, pour décomposer l'iodate, que l'acide tartrique ou le tartrate acide de potassium.

On ne doit pas tolérer plus de 1/50000 d'iodate dans l'iodure commercial.

A. D.

Dosage du sulfate de cuivre. — M. DALLIMORE (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 271). — La réduction des sels de cuivre par l'acide hypophosphoreux permet un dosage exact, rapide et pratique.

On introduit dans une capsule de porcelaine 3 gr. de sulfate de cuivre finement pulvérisé, qu'on chauffe doucement au bain-marie avec un excès d'acide hypophosphoreux étendu de son volume d'eau.

En quelques minutes, tout le cuivre est réduit; on filtre; on lave soigneusement le précipité à l'eau, à l'alcool et à l'éther; on sèche à l'air sec; on chauffe le cuivre réduit dans un creuset taré pour le transformer en oxyde. A. D.

Détermination de l'acide sulfureux dans les gaz des chambres de plomb. — F. RASCHIG (*Zeits. für angew. Chemie*, 1909, n° 24, p. 1182). — La détermination de SO_2 dans les gaz des fours de grillage se fait très facilement par l'appareil de Pelouze-Reich au moyen d'une solution d'iode, avec l'amidon comme indicateur. La méthode n'est plus applicable aux gaz des chambres, car l'acide iodhydrique formé par l'action de SO_2 sur l'iode est retransformé en iode, pendant les manipulations du dosage, par l'acide nitreux qui y existe toujours.

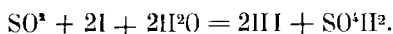
Cet iode régénéré consomme à nouveau de l'acide sulfureux, et l'on aspire ainsi un volume de gaz exagéré pour décolorer la quantité d'iode mise en œuvre; le dosage donne un résultat trop faible. De plus, on est dans l'incertitude quant à la fin du titrage, car la solution décolorée redevient toujours bleue par suite de la présence de l'acide nitreux.

L'auteur est parvenu à éliminer ces causes d'erreur en ajoutant de l'acétate de sodium au mélange, de façon à avoir comme acide libre de l'acide acétique au lieu d'acide minéral; l'acide nitreux forme du nitrite de soude, et l'acide sulfureux forme du sulfite; ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre.

On opère donc de la façon suivante: aux 10 cc. de liqueur d'iode N/10 on ajoute 100 cc. d'eau pure, un peu d'empois d'amidon et 10 cc. d'une solution saturée à froid d'acétate de sodium: on peut alors doser exactement SO_2 dans les gaz à tous les points du système des chambres. Si l'on a soin d'arrêter par un tampon d'ouate les particules de SO_2H_2 entraînés par les gaz, on peut, sur la même prise d'essai, doser les produits nitreux.

Tout l'acide nitreux en solution met en liberté une quantité équivalente d'acide acétique; l'acide hyponitrique se comporte de même en formant du nitrate et du nitrite de soude; le bioxyde d'azote se transforme lui-même, au moment où SO_2 est oxydé, par l'excès d'oxygène qui existe toujours dans les gaz et donne des acides nitreux et nitrique qui se dissolvent avec mise en

liberté correspondante d'acide acétique. Il suffit donc d'ajouter à la solution du flacon absorbeur quelques gouttes de phénolphtaléine et de titrer l'acidité par NaOH N/10. Du volume de liqueur alcaline consommé, il faut retrancher 10 cc. correspondant à l'acide iodhydrique, + 10 cc. correspondant à SO^2H^2 , tous deux formés dans le dosage d'après l'équation :



Le reste de la soude employé correspond aux acide nitrique et nitreux.

Le titrage en présence de la phénolphtaléine n'est pas absolument net, parce que CO^2 de l'air gêne et qu'on ne peut pas le chasser par ébullition. D'autres indicateurs ne conviennent pas mieux en présence de l'acétate de sodium.

Le dosage est plus sensible en queue des chambres qu'en tête, parce qu'alors le volume absorbé est plus grand et que les quantités relatives de SO^2 et de produits nitreux à doser sont plus favorables.

(Rapport au VII^e Congrès international de chimie de Londres de 1909).
E. S.

Détermination des alcalis dans l'eau potable. —

M. E. KOCH (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, n^o 29, p. 1442). — L'auteur s'est proposé de rechercher si la méthode indirecte, qui consiste à calculer les poids respectifs de KCl et de NaCl dans un mélange de chlorures dont on connaît le poids total et la teneur totale en Cl, est suffisamment exacte et permet d'éviter la séparation par un dosage de potassium à l'état de $\text{K}^+\text{P}^-\text{Cl}^0$.

Les chlorures sont d'abord séparés en précipitant dans l'eau SO^2H^2 par BaCl^2 , alcalinisant le filtratum par $\text{Ba}(\text{OH})^2$, complétant la précipitation de CaO, BaO et MgO par addition de carbonate d'ammonium. Le filtratum concentré est traité par l'oxalate d'ammoniaque, afin d'éliminer les traces de chaux et de baryte, et finalement évaporé à siccité après addition d'HCl ; on calcine jusqu'à commencement de fusion, et l'on pèse le mélange des chlorures. La question est de savoir si l'on peut se contenter de faire sur ce mélange un simple dosage de Cl ou si l'on doit effectuer le dosage du potassium, qui est beaucoup plus long.

En fait, les résultats obtenus en dosant Cl sont inexacts ; quand les deux chlorures sont en quantité égale, le chiffre du NaCl est trop faible d'environ 30 p. 100 ; lorsqu'on a $3\text{KCl} + 10\text{NaCl}$, le dosage de NaCl est trop faible de 45 à 20 p. 100. Enfin, lorsqu'on a $10\text{KCl} + 3\text{NaCl}$, le dosage de NaCl est encore trop faible de 5 p. 100 environ.

Il faut donc absolument avoir recours au dosage direct du potassium par le platine pour obtenir des résultats exacts.

E. S.

Détermination de l'acidité de l'eau oxygénée. — M. O. LÜNING (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, n° 31, p. 1549). — L'auteur trouve que l'explication donnée par Endemann (1) sur les variations de titrage de l'eau oxygénée fraîche ou décomposée n'est pas exacte, car les résultats du titrage direct devraient être trop élevés si une partie de la soude de la liqueur était réellement immobilisée à l'état de NaOOH. L'action de H^2O^2 sur NaOH ne doit avoir lieu, en réalité, que dans le cas où l'on trouve une plus grande acidité et, contrairement à ce que prétend Endemann, c'est le titrage direct à froid qui donne le résultat exact.

Les essais de l'auteur confirment cette déduction. En ajoutant, à une eau oxygénée à 3 p. 100 préparée avec le perhydrol de Merck et neutralisée par quelques gouttes de lessive de soude N/10, des quantités mesurées d'HCl ou de SO^2H^2 N/10, on retrouve toujours l'acidité ajoutée aussi bien par titrage indirect que direct à froid avec NaOH N/10 et la phénolphthaléine ; les résultats restaient exacts après un repos prolongé de l'eau acidulée.

Par contre, l'auteur confirme l'observation de Endemann, d'après laquelle, en chauffant H^2O^2 avec une quantité de lessive et titrant après cessation du dégagement d'oxygène, on ne retrouve que la moitié environ de l'alcali mis en œuvre ; il faut chauffer avec un excès d'acide pour remettre l'alcali en état de neutraliser l'acidité. Il admet aussi la formation de NaOOH, relativement stable vis-à-vis des acides à froid, mais instable à chaud.

E. S

Réactions permettant de distinguer la neuraltéine, le pyramidon et l'antipyrine. — M. A. MONFERRINO (*Giorn. Farm. Chim.*, 1909, p. 143, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 152). — Neuraltéine (sel de sodium de sulfométhyl-phénétidine). Si à quelques gouttes d'une solution de neuraltéine, qui a été colorée en violet par addition de chlorure ferrique, on ajoute SO^2H^2 concentré, il se forme une coloration verte, qui devient bleue par addition d'une plus grande quantité de solution.

Une solution à 1 p. 100 est colorée en rouge-jaunâtre par addition de SO^2H^2 et d' AzO^3H concentrés.

Le chlorure stanneux donne un précipité blanc dans la solution aqueuse.

Une solution à 1 p. 100 de neuraltéine est colorée en rouge-jaunâtre par addition de 1 goutte de solution de nitrite de potassium au vingtième et de 1 goutte de SO^2H^2 ou d'acide acétique cristallisable.

Pyramidon (diméthylaminoantipyrine). — Quelques gouttes

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 358.

de la solution colorée en violet par le perchlorure de fer donnent une coloration bleue par SO^4H^2 .

Antipyrine (phényldiméthylpyrazolone). — La solution colorée en rouge par le chlorure ferrique donne avec SO^4H^2 une solution jaune-chrome.

En présence du nitrite de potassium et de l'acide acétique, il n'y a aucune réaction.

Pour l'examen des falsifications de la neuraltéine, on procédera ainsi :

1^o 1 partie de la substance doit être soluble dans 40 parties d'eau ;

2^o La solution colorée en violet par le chlorure ferrique deviendra bleue, puis verte en présence de SO^4H^2 , sans que la couche inférieure à SO^4H^2 soit colorée en jaune ou produise un précipité floconneux (salicylate de sodium) ;

3^o La solution aqueuse donnera un précipité formé d'écaillés chatoyantes par addition de SO^4H^2 , lequel, en ajoutant du nitrite de potassium, se dissoudra en donnant une coloration rouge ;

4^o La solution aqueuse, traitée par l'acide acétique cristallisable, ne donnera aucun précipité même au bout de plusieurs heures.

P. T.

Analyse de l'urine. — M. K. SPIRO (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 721). — Pour le dosage de petites quantités de sucre dans l'urine, B. Schöndorff a employé le procédé suivant : on détermine, d'abord, la quantité de solution de nitrate de mercure nécessaire pour défequer complètement l'urine ; on ajoute alors à l'urine à essayer un peu plus de la quantité trouvée de nitrate de mercure ; on neutralise avec la lessive de soude ($D = 1,3$), de manière que la réaction soit encore faiblement acide ; on sépare le précipité, et on le lave avec une solution de nitrate de mercure ; le filtratum est acidulé par l'acide acétique et débarrassé du mercure par l'hydrogène sulfuré ; ce dernier est chassé ; le filtratum est rendu alcalin par la lessive de soude, puis acidifié fortement avec l'acide acétique et évaporé au bain-marie jusqu'à réduction à un petit volume ; le liquide chaud est versé dans dix fois son volume d'alcool à 96°, et on le laisse en repos dans un endroit frais jusqu'au lendemain ; on filtre ; l'alcool est chassé après addition d'acide acétique ; le résidu est dissous dans l'eau chaude et neutralisé à l'aide de la soude ; dans un volume mesuré de liquide, le sucre est titré par la méthode Fehling-Soxhlet, en mélangeant la solution avec un égal volume de solution à 1 p. 100 de sucre de raisin. La différence entre le sucre trouvé et la quantité ajoutée donne la teneur en sucre de la solution essayée.

Pour le dosage de l'allantoïne dans l'urine, W. Wierzchowski a

employé une méthode qui repose sur l'observation qu'une solution diluée d'acétate de mercure, en présence de beaucoup d'acétate de soude, précipite complètement l'allantoïne sous la forme d'un précipité blanc. L'urine de chien et de lapin est diluée de son volume d'eau; l'urine humaine est employée non diluée, pour le dosage de l'allantoïne; on prend 100 cc. d'urine, qu'on additionne de 10 cc. de SO^2H^2 à 8 p. 100; on précipite par une quantité exactement suffisante de solution à 10 p. 100 d'acide phosphotungstique (déterminée par un essai préliminaire); on amène à un volume connu dans un ballon jaugé de dimensions convenables; après un repos d'au moins une heure, on filtre dans une capsule sur un filtre à plis, et le liquide, coloré tout au plus en brun foncé, est additionné de carbonate de plomb jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé et que la liqueur ne soit plus que faiblement ou pas du tout acide; on essore le sel de plomb insoluble, et l'on prend un volume aussi grand que possible du liquide filtré, parfois encore faiblement bleu, qu'on précipite par l'acétate de plomb dans un ballon jaugé, en évitant un excès; on complète le volume du liquide avec de l'eau; le filtratum est traité par H^2S ; en présence du chlore, on prend une partie aliquote de ce filtratum acidulé par l'acide acétique; on le précipite dans un ballon jaugé par l'acétate d'argent, et l'on amène avec de l'eau à un volume connu; le filtratum du chlorure d'argent est traité comme celui du sulfure de plomb par H^2S . Dans le dernier filtratum, neutralisé par la soude exempte de chlore, on fait sur deux parties aliquotes la précipitation de l'allantoïne avec l'acétate de mercure et l'acétate de soude.

Pour le dosage du soufre dans l'urine, H. Schulz emploie pour l'oxydation AzO^3H fumant et rouge. Abderhalden et Funck emploient le peroxyde de sodium. 10 cc. d'urine, additionnés d'un peu de soude et de 0gr.4 de sucre de lait pur, sont évaporés à siccité au bain-marie dans un creuset en nickel. Le résidu est mélangé avec 6gr.4 de peroxyde de sodium, au moyen d'une spatule en platine; le creuset est plongé, jusqu'au trois quarts de sa hauteur, dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau froide; son contenu est enflammé au moyen d'une pointe en fer chauffée au rouge et introduite par un trou percé dans le couvercle du creuset. Après refroidissement, le creuset est renversé dans la capsule de porcelaine, qui est rapidement couverte avec un verre de montre; on transvase dans un béccher le contenu de la capsule et du creuset; le liquide est ensuite acidulé par HCl , et l'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de baryte.

N. B.

Essence de bergamote. — M. J. C. UMMEY (*Chemist and Druggist*, 1909, 11, p. 411). — L'analyse de deux échantillons

d'essence de bergamote d'une pureté certaine a donné les constantes ci-après :

Densité à 15° = 0.883 — 0.884.

Déviatiou ($l = 100 \text{ m/m}$) = 17° — 17°.

Ethers = 40.6 — 41.5.

Non volatil = 5.2 — 5.2.

De ces chiffres il résulte que les essences de la dernière récolte ont un pouvoir rotatoire un peu plus fort que celles des années précédentes, mais cependant on doit rejeter tout produit ayant une déviation supérieure à + 20° et considérer comme suspects ceux dont la déviation dépasse + 18°. D'autre part, un résidu à l'évaporation inférieur à 5 p. 100, après deux heures de baign-marie, indique l'addition de substances volatiles sans résidu. Les falsifications consistent dans l'addition de citrate d'éthyle, de benzoate d'éthyle, de benzoate de benzyle et d'acétate de terpinéol.

A. D.

Aconit du Japon. — M. K. MAKOSHI (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 205). — La jésaconitine de l'*Aconitum Fischeri* n'a pas été obtenue à l'état cristallin, mais son dérivé acétylé est bien cristallisé. Par hydrolyse, la jésaconitine donne de l'acide benzoïque, de l'acide anisique et de l'aconine. C'est la présence de l'acide anisique qui permet de différencier la jésaconitine. L'aconine est identique à celle obtenue de l'aconitine de l'*A. napellus*.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse chimique quantitative, par A. BIAIS, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Limoges, 2^e édition. 1 vol. de 676 pages. (J.-B. Baillière et Fils, éditeurs, 19, rue Haute-feuille, Paris). Prix : 15 fr. — M. Biais s'est attaché à indiquer les méthodes récentes d'analyse volumétrique, ainsi que les moyens pratiques d'arriver à des dosages exacts avec un outillage restreint; il s'est efforcé surtout de les tenir au courant des nouveautés scientifiques, tels que les *rappports urologiques*, qui devraient figurer, depuis les travaux de Bouchard, sur toutes les feuilles d'analyse des urines; la recherche et le dosage de l'*acide sulfureux* dans les vins; la recherche et le dosage des *nitrites* et *nitrates* dans les *eaux potables*, qui suffisent à indiquer la valeur de l'eau; les analyses d'*engrais chimiques*, qui sont devenus, ces dernières années, d'un usage courant et dont les dosages sont si importants.

Ce Précis est divisé en trois parties: dans la première, l'auteur a indiqué les méthodes générales, pondérales, électrolytiques, volumétriques, en insistant surtout sur ces dernières, d'un usage si facile et si précis qu'elles permettent à tout chimiste d'obtenir des dosages exacts; dans la deuxième, se trouve le moyen de doser les corps simples, métalloïdes et métaux, et leurs composés; la troisième partie comprend l'analyse des urines, des laits, des vins, des vinaigres, des cidres, des bières, des terres arables et des engrais chimiques.

La deuxième édition est augmentée et mise au courant des derniers progrès de l'analyse chimique. Elle coïncide avec l'essor considérable que la loi sur la répression des fraudes donne à l'analyse chimique par le fonctionnement de l'expertise contradictoire.

Les méthodes officielles d'analyse sont indiquées à côté de méthodes quelquefois plus simples, quoique aussi précises, et qui permettent de contrôler les résultats obtenus.

Sous les rubriques : *hygiène alimentaire et législation*, M. Biais a indiqué, pour chaque denrée, soit les conclusions du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, soit les textes des lois et décrets qui permettent à l'expert de répondre aux questions des juges relativement à la valeur alimentaire et aux dangers ou inconvénients de telle ou telle falsification.

Analyses agricoles (*terres, engrais, fourrages, produits des industries agricoles*), par R. GUILLAN, directeur du laboratoire de la Société des agriculteurs de France. 1 vol. de 443 pages. (J.-Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille à Paris) Prix : 5 fr. — Ce volume fait partie de l'*Encyclopédie agricole* publiée sous la direction de M. Wéry. Son auteur a acquis, dans les questions qu'il traite, une compétence toute particulière, aussi a-t-il pu résumer dans un volume de format restreint toutes les connaissances indispensables aux chimistes qui s'occupent d'analyses agricoles.

Dans la première partie (agriculture générale), il traite de l'analyse des terres, des roches, des amendements, des engrais, des produits anticryptogamiques et insecticides, des végétaux et des eaux.

Dans la seconde partie, il passe en revue les principales industries agricoles en donnant pour chacune d'elles les essais chimiques utiles.

Les industries qui sont ainsi examinées sont les suivantes : amidonnerie, féculerie, glucoserie, sucrerie, distillerie, brasserie, fabrication des superphosphates, produits divers des petites industries agricoles.

Enfin, le volume se termine par des tables pour le calcul des analyses.

Expériences comparatives du pétrissage mécanique et du pétrissage à bras. — 1 brochure de 150 pages (Syndicat de la boulangerie de Paris, 7, quai d'Anjou, Paris). — Cette brochure, pour laquelle M. Lindet a écrit une préface très agréable à lire, renferme le rapport présenté par notre collègue Arpin sur les expériences faites par le Syndicat de la boulangerie de Paris. dont il est le conseil, dans le but de comparer les deux modes de pétrissage du pain. Inutile de dire de quel côté vont les préférences de l'auteur. Si le pétrissage mécanique n'a pas encore remplacé le pétrissage à bras, cela tient à des questions d'ordre économique, et aussi, il faut bien le dire, à l'attitude du public, qui n'est pas assez éclairé pour reconnaître les avantages hygiéniques du pétrissage mécanique.

Le Syndicat de la boulangerie a mis au point la question technique ; il appartient maintenant aux publicistes de faire l'éducation du consommateur.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours de la Société Industrielle d'Amiens. —

La Société industrielle d'Amiens donne chaque année des médailles aux auteurs qui traitent d'une manière satisfaisante les questions qu'elle met au concours. Nous extrayons du programme du concours de l'année 1909-1910 les questions suivantes, rentrant plus spécialement dans la compétence des chimistes :

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

2^o Découverte d'un nouveau procédé d'éclairage particulier et industriel présentant un progrès notable sur les procédés connus (*médaille d'or*).

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

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

5^o Lampe électrique à incandescence réalisant des progrès sensibles et pouvant être fabriquée pour toutes les tensions jusqu'à 250 volts (*médaille d'or*).

6^o Travaux marquant un nouveau progrès dans l'emploi des engrais industriels en agriculture ou en horticulture (*médaille d'or*);

7^o Perfectionnement apporté au séchage des cossettes de sucrerie et distillerie destinées à l'alimentation des bestiaux (*médaille d'or*).

8^o Perfectionnement apporté dans les différents emplois du sucre dans l'alimentation des bestiaux (*médaille d'or*).

9^o Trouver le moyen de faire des tuyaux de conduite, des robinets de grès et autres ustensiles de laboratoire pouvant rivaliser avec les produits similaires des pays étrangers (*médaille d'or*).

10^o Amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie. Traitement à l'eau oxygénée ou par l'électricité (*médaille d'or*).

11^o Blanchiment des fibres végétales en fil ou en tissus, avec étude théorique et examen des diverses méthodes industrielles (*médaille d'or*).

12^o Procédé simple faisant disparaître les taches d'huile minérale dans le blanchiment des tissus de coton et constituant une amélioration sur les procédés employés actuellement (*médaille d'or*).

13^o Procédés d'analyse pratique des substances alimentaires (*médaille d'argent*).

14^o Moyen d'augmenter la solidité des matières colorantes artificielles dans la teinture des tissus produits par les industries locales (*médaille d'or*).

15^o Procédé pour teindre ou apprêter réalisant une amélioration sérieuse des procédés actuels (*médaille d'or*).

16^o Procédés élémentaires pour l'analyse des produits utilisés en teinture et en impression (*médaille d'or*).

17^o Amélioration, au point de vue hygiénique, des eaux destinées à l'alimentation (*médaille d'or*).

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

19^o Emploi des eaux de condensation en teinture. Suppression totale des graisses (*médaille d'or*).

20^o Utilisation de la levure de bière (*médaille d'or*).

Distinction honorifique. — A l'occasion du 1^{er} janvier, M. Masson, pharmacien à Epernay, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Officier d'Académie* ; nous lui adressons nos bien sincères félicitations.

Conservatoire des arts et métiers. — Un emploi de chef de section (chimie) au Laboratoire d'essais du Conservatoire national des arts et métiers va devenir vacant.

Les candidats à ces fonctions sont invités à faire parvenir, avant le 17 janvier 1910, leur demande, accompagnée du relevé de leurs titres, au ministre du Commerce, 401, rue de Grenelle (Direction de l'enseignement technique, 2^e bureau).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

OCCASION A vendre une série de poids complète (100 gr.) pour balance de précision, en état de neuf, avec gros poids platinumés et les divisions en platine. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

DOCTEUR ès sciences physiques et chimiques, assistant à l'Université de Liège, travaillant surtout la chimie organique, connaissant quatre langues, désire place dans l'industrie ou autre. Excellentes références du professeur. Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales B. D.

CHIMISTE est demandé pour faire des analyses régulières dans usine de Haute-Garonne. Appointements offerts 140 fr. début. Envoyer références à M. Renaud, 8, rue Nouvelle, Paris 9^e.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche de très petites quantités de bore dans l'organisme et dans les mélanges complexes,

PAR MM. GABRIEL BERTRAND ET H. AGULHON.

La caractérisation de très petites quantités de bore dans l'organisme des animaux ou des plantes et, d'une manière générale, dans les milieux complexes (aliments, sol, etc.) présente souvent de grandes difficultés. En vue de certaines études biologiques, nous avons examiné avec soin les différentes méthodes de recherche du bore qui ont été proposées ; nous avons retenu et perfectionné dans le détail celles qui nous ont paru les meilleures, et nous sommes arrivés ainsi, par une combinaison appropriée, à une technique générale extrêmement sensible et précise que nous allons exposer.

Dans cette méthode, le bore, préalablement débarrassé des matières organiques et amené à l'état de borate, est d'abord séparé de la masse des substances salines dans lesquelles il se trouve ; il est ensuite identifié par deux procédés qui se contrôlent.

Afin de débarrasser le bore des matières organiques et l'amener à l'état de borate, une simple calcination au four à moufle, effectuée après dessiccation à une température ne dépassant pas le rouge sombre, suffit dans presque tous les cas. Les cendres des matières animales ou végétales sont, en effet, presque toujours suffisamment alcalines pour qu'il n'y ait pas à craindre de pertes d'acide borique, si l'on calcine comme nous le disons. Dans le cas exceptionnel (avoine, par exemple) où la cendre renfermerait un excès d'acide fixe, il faudrait, avant la calcination, imbiber la matière organique avec une solution de soude caustique exempte de bore. Il n'est pas indispensable d'obtenir des cendres absolument privées de charbon.

Lorsque la calcination est suffisamment avancée, il faut, dans la plupart des cas, séparer du charbon et des autres matières minérales le bore que les cendres renferment sous forme de borate, sinon, lorsqu'il n'y en a que des traces, il serait tout à fait impossible de le caractériser avec certitude. On arrive à ce résultat par la méthode connue de distillation à l'état de borate de méthyle (1).

(1) Utilisée d'abord par Gooch (*Chemical News*, t. LV, 1887, p. 7), et par Rosenblatt (*Zeits. analyt. Chemie*, t. XXVI, 1887, p. 18).

Les cendres sont introduites dans un petit ballon de 125 cc. ; on y ajoute un léger excès d'acide sulfurique concentré (par exemple 1 cc. pour 0 gr.5 de cendres végétales) et de l'alcool méthylique pur (10 cc. pour la quantité de cendres ci-dessus). Si les cendres adhèrent à la capsule de platine, comme il arrive généralement lorsqu'elles proviennent du traitement d'un liquide, on verse d'abord l'acide sulfurique dans la capsule, puis, après trituration avec un petit agitateur, on fait passer la bouillie dans le ballon ; l'alcool méthylique est alors utilisé pour laver la capsule.

On chauffe au bain-marie et l'on recueille l'alcool méthylique mélangé de borate de méthyle dans une capsule de platine renfermant 2 à 4 gouttes d'une solution de soude normale exempte de bore ; lorsque la distillation est terminée, on ajoute encore dans le ballon un peu d'alcool méthylique pur (5 cc. si l'on a opéré sur les proportions de cendres indiquées plus haut), et l'on distille à nouveau. Dans ces conditions la totalité du bore est entraînée à l'état d'éther méthylique.

On s'assure, par un essai au papier de tournesol, que le contenu de la capsule de platine est nettement alcalin, et, après addition, s'il est nécessaire, de 1 à 2 nouvelles gouttes de soude, on évapore à siccité au bain-marie ; pendant cette évaporation, l'éther méthylique est complètement saponifié, de sorte que tout le bore reste à l'état de borate de sodium avec un très petit excès de soude plus ou moins carbonatée. C'est dans ce résidu qu'on caractérise l'acide borique comme on le verra plus loin.

Les réactifs utilisés dans cette recherche doivent être absolument exempts d'acide borique ; aussi, ne peut-on pas se servir des produits commerciaux. L'alcool méthylique et aussi l'alcool éthylique renferment ordinairement des traces d'acide borique susceptibles de donner tout au moins la réaction du curcuma dans les conditions très précises où nous opérons. Il est assez difficile de les en débarrasser. Nous y sommes parvenus, après divers tâtonnements, en maintenant pendant une heure à l'ébullition l'alcool méthylique (à 98°5 de la maison Poulenc) sur de petits morceaux de sodium ; on distille ensuite l'alcool à la colonne.

L'acide sulfurique contient également parfois des traces d'acide borique ; on le purifie en l'évaporant aux deux tiers de son volume primitif.

La soude, et peut-être plutôt encore la potasse, renferment des quantités appréciables d'acide borique. Déjà en 1896, M. Georges faisait remarquer (1) que la soude et la potasse du commerce,

(1) *Journ. de pharmacie et de chimie*, série 6, t. III, p. 346.

même purifiées, renferment des traces de ce composé. Nous préparons la solution de soude en traitant le sodium métallique par l'eau distillée. Les expériences de contrôle effectuées avec l'ensemble de tous ces réactifs ne doivent pas donner la plus faible trace de réaction de l'acide borique.

Pour déceler l'acide borique dans le produit de saponification du borate de méthyle, nous utilisons deux procédés différents : le premier est basé sur la réaction du curcuma, l'autre sur la production de fluorure de bore et l'examen à la flamme accompagné du spectroscope.

Essai au curcuma. — Cette réaction, attribuée à Rose, mais découverte en réalité par Desfosses en 1821 (1), s'effectue d'habitude en trempant une bande de papier-bavard préalablement imprégnée de teinture de curcuma dans la solution où l'on recherche l'acide borique, cette dernière ayant été préalablement additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. La bande de papier est ensuite retirée et desséchée à l'étuve à 100°. Elle prend, en présence de l'acide borique, une coloration rouge vif virant au bleu par les alcalis.

L'emploi du papier de curcuma pour la recherche de l'acide borique a donné lieu à d'assez nombreuses publications (2). Nous l'avons nous-même étudiée avec soin, et nous lui avons donné, en même temps qu'une grande certitude, une très grande sensibilité. Tandis que la méthode classique ne permet guère de déceler plus de 0gr.25 d'acide borique par litre, soit, en opérant sur le volume de 1 cc., 0milligr.25, nous sommes parvenus à obtenir encore très nettement la coloration rouge du curcuma virant au bleu par l'ammoniaque avec trois millièmes de milligramme d'acide borique dans un c. cube, quantité correspondant à un demi-millième de milligramme de bore.

Pour arriver à cette sensibilité, nous avons, tout d'abord, renoncé à la dessiccation à l'étuve. Desfosses, d'ailleurs, dans son

(1) Pour l'historique détaillé, voir la thèse de H. Agulhon, Paris, 1910.

(2) DESFOSSES, *Ann. de chim. et phys.*, t. XVI, 1821, p. 72.

H. ROSE, *Pogg. Ann.*, t. CII, 1857, p. 545.

H. ROSE, *Traité complet de chimie analytique*, p. 653, Masson, édit., Paris, 1859.

SCHLUMBERGER, *Bull. Soc. chim.*, t. V, 1866, p. 194.

DAUBE, *Berichte chem. Ges.*, t. III, 1870, p. 609.

CASSAL et GERRANS, *British food Journ.*, 1902, p. 210.

MEZGER, *Zeitsch. f. Unters. der Nahrungs und Genuss*, 1905, p. 243.

GOSHE, *Id.*, 1905, p. 242.

FANDLER, WOLFRAM, JORGENSEN, *Id.*, 1906, p. 137 et 155.

VELARDI, *Gazzetta chim. Italiana*, 1906, p. 230.

CARRIB et ARNAUD, *The analyst*, t. XXXI, 1906, p. 447.

mémoire, ne parle nullement de ce mode de dessiccation. Goshe s'en est aussi récemment abstenu. Etant donnée la facilité d'entraînement de l'acide borique par la vapeur d'eau lorsqu'on concentre à 100° ses solutions aqueuses, il était à prévoir, et nos expériences comparatives l'ont confirmé, que la dessiccation à l'étuve est un obstacle à la sensibilité de la méthode. Nous laissons la réaction s'accomplir à la température ordinaire.

D'autre part, nous augmentons la sensibilité en concentrant l'acide borique sur le papier de curcuma par un petit artifice consistant à immerger la bandelette de papier dans le liquide en s'arrangeant de manière qu'une partie de cette bandelette reste au dehors, dans l'atmosphère; le liquide qui imprègne toute la bandelette par capillarité vient s'évaporer peu à peu à l'extrémité de la partie aérienne de la bandelette, sur laquelle l'acide borique se concentre. C'est donc à l'extrémité de la bandelette, choisie d'ailleurs très étroite, que se produit la réaction colorée.

Pour obtenir du papier de curcuma très sensible, on prépare d'abord une teinture en faisant macérer à froid pendant 24 heures de la poudre de racine de curcuma dans 10 fois son poids d'alcool à 60°; on imprègne de cette teinture filtrée des bandes de papier Berzélius, qu'on débarrasse de l'excès de teinture par un passage rapide dans l'alcool à 95°; on sèche ensuite ces bandes à l'air libre. On a ainsi un papier de teinte jaune très clair (1), qu'on découpe en bandelettes de trois millimètres de largeur sur 35 millimètres de longueur et qu'on conserve dans l'obscurité.

Voici comment on effectue la recherche: on neutralise par HCl le résidu alcalin provenant de la saponification de l'éther méthylborique ou seulement une partie de ce résidu; on ajoute en plus une goutte de solution d'HCl pur préalablement étendu de son volume d'eau (2), et l'on transvase le liquide dans une petite capsule de porcelaine à fond plat de 3 centim. de diamètre extérieur. Le volume de ce liquide, y compris les eaux de lavage, ne doit pas dépasser 1 cc.; on place alors sur la paroi de la capsule une petite bandelette de papier de curcuma, en s'arrangeant de manière qu'une portion d'environ 1/2 centim. dépasse par le bec; on recouvre la capsule d'un petit verre de montre, et l'on abandonne le tout à l'air. Après un temps variant de quelques minutes à plusieurs heures, suivant la proportion d'acide borique, l'extrémité du papier devient rouge-orangé; on enlève alors la

(1) Voisine de la couleur orangé-jaune n° 181 ou 186 du Code des couleurs de Klincksieck et Valette, Klincksieck, éditeur, Paris, 1908.

(2) L'acide chlorhydrique pur du commerce est généralement exempt d'acide borique et peut être employé directement.

bandelette ; on la trempe dans une solution ammoniacale au dixième ; la partie colorée en rouge passe au bleu-violacé (1). Avec une quantité d'acide borique inférieure à la limite que nous avons indiquée, la teinte rouge ne vire plus nettement au bleu au contact de l'ammoniaque. Enfin, lorsqu'il n'y a aucune trace d'acide borique, l'extrémité de la bandelette prend seulement une légère teinte brune, due à l'action d'HCl, teinte qui ne peut pas être confondue avec la coloration rouge-orangé très vive que donne l'acide borique. Au contact de l'ammoniaque, cette teinte disparaît dans la coloration rouge-brun générale du papier de curcuma.

Nous avons dit plus haut qu'il est possible de déceler très nettement 1/2.000 de milligr. de bore. Avec cette quantité, si l'on attend 24 heures, l'extrémité du papier de curcuma prend encore une très belle coloration rouge, qui vire nettement au bleu par l'ammoniaque. La coloration rouge-orangé est encore nette avec 1/5.000 de milligr., mais le virage au bleu par l'ammoniaque devient incertain ; elle reste visible, surtout par comparaison avec un témoin sans bore, lorsqu'il n'y a plus que 1/20.000 et même 1/50.000 de milligr. de bore. Avec 1/100.000 de milligr., il n'y a plus aucune coloration appréciable, même par comparaison. Une telle sensibilité n'est atteinte qu'en l'absence de substances étrangères et dans les conditions précises que nous venons d'indiquer ; elle est modifiée dans deux sens différents par la nature et la proportion de l'acide ajouté et, d'autre part, plus ou moins atténuée par la présence de différents sels.

Avec des proportions d'HCl inférieures à celle que nous indiquons, la sensibilité décroît peu à peu ; avec des proportions plus considérables, elle n'est plus augmentée de façon appréciable et, pour des doses très fortes, la matière colorante se trouve attaquée par l'acide minéral ; il n'y a donc pas avantage, tout au moins dans les solutions à peu près pures d'acide borique, à employer un trop grand excès d'HCl. Toutefois, il en est autrement en présence de grandes quantités de chlorures alcalins.

HCl n'est pas le seul acide qu'on puisse employer, mais c'est le plus recommandable. Rose avait indiqué HCl, SO^2H^2 et AzO^3H comme acides minéraux forts, susceptibles de provoquer la réaction de l'acide borique sur le curcuma. L'acide borique seul ne nous a donné, après 24 heures, même à la dose de 1/100 de mil-

(1) Lorsqu'il n'y a que des traces d'acide borique, on peut attendre pendant 24 heures avant de faire intervenir l'action de l'ammoniaque sur la bandelette de papier de curcuma. La réaction **gagne** ainsi en intensité.

ligr. dans 1 cc. d'eau, aucune coloration du papier de curcuma. Nous venons de voir quelle est, en présence d'HCl, la sensibilité de la réaction ; SO_4H^2 à 50 p. 100, à la dose d'une goutte par c. cube, donne des résultats du même ordre, mais nous avons remarqué que cet acide présente l'inconvénient de donner seul, au bout de 24 heures, une légère teinte rouge à l'extrémité de la bandelette ; cette teinte ne vire pas au bleu par l'ammoniaque et ne peut être confondue avec celle d'un témoin boriqué ; cependant, la similitude de la teinte rouge nous a fait rejeter l'emploi de SO_4H^2 . En ce qui concerne AzO^3H , il ne peut être appliqué pour la recherche de très petites quantités d'acide borique ; à raison d'une goutte par c. cube, il décolore le papier de curcuma et empêche la réaction de l'acide borique ajouté, même à la dose de 1/1.000 de milligr. Les acides acétique et oxalique agissent à peu près comme l'acide nitrique et ne peuvent être utilisés.

Nous avons dit que les sels atténuent dans une certaine mesure la sensibilité de la réaction colorée. Nous avons recherché leur influence en essayant de déceler de petites quantités d'acide borique dissoutes dans des solutions normales (une molécule-gramme par litre) de certains sels. Les fluorures et les iodures alcalins arrêtent totalement la réaction. A la dose extrêmement faible à laquelle ils peuvent exister dans les cendres des matières d'origine animale ou végétale, ils n'ont pas heureusement cet inconvénient ; ainsi, avec les cendres de *fucus*, relativement riches en iode et employées directement, nous avons seulement observé que la coloration du papier de curcuma était un peu affaiblie ; cette coloration virait très nettement au bleu par l'ammoniaque. Après la distillation des mêmes cendres avec l'alcool méthylique et SO_4H^2 , il n'y avait plus aucune perturbation.

Les sulfates et les chlorures atténuent un peu la sensibilité de la réaction colorée. Comme, dans notre manière d'opérer, le bore se trouve toujours à la fin de l'opération en présence de chlorures alcalins, nous avons examiné d'une manière spéciale l'effet des chlorures de potassium et de sodium. En présence du chlorure de potassium normal, on n'obtient plus la coloration rouge-orangé virant au bleu par l'ammoniaque qu'avec la proportion de 1/50 de milligr. de bore. Un excès d'HCl contrebalance partiellement l'effet du chlorure alcalin ; en mettant cinq fois plus d'HCl que la quantité habituelle, la réaction peut devenir visible avec 1/400 de milligr. de bore. Le chlorure de sodium gêne moins la réaction que celui de potassium : en présence d'une solution normale de ce chlorure, la réaction est encore nette avec une goutte d'HCl pour 1/350 de milligr. de bore et avec 5 gouttes pour 1/1000 de

milligr. C'est cette moindre action du sel de sodium qui nous a fait préférer la soude à la potasse pour saponifier le borate de méthyle. Il est d'ailleurs à remarquer que, dans une recherche, la concentration finale du liquide en chlorure de sodium est très inférieure à celle d'une solution normale.

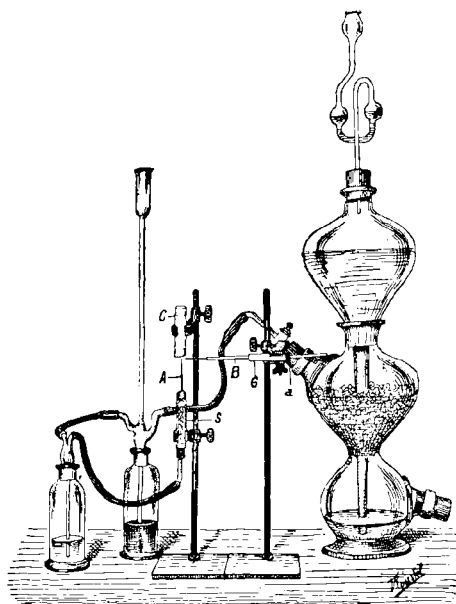
Essai à la flamme. — Dans cet essai, on utilise la propriété bien connue que possède le fluorure de bore de colorer en vert la flamme de l'hydrogène, avec production d'un spectre caractéristique et facilement reconnaissable (1). Pour l'effectuer, on verse, sur le résidu de la saponification de l'éther borique, ou seulement sur une partie de ce résidu, 1 ou 2 gouttes de SO_4H^2 pur et un peu de fluorure de calcium en poudre. Le fluorure de calcium doit être pulvérisé très finement au mortier d'agate, pour ne pas donner lieu, dans la suite, à des projections sous l'influence de la chaleur. On triture le mélange de façon à former une pâte bien homogène et pas trop fluide ; en prélevant alors, avec l'extrémité aplatie d'un fil de platine de moyenne grosseur, une petite portion de cette pâte et en l'approchant très près d'une flamme d'hydrogène, on obtient, dans la partie extérieure de celle-ci, une coloration verte, caractérisée au spectroscope par trois bandes vertes assez larges et à peu près équidistantes.

Dans nos premiers essais, nous nous servions de la flamme produite à l'aide d'un petit brûleur à gaz de Mecker. Avec 0 milligr. 022 d'acide borique, c'est-à-dire 0 milligr. 004 de bore porté directement sur la spatule avec SO_4H^2 et le fluorure de calcium, nous obtenions encore la flamme verte caractéristique ; mais nous étions à la limite de la sensibilité : la coloration verte était très fugace et trop faible pour permettre l'examen spectroscopique. Des résultats plus satisfaisants ont été obtenus en nous servant d'un petit appareil qu'on peut aisément fabriquer soi-même et que représente la figure ci-contre.

Dans cet appareil, l'hydrogène, sortant d'un générateur continu, est lavé dans une solution de permanganate de potassium, puis desséché par passage à travers SO_4H^2 ; il traverse ensuite le corps d'une seringue de Pravaz S, rempli d'ouate destinée à retenir les vésicules liquides qui auraient pu être entraînées ; il sort ensuite par une aiguille de Roux A en platine iridié, dont la pointe a été coupée transversalement. Les fuites d'hydrogène à travers les joints de ce petit brûleur sont empêchées par un lutage à la paraffine. On allume l'hydrogène au sortir de l'aiguille, et l'on

(1) Voir l'histoire et la critique des méthodes de recherche à la flamme dans la thèse de M. Agulhon déjà citée.

règle la flamme de façon qu'elle ait la hauteur maxima d'un centimètre. C'est sur le côté, à l'extérieur et vers la base de cette petite flamme, qu'on approche l'extrémité spatulée du fil de platine (1). Il faut approcher le mélange avec précaution et surtout éviter de pénétrer trop avant dans la partie chaude, de manière à ne colorer la flamme que par la vapeur du fluorure. Si le mélange venait à pénétrer dans la flamme, il s'ajouterait une coloration jaune due au sodium et au calcium, qui pourrait masquer totalement celle qu'on cherche à produire. Il faut encore s'abstenir de chauffer trop rapidement le mélange, afin d'éviter les projections.



Pour faciliter la manœuvre du fil de platine, celui-ci est porté par un agitateur B pouvant glisser dans un morceau de tube en verre G, maintenu horizontalement par une pince et servant de guide. Un petit arrêt en caoutchouc, représenté sur la figure en a, limite la course de l'agitateur.

La sensibilité de l'appareil est augmentée en canalisant les vapeurs de fluorure de bore autour de la flamme d'hydrogène à l'aide d'une petite cheminée de verre. Cette cheminée C, d'une longueur de 7 centim. et d'un diamètre de 18 millim., est placée de manière que sa partie inférieure arrive à 1 ou 2 millim. au-dessus de l'extrémité de l'aiguille. Sans l'emploi de cette cheminée, une partie des vapeurs diffuserait dans l'atmosphère et serait perdue pour la réaction.

Un petit spectroscope à vision directe, non représenté sur la figure, est maintenu à l'aide d'un support en avant de la cheminée à la hauteur de la flamme d'hydrogène.

(1) Sur le côté et non en avant, afin que la partie colorée de la flamme soit vue de profil, c'est-à-dire sous sa plus grande épaisseur.

A l'aide de cet appareil, et en observant les précautions décrites, la sensibilité atteint le demi-millième de milligr. de bore, quantité absolue présente sur le fil de platine (1). Cette quantité permet la vision nette, quoique rapide, du spectre. La coloration verte de la flamme est encore nette avec un quart de millième de milligr., mais elle est alors trop fugace pour permettre la vérification spectroscopique. Ajoutons que, pour percevoir la coloration de la flamme avec d'aussi faibles quantités de bore, il est nécessaire de travailler en chambre noire ; avec le dispositif indiqué pour supporter le fil de platine, l'opération ne présente aucune difficulté : on place d'abord l'œil au spectroscope, puis on approche le mélange de la flamme ; grâce à l'arrêt *a*, il n'y a pas à craindre de pénétrer trop loin.

Nous ferons remarquer qu'avec certaines cendres, comme celles du vin, dont la richesse en acide borique est relativement grande, il n'est pas nécessaire de passer par la distillation méthylique. On peut essayer directement les cendres au curcuma ou à la flamme. Ainsi, en évaporant l'une après l'autre, puis calcinant directement sur le fil de platine 2 ou 3 gouttes de vin, on peut obtenir assez de fluorure de bore pour colorer la flamme de notre petit appareil.

En résumé, il est possible, grâce à la technique perfectionnée que nous venons de décrire, de caractériser d'une façon très exacte les plus petites traces de bore qui peuvent exister dans les mélanges complexes, et plus particulièrement dans les produits d'origine animale ou végétale. Un millième de milligr. de bore à l'état d'acide borique peut largement suffire pour donner à la fois la réaction complète du curcuma et la coloration verte de la flamme, accompagnée de l'examen spectroscopique.

Examen des essences de térébenthine,

PAR MM. PAUL NICOLARDOT ET LOUIS CLÉMENT.

Les essences de térébenthine peuvent être mal préparées, vieilles ou fraudées. Les premières renferment les produits de tête et de queue obtenus dans la distillation des gemmes (essence vive, huile de résine), parfois même de la colophane ; leur aci-

(2) Pour apprécier ces limites, on a évaporé directement à siccité, à l'extrémité du fil de platine, une goutte de poids connu de différentes solutions titrées d'acide borique, puis on a ajouté un peu d'un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique préparé d'avance.

dité est considérable (1) et caractéristique ; elles laissent en outre un résidu abondant.

Il en est de même, mais à un moindre degré, des essences vieilles. A notre avis, lorsque la teneur en huile de résine ou en produits résineux n'est pas trop élevée (inférieure à 10 p. 100 par exemple), les essences sont, au point de vue de leur emploi pour la fabrication des vernis, supérieures aux essences rectifiées, notamment au pinène pur.

De l'acidité de certaines essences et de l'importance de leur résidu, il ne faudrait pas toujours conclure à leur adultération, car, sous l'action de l'oxygène sec ou humide, et surtout de la lumière, les essences les plus pures s'altèrent et deviennent acides. La chaleur les transforme également, d'où il résulte qu'il convient d'éviter, dans un traitement analytique, de soumettre les essences à une ébullition prolongée. L'échantillon destiné à l'analyse doit être expédié dans un récipient sec, opaque et bien bouché.

Les essences fraudées sont additionnées de dérivés du pétrole (essences, huiles légères, white spirits), qui sont des corps neutres ; elles sont par suite peu acides. Pour examiner les essences, on distille à la pression ordinaire une certaine quantité de l'échantillon, et on le partage en cinq fractions, dans lesquelles s'accumulent en proportions différentes les essences légères ou les huiles lourdes ; ces fractions sont examinées au polarimètre et au réfractomètre, comparativement avec l'échantillon primitif. La mesure des pouvoirs rotatoires et celle de l'indice de réfraction permettent de reconnaître la pureté des essences.

La méthode ordinairement suivie modifie profondément les essences, surtout celles qui contiennent des produits résineux : leur pouvoir rotatoire augmente, même à l'abri de la lumière. Le résidu obtenu par évaporation à poids constant devient de plus en plus fort lorsque l'ébullition a lieu à la lumière ; le pouvoir rotatoire de l'essence s'élève. Le chimiste altère l'échantillon au détriment du fournisseur.

En fractionnant, au contraire, les essences sous pression réduite, il est possible d'opérer rapidement et à basse température, sans altérer l'essence. Sous une pression de 18 centim. de mercure, les essences distillent, en effet, au voisinage de 50°, et tous les produits peuvent être condensés sans perte. En élevant ensuite la température jusqu'à 59°, on détermine la teneur du

(1) La quantité de potasse nécessaire pour saturer les essences pures et bien préparées ne doit pas dépasser un gramme par litre.

	POUVOIR ROTATOIRE (tube de 0 m.20). — R VIE D.						RÉSIDU PAR LITRE en grammes	
	Pression ordinaire			Pression de 18 cc. de mercure			Pression ordinaire	Pression réduite
	—67°49'	—67°49'	—67°00'	—67°49'	—67°49'	—67°49'		
Pinène (1).	—67°49'	—67°49'	—67°00'	—67°49'	—67°49'	—67°49'	0gr 825	Néant
Essences pures								
N° 1	—65°10'	—64°0'	—62°0'	—67°10'	—66°3'	—64°5'	45 gr.0	44 gr.0
N° 2	—64°3'	—62°26'	—61°16'	—65°5'	—64°3'	—63°0'	21 gr.0	16 gr.4
N° 2 légèrement vieilles	—65°3'	—64°0'	—62°3'	—67°0'	—66°4'	—64°0'	28 gr.0	20 gr.4
Essences adulterées								
3 p. 100 huile de résine	—67°1'	—65°44'	—62°3'	—67°34'	—66°2'	—65°12'	32 gr.0	25 gr.0
10 p. 100 huile de résine	—65°3'	—64°0'	—61°5'	—66°1'	—65°3'	—63°4'	40 gr.3	35 gr.1
5 p. 100 pétrole	—63°0'	—63°0'	—60°5'	—61°3'	—62°1'	—61°1'	23 gr.0	20 gr.2
5 p. 100 white spirit	—57°4'	—58°0'	—55°2'	—51°5'	—57°5'	—58°0'	13 gr.0	9 gr.8
5 p. 100 white spirit dans une essence légèrement vieilles	—60°44'	—60°5'	—60°0'	—58°0'	—64°2'	—64°0'	22 gr.0	18 gr.3

(1) Nous désignons par *pinène* le produit obtenu en rectifiant à 156-157° plusieurs litres d'une essence très pure, lévogyre, extraite du *Pinus maritima*.

résidu par pesée du ballon, taré au préalable et amené à poids constant. Ce procédé présente en outre l'avantage de fournir des liqueurs limpides, qui peuvent être examinées au polarimètre, alors qu'il n'en est pas toujours ainsi pour les essences adultérées, lorsqu'on les a distillées sous la pression ordinaire.

Le pouvoir rotatoire des essences n'étant presque pas modifié en fractionnant sous pression réduite, les écarts sont plus nets. L'opération est enfin conduite plus rapidement et peut être terminée en 20 minutes.

La présence des dérivés du pétrole est révélée par l'élévation du pouvoir rotatoire dans les premières portions, alors que la chute brusque observée dans la dernière fraction est due à la présence de l'huile de résine.

Pour mesurer les indices de réfraction et appliquer à l'examen des essences et des produits de leur fractionnement l'élégante méthode de M. Vèzes, nous nous servons du réfractomètre différentiel construit par MM. Amagat et Ferdinand Jean pour l'étude des huiles et des corps gras.

Nous avons constaté que, dans certains cas, la détermination du *point d'inflammation* des essences peut fournir des indications utiles. La présence des essences de pétrole l'abaisse et rend parfois impossible sa détermination dans le cas où la température ambiante est égale ou supérieure à 15°; les *white spirits* ne semblent pas le modifier, alors que l'huile de résine l'élève en raison directe de sa teneur.

Points d'inflammation (appareil Granier).

Essence pure n° 1	+	29°5	
» n° 2	+	29°3	
» n° 3	+	29°5	
Essence légèrement vieille	+	29°9	
Essence n° 1	+	2 p. 100 d'huile de résine	30°3
»	+	5 p. 100	» 31°2
»	+	10 p. 100	» 32°2
»	+	15 p. 100	» 33°2
Essence n° 1	+	2 p. 100 de white spirit	29°0
»	+	5 p. 100	» 29°5
»	+	10 p. 100	» 29°
»	+	15 p. 100	» 29°2

Il est à remarquer que les *white spirits* constituent la fraude la plus difficile à déceler qualitativement et quantitativement.

L'action de la lumière sur les essences est extrêmement éner-

gique, et c'est là d'ailleurs la raison d'être de leur emploi dans la fabrication des vernis. Nous avons songé à l'utiliser au point de vue analytique pour mettre en évidence la nature des adultérants. Deux portions de l'échantillon sont placées dans des conditions semblables (température, évaporation, etc.); mais l'une est exposée à la lumière, tandis que l'autre est maintenue dans l'obscurité; on mesure, au début de l'expérience, les pouvoirs rotatoires, et, quelques heures après, on répète cette opération. Dans l'obscurité, l'évaporation seule modifie les essences. Le pouvoir rotatoire des essences fraudées avec les dérivés du pétrole s'élève par suite de l'évaporation du corps employé pour falsifier; les essences pures ou mal préparées ne se modifient pas sensiblement. A la lumière, les essences l'oxydent, et leur pouvoir rotatoire diminue; cette diminution est d'autant plus considérable que les essences renferment plus de produits résineux. Lorsque les essences sont, en outre, fraudées, il peut y avoir compensation, par suite de l'évaporation des dérivés du pétrole.

En combinant ce procédé d'examen avec les précédents, il devient facile de reconnaître la pureté d'une essence. Dans le tableau suivant se trouvent quelques-uns des résultats que nous avons obtenus.

	Lumière	
	Pouvoir rotatoire	
	au début	à la fin
Essence pure	— 59°50'	— 56°46'
Essence pure + 5 p. 100 de white spirit	— 57°00'	— 55°08'
» + 5 p. 100 d'essence de pétrole	— 55°58'	— 55°22'
» + 5 p. 100 de pétrole	— 59°50'	— 56°46'
» + 5 p. 100 d'huile de résine	— 57°00'	— 53°00'
	Obscurité	
	Pouvoir rotatoire	
	au début	à la fin
Essence pure.	— 59°50'	— 59°40'
Essence pure + 5 p. 100 de white spirit	— 57°00'	— 57°40'
» + 5 p. 100 d'essence de pétrole.	— 55°58'	— 56°56'
» + 5 p. 100 de pétrole.	— 59°50'	— 57°40'
» + 5 p. 100 d'huile de résine.	— 57°00'	— 57°40'

Dosage électrolytique rapide du cobalt,

Par M. P. BRUYLANTS, docteur en sciences.

Les travaux sur le dosage du cobalt par précipitation électrolytique rapide ne sont guère nombreux. Les traités d'analyse

électrolytique enseignent, en général, que les méthodes employées pour le dosage du nickel sont également applicables au dosage du cobalt. C'est, du moins en ce qui concerne les méthodes rapides, une erreur qu'il est bon de relever.

Appliquant au cobalt le procédé de précipitation rapide du nickel en solution ammoniacale (modification du procédé de Frésenius et Bergmann), nous en avons reconnu l'inexactitude, et nous l'avons modifié quelque peu ; nous avons étudié ensuite le dosage en solution oxalique (procédé de Classen), puis, sans arriver cependant à la résoudre nettement, la question de la séparation électrolytique rapide du cobalt et du zinc. Nous avons étudié aussi la précipitation quantitative du cobalt à l'anode comme sesquioxyde hydraté.

Voici ces recherches résumées en peu de mots (pour les détails et les résultats analytiques, voir *Bull. de la Société chimique de Belgique*, tome 23, n° 10).

A. — ESSAIS EN SOLUTION AMMONIACALE.

1° *Essais effectués suivant la méthode de dosage rapide du nickel.* — L'électrolyte contient : 2 gr. d'(AzH⁺)²SO⁴ et 30 cc. d'AzH³ concentrée, dans un volume de 120 cc. ; la température est de 75-80°. L'agitateur fait 800 à 1.000 tours à la minute ; les électrodes sont les électrodes concentriques de Fischer ; la durée de l'opération est de 15 à 18 minutes.

L'intensité et la force électromotrice du courant sont respectivement de 5 ampères et de 3 à 4,2 volts.

Le précipité ainsi obtenu est noir, spongieux, fort peu adhérent ; les eaux de lavage dissolvent du cobalt. Cette méthode donne des résultats trop élevés, et l'erreur atteint environ de 0,3 à 0,5 pour 100.

2° *Essais avec potentiel cathodique constant.* — L'électrolyte a la composition suivante : 2 gr. 5 d'(AzH⁺)²SO⁴ et 30 cc. d'AzH³ concentrée, dans un volume de 90 cc. ; la température est de 75-80° ; l'agitateur fait 800 à 1.000 tours à la minute ; on emploie les électrodes Fischer ; on opère avec un potentiel cathodique de 1,35 volt ; la durée est ainsi de 30 à 32 minutes.

Le lavage se fait sans interruption du courant, avec de l'eau très légèrement ammoniacale ; on obtient ainsi un précipité très blanc, parfaitement adhérent, se distinguant à peine du platine ; il ne se forme pas d'oxyde cobaltique à l'anode ; les résultats sont très constants.

Au commencement de l'électrolyse, on observe des variations

dans l'intensité du courant, qui correspondent probablement à des modifications dans la nature du composé ammoniaco-cobaltique.

Les quantités d' AzH^3 et la température des solutions influent notablement sur la vitesse de précipitation du cobalt ; à une température de 90-92° et avec une concentration moins forte de AzH^3 , l'électrolyse de 0gr.2 environ de cobalt peut être terminée en 20 à 22 minutes.

Des essais avec addition de sulfate d'hydrazine donnent également de bons résultats ; la précipitation est encore accélérée.

Un fait curieux, constaté dans ces essais, est l'apparition, à la fin de l'opération, d'une légère couche d'oxyde de cobalt à l'anode ; elle s'élimine cependant facilement par l'addition d'une pincée de sulfate d'hydrazine.

Plusieurs autres essais, effectués en se servant de la capsule rodée au sable de Classen comme cathode et de l'anode discoléale comme agitateur, ont donné des résultats analogues aux précédents : surpoids d'environ 0,7 à 1 p. 100 en opérant suivant la méthode de précipitation rapide du nickel ; bons résultats en opérant avec un potentiel cathodique de 1,35 volt.

B. — ESSAIS EN SOLUTION OXALIQUE.

La précipitation du cobalt en solution oxalique présente de l'intérêt pour la séparation de ce métal d'avec le chrome, l'aluminium et le manganèse. Mais, de même que pour le nickel, cette méthode ne peut servir à son dosage ; en raison de l'action catalytique exercée par ces deux métaux sur l'acide oxalique, le dépôt métallique renferme toujours des quantités assez notables de carbone.

Dans l'étude de ce procédé de dosage, j'ai constaté que le surpoids est d'environ 0,5 p. 100 en solution oxalique simple, et qu'il est indépendant de l'intensité du courant, ainsi que de la durée de la précipitation. Ce surpoids peut descendre à 0,2 et 0,3 p. 100 en opérant en solution combinée ammoniacale oxalique, ou en maintenant le potentiel cathodique à une valeur constante de 1,5 volt.

C. — ESSAIS DE SÉPARATION DU COBALT ET DU ZINC.

En se basant sur la grande analogie existant entre le nickel et le cobalt, la séparation du cobalt et du zinc semblait pouvoir être calquée sur la séparation du nickel et du zinc.

Celle-ci s'effectue aisément en se servant de sels complexes ;

d'après Vortmann (1), en faisant passer le nickel à l'état d'ion complexe en solution alcaline de sel de Seignette ; d'après Fischer (2), au contraire, en précipitant, d'abord, le nickel en solution ammoniacale-sulfureuse, sous un potentiel cathodique de 1,35 volt.

Dans le cas de la séparation du cobalt et du zinc, la première méthode, comme l'a constaté Vortmann, ne peut servir en solution alcaline tartrique, le degré de complexité de ces deux métaux étant très voisin.

Nous avons mis en œuvre la seconde méthode et fait des essais selon Fischer en présence de l'ammoniaque et du sulfite sodique. En étudiant d'abord la précipitation du cobalt seul dans ces solutions, nous avons remarqué que cette méthode ne peut être appliquée à son dosage. Les analyses montrent, en effet, que le métal précipité dans ces conditions présente un surpoids considérable provenant de l'absorption du soufre. Ce surpoids est d'environ 0,5 p. 100, en opérant avec un potentiel cathodique de 1,35 volt, dans les conditions indiquées par Fischer pour la séparation du nickel et du zinc.

En ce qui concerne la nature et l'origine de ce surpoids, voir ma note dans le *Bulletin de la Société chimique de Belgique*.

D'autres essais ont été faits sans addition de sulfite sodique dans les conditions suivantes : on s'est servi de la solution titrée de cobalt utilisée dans les essais précédents, et de zinc pur Kahlbaum ; celui-ci était dissous au moyen de 20 cc. de SO_2H^2 dilué ($D = 1,165$) ; puis on a neutralisé par 20 cc. d' AzH^3 concentrée ; le volume de la solution était de 85 à 90 cc. ; sa température 90-92°. Le potentiel cathodique 1,35 volt ; l'intensité 2,4 à 0,15 ampère ; la tension 2,2 à 2,3 volts ; la durée de l'opération 18 à 20 minutes, et l'on a employé les électrodes concentriques et l'agitateur Fischer.

Les résultats obtenus dans ces essais montrent qu'une petite quantité de zinc est entraînée dans le précipité (au maximum 0,3 p. 100) ; cette séparation n'est donc pas encore absolument nette ; son étude sera poursuivie.

D. — PRÉCIPITATION DU COBALT A L'ÉTAT D'OXYDE.

La précipitation du cobalt à l'état de sesquioxyde hydraté à l'anode a été signalée par Coehn et Gläser (3) et appliquée par

(1) *Monatsch. für Chemie*, 14 (1893), p. 530.

(2) *Chem. Zeitung*, 32 (1908), p. 185.

(3) *Zeitschr. f. anorgan. Chemie*, 33, 9 (1903).

eux à la séparation électrolytique du nickel et du cobalt. La méthode qu'ils proposent est loin d'être pratique, puisque, pour obtenir un dépôt de 0 gr. 08 de cobalt, il faut environ dix heures et que, de plus, il faut changer l'anode à plusieurs reprises. J'ai opéré avec la capsule fortement rodée servant d'anode, l'anode discoïdale servant de cathode et tournant à 300 à 400 tours à la minute. L'électrolyte employé a la composition suivante : 1 gr. de K^2CrO^4 , 2 gr. de Na^2SO^4 , 0 cc. 5 d'acide acétique cristallisable. L'intensité du courant était 0,8 ampère ; la tension 2,8 à 3,1 volts ; la température 95 à 98° ; la durée de l'opération, 80 à 95 minutes pour 0 gr. 1 de métal environ. On a obtenu un dépôt bleu-noir, avec des irisations très marquées sur les bords ; ce dépôt était très adhérent et supportait toutes les manipulations nécessaires. Il ne pouvait être pesé comme tel et renfermait toujours de petites quantités de chrome. Il a donc été nécessaire de le dissoudre et de le reprécipiter comme métal ; nous avons opéré cette précipitation suivant la méthode de Smith (1) en solution ammoniacale acétique.

Sur l'analyse des niobites et des tantalites,

PAR M. G. CHESNEAU.

La littérature chimique sur l'analyse complète des niobites et des tantalites est très restreinte : la seule méthode systématique publiée à notre connaissance est celle que donne M. A. Carnot dans son *Traité d'analyse minérale* (t. II, p. 718) et qui dérive des travaux classiques de Marignac sur le niobium et le tantale. L'examen que j'ai eu récemment à faire d'une tantalite provenant d'un gisement nouveau du Brésil m'a permis de constater qu'il reste certains points à préciser dans cette méthode pour l'attaque, la séparation des oxydes et le dosage éventuel du titane ; aussi ne me paraît-il pas inutile de faire connaître la marche que j'ai cru devoir finalement adopter pour cette analyse fort délicate.

L'attaque du minerai se fait d'abord par quatre parties de bisulfate de potasse et deux parties de SO^4H^2 , dans un creuset de platine ; on doit chauffer progressivement jusqu'au rouge naissant, laisser refroidir avant d'avoir expulsé tout SO^4H^2 , ajouter de nouveau deux parties de SO^4H^2 et chauffer encore ; grâce à l'excès d'acide, on obtient un liquide transparent, qu'on coule dans une grande capsule de platine refroidie. La masse se fendille pendant la solidification et, reprise par l'eau bouillante,

(1) *Journ. americ. chem. Soc.*, 26, p. 1595.

se désagrège très facilement. On fait alors bouillir celle-ci avec de l'eau plusieurs fois renouvelée et décantée sur filtre ; le filtratum, neutralisé en partie par AzH^3 , est porté pendant quelques minutes à l'ébullition, pour achever de précipiter Nb^2O^5 et Ta^2O^5 ; on jette sur un filtre, et on lave abondamment la totalité de ces oxydes, qu'on fait ensuite digérer pendant 24 heures avec du sulfhydrate d'ammoniaque tiède ; on lave avec de l'eau froide additionnée de 5 p. 100 d' HCl ; on a ainsi, d'une part, Nb^2O^5 et Ta^2O^5 ne retenant plus que SiO^2 et TiO^2 , d'autre part, des liqueurs contenant Fe , Mn , Sn , Zr , etc., qui sont analysées par les procédés ordinaires.

Les oxydes de Nb et Ta , *encore humides*, sont dissous dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique concentré, dont on expulse la majeure partie par évaporation à chaud. J'ai constaté qu'il reste toujours des flocons noirâtres insolubles formant 2 p. 100 du poids des oxydes ; j'ai cru d'abord que ces flocons étaient constitués par des fluorures terreux, mais j'ai reconnu qu'ils étaient formés de $(Nb, Ta)^2O^5$ avec traces de fer, insolubilisé sans doute pendant les ébullitions répétées du produit de l'attaque au bisulfate. A ce résidu, filtré et calciné, on ajoute les cendres des filtres ayant pu retenir un peu de $(Nb, Ta)^2O^5$; on traite par l'acide fluorhydrique ; on évapore à siccité, puis on fait fondre avec un poids de fluorure de potassium égal au quart du poids total présumé des oxydes de Nb et Ta ; on reprend par l'acide fluorhydrique très étendu, et l'on ajoute cette solution à celle des oxydes ; on a ainsi dans la liqueur la quantité de fluorure de potassium voulue pour effectuer la séparation de Ta et Nb par la méthode de Marignac, basée sur la différence de solubilité du fluotantalate et du fluoxyniobate de potassium ; on concentre à chaud à 7 cc. par gr. d'oxydes (volume suffisant pour maintenir tout Nb en solution) ; par refroidissement, on a en quelques minutes le fluotantalate en fines aiguilles.

Marignac recommande la séparation de ces cristaux par filtration et lavage à l'eau froide, jusqu'à ce que le filtratum ne décèle plus de Nb par la teinture de noix de galle. Cette réaction est extrêmement lente avec des solutions niobiques diluées, et son emploi est, par suite, inefficace. Il suffit de laver les cristaux de fluotantalate trois fois par décantation avec quelques cc. d'eau froide pour être assuré qu'ils ne contiennent plus de Nb ; on ajoute alors aux liquides décantés 0 gr. 10 de fluorure de potassium, et on les traite de la même façon en répétant l'opération tant qu'il se dépose des aiguilles de fluotantalate ; on réunit ces dépôts, on les sèche à 100° , et l'on s'assure à l'aide du microscope qu'ils ne

contiennent plus de cristaux tabulaires de fluoxyniobate ; les fluotantalates que j'ai obtenus ainsi étaient tout à fait exempts de Nb. Le dépôt de Ta^2F^3 , 2 KF par refroidissement est si rapide qu'il n'y a pas à ménager les fractionnements et les purifications par ces cristallisations répétées, bien préférables à l'excès de fluorure de potassium conseillé par quelques auteurs (A. Tighe, par exemple) en vue d'accélérer le dépôt du fluotantalate ; il se produit alors, en même temps que les aiguilles de Ta^2F^3 , 2 KF, du fluoxyniobate *aciculaire*, peu soluble en présence d'un grand excès de fluorure de potassium, comme l'a signalé d'ailleurs Marignac, et l'on ralentit ainsi la purification du fluotantalate.

J'ai constaté que l'acide niobique obtenu par décomposition du fluoxyniobate au moyen de SO^2H^2 retient toujours du sulfate de potasse (jusqu'à 3 p. 100) ; on le purifie aisément par fusion avec cinq parties de sulfate d'ammoniaque et cinq parties de SO^2H^2 ; on reprend par l'eau bouillante, etc., comme dans l'attaque du minerai, avec calcination finale au rouge blanc.

La silice se dose sur une prise d'essai spéciale dans le mélange $(Nb, Ta)^2 O^5$ calciné et pesé, puis traité par l'acide fluorhydrique légèrement sulfurique.

Le dosage de TiO^3 dans les oxydes de Nb et Ta obtenus peut se faire colorimétriquement, comme je l'ai constaté, par la méthode suivante, plus simple et plus précise que le procédé de Marignac par fusion au carbonate de soude et que celui de Knop, basé sur l'inégale volatilité des chlorures anhydres de Ti, Nb et Ta.

Si l'on chauffe 1 gr. de Nb^2O^5 ou de Ta^2O^5 pur avec 5 gr. de bisulfate de potasse et 10 gr. de SO^2H^2 jusqu'à solution limpide, qu'on refroidisse un peu et qu'on ajoute de nouveau 10 cc. de SO^2H^2 froid, puis qu'on verse le tout dans un mélange chaud de 20 cc. de SO^2H^2 et 20 cc. d'eau, le mélange peut être alors refroidi et dilué sans se troubler ; en l'étendant à 100 cc. avec de l'eau oxygénée, j'ai constaté que la teinte jaune pâle, due aux acides perniobique et pertantalique, n'excède pas celle de même ton que donnent sous le même volume 5 milligr. de TiO^3 traités de la même manière. Je me suis assuré, en outre, que la teinte rouge de l'acide pertitanique n'est pas modifiée par la présence de Nb ou Ta. Il suffit donc de mettre en solution, comme ci-dessus, les acides niobique et tantalique obtenus et d'apprécier l'acide titanique par comparaison avec des solutions types de TiO^3 faites avec une solution sulfurique d'acide titanique, préparée exactement de la même manière ; en opérant sur 1 gr. de Nb^2O^5 ou de Ta^2O^5 , l'erreur qu'on peut commettre sur la teneur en TiO^3 ne

dépasse certainement pas 0,5 p. 100, approximation très satisfaisante pour ce genre d'analyse.

La méthode précédente, appliquée à la tantalite qui a fait l'objet de cette étude, m'a donné les résultats suivants :

Acide niobique (Nb ² O ³)	60,59 p. 100
Acide tantalique (Ta ² O ⁵)	17,86 —
Silice (SiO ²)	0,28 —
Protoxyde de fer (FeO).	14,82 —
Protoxyde de manganèse (MnO).	4,73 —
Magnésie (MgO).	0,54 —
Perte au feu	1,41 —
W, Sn, Ti, Zr, etc.	néant
Total.	99,93
Densité	5,65

Analyse d'une graisse d'autruche,

Par M. JEAN VAMVAKAS, de la Canée.

La matière grasse faisant l'objet de l'analyse ci-après provenait de la Bengazie, province située en Barbarie d'Afrique. Les indigènes lui attribuent des propriétés antirhumatismales.

Cette matière grasse est préparée avec les os et les graisses de l'autruche. On mélange dans une grande marmite avec une quantité d'eau suffisante les os brisés et les graisses coupées en morceaux ; on porte la marmite sur le feu ; après une ébullition suffisamment prolongée, on laisse refroidir. La matière grasse surnageant est recueillie, pour être utilisée comme remède.

Elle a été divisée en deux couches distinctes : la couche supérieure, liquide, d'une couleur jaune ; la couche inférieure, solide et blanche.

La température ambiante était de 28°.

L'analyse a donné :

Couche supérieure liquide A.

Poids spécifique (à 15°)	0,9255
Température critique de dissolution dans l'alcool	70°
Degré Maumené	48°
Point de fusion de la matière grasse	8°
Point de solidification	2°
Point de fusion des acides gras.	49°
Point de solidification	35°5
Indice oléoréfractométrique (F. Jean et Amagat).	+ 23

Acides gras volatils (indice Reichert-Meissl)	7 cc. 6
Indice de saponification (Koettstorfer)	211
Acides gras fixes (Indice Hehner)	90,375 p. 100
Indice d'iode (Hübl)	71.12

Couche inférieure solide B.

Point de fusion de la matière grasse	45°
Point de solidification	31°
Indice oléoréfractométrique	+ 30

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Présence d'une anaéroxydase et d'une catalase dans le lait de vache. — M. SARTHOU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 10 octobre 1909). — Dans un récent (1) travail, MM. Bordas et Touplain sont arrivés à cette conclusion que les corps facilement oxydables, comme le gaïacol et la paraphénylène-diamine, ne peuvent démontrer l'existence dans le lait de peroxydases ou de catalases et que la coloration positive qui se produit au contact de ces réactifs est due à l'action catalytique du caséinate de chaux.

Cette question des ferments du lait est un peu obscure ; afin d'y apporter un peu de lumière, il suffit d'appeler, avec M. Bourquelot, *anaéroxydases* les ferments indirects capables de provoquer l'oxydation des corps oxydables, mais seulement en présence de l'eau oxygénée ; *aéroxydases* les ferments directs capables de produire la même oxydation sans intervention d'eau oxygénée ; *catalases* ou *peroxydases* les corps qui sont incapables de provoquer l'oxydation en question en présence de l'eau oxygénée, mais qui donnent cependant lieu à un dégagement d'oxygène *inactif* en présence de ce liquide.

Jusqu'ici on a trouvé dans le lait de vache : 1° une *anaéroxydase* (Raudnitz, Dupouy, Gillet, etc.), qui produit la réaction utilisée pour distinguer le lait cru du lait cuit.

2° une *catalase*. Ce corps a été trouvé en 1904 par M. Sarthou, en France, et par MM. Rullmann et Reiss, en Allemagne. Cette catalase n'a aucune propriété oxydante ; elle décompose seulement plus ou moins abondamment l'eau oxygénée, sans que l'oxygène dégagé jouisse de la propriété de colorer le gaïacol, la paraphénylène-diamine, etc. Son action est identique à celle des peroxydes alcalins, dont l'oxygène est également impuissant à

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 265.

colorer les réactifs ci-dessus indiqués. De plus, la catalase est insoluble dans le lacto-sérum et dans l'eau (Reiss la dissout dans une solution de chlorure de sodium), tandis que l'anaeroxydase de Dupouy est soluble dans ces mêmes conditions.

L'oxygène naissant n'est donc pas suffisant pour provoquer les dites colorations; il faut qu'il soit sous une forme particulière, qu'on ignore encore.

Sans préjuger la constitution des anaeroxydases et des catalases, M. Sarthou estime qu'on ne peut admettre, avec MM. Bordas et Touplain, que deux principes, qui diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques, soient constitués par un même corps, en l'espèce le caséinate de chaux.

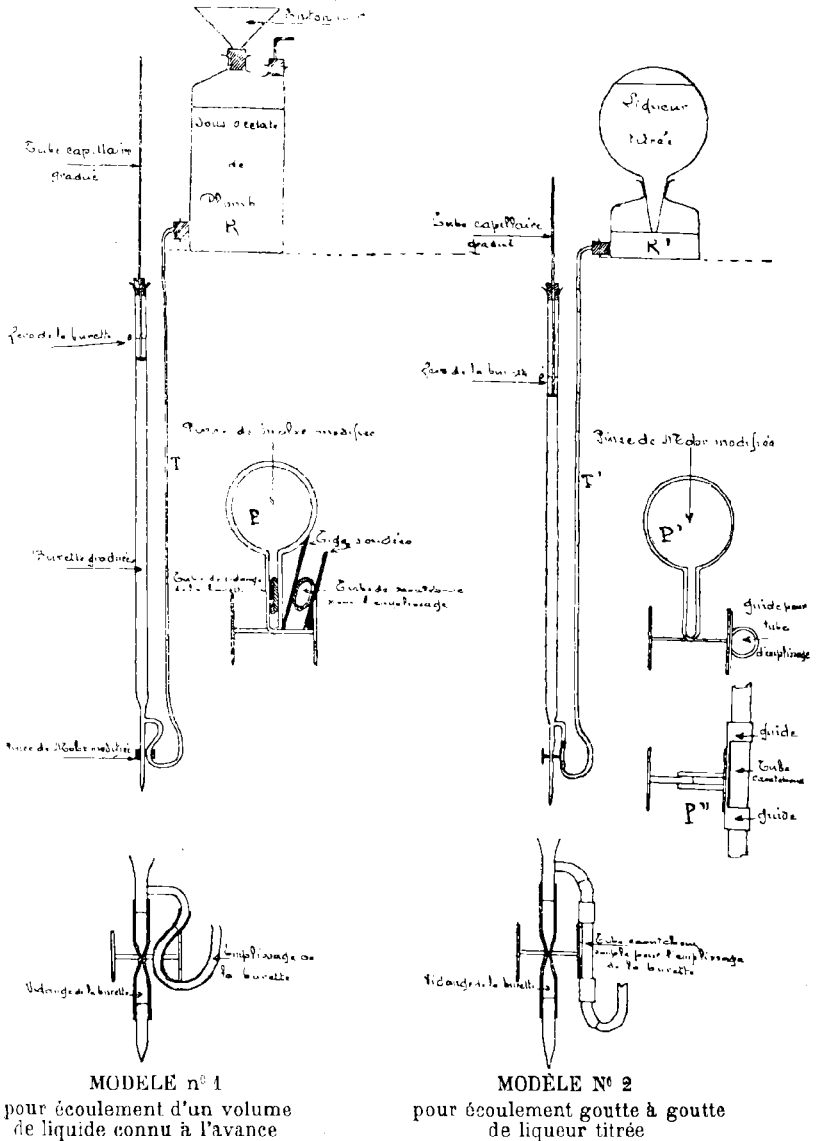
Sur une anaeroxydase et une catalase du lait de vache. — MM. BORDAS et TOUPLAIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 novembre 1909). — En réponse au travail qui précède, dans lequel M. Sarthou, tout en reconnaissant que la caséine, ou plus vraisemblablement le caséinate de chaux, décompose l'eau oxygénée, affirme qu'il existe dans le lait de vache une anaeroxydase soluble dans le lactosérum et dans l'eau une catalase insoluble, MM. Bordas et Touplain font remarquer que l'expérience sur laquelle M. Sarthou base son affirmation consiste à laisser cailler spontanément le lait cru à l'étuve à 30°, à filtrer au papier et à faire agir le gaïacol ou la paraphénylène-diamine sur le lactosérum; or, ils considèrent cette expérience comme ne pouvant être décisive, attendu que le lactosérum, après simple filtration au papier, contient toujours de la caséine en suspension; si M. Sarthou avait filtré le lactosérum sur une bougie Chamberland, il aurait constaté que, dans ces conditions, le lactosérum ne donne plus aucune coloration avec les réactifs en question.

MM. Bordas et Touplain ont répété leurs essais non seulement avec des laits entiers, mais encore avec des laits complètement écrémés, avec des laits caillés spontanément et avec des laits coagulés artificiellement à l'aide de l'acide lactique; dans tous les cas, les résultats obtenus ont été concordants.

MM. Bordas et Touplain estiment donc : 1° que les réactions colorées qui se produisent avec le lait cru sous l'influence de la décomposition de l'eau oxygénée sont dues au caséinate de chaux, ainsi qu'ils l'ont dit dans la note que nous avons publiée en 1909, p. 265; 2° que rien ne prouve péremptoirement l'existence de l'anaeroxydase soluble et de la catalase insoluble que que M. Sarthou prétend avoir découvertes dans le lait de vache.

Burette à remplissage et à mise au zéro automatique. — M. R. FRAILONG (*Bull. de l'Assoc. des chimistes de*

sucrière, 1909, p. 470). — L'appareil se compose : 1° d'un récipient R, en charge sur la burette, avec laquelle il communique par un tube T toujours libre au repos (ainsi que le montre la



3° d'un tube capillaire passant au travers d'un bouchon de caoutchouc qui assure la fermeture hermétique de l'extrémité supérieure de la burette. Ce tube, gradué en dixièmes de cc., permet d'obtenir le zéro automatiquement, déduction faite naturellement du volume de la liqueur contenue dans ce tube, c'est-à-dire qu'il faut descendre d'autant de dixièmes au-dessous du zéro l'extrémité inférieure du capillaire que la liqueur en occupe pour atteindre le niveau du liquide dans le flacon en charge.

Cette première disposition ne se prête qu'au jaugeage des liquides dont on connaît à l'avance le volume à employer. Le numéro 2 est à adopter lorsqu'on se sert de liqueurs titrées nécessitant la vidange de la burette goutte à goutte.

A cet effet, l'isolement de cette dernière se fait par simple pression du doigt sur le tube de caoutchouc souple, disposé et guidé ainsi que le montre la figure P' et P'' sur l'une des patines de la pince de Mohr. Cette pince demande à être un peu rigide, de façon à permettre l'écrasement complet du tube de caoutchouc avant que la burette commence à se vider.

Enfin, pour plus de précision, le niveau de la liqueur dans le flacon en charge est maintenu constant à l'aide d'un ballon à renversement.

Le pyramidon pour différencier le lait cuit du lait cru. — MM. ROCHAIX et THEVENON (*Lyon médical* du 21 novembre 1909). — La méthode proposée par MM. Rochaix et Thévenon permet de reconnaître un lait qui a subi un chauffage minimum de 85°; elle repose sur la coloration violette que donne le pyramidon en présence des oxydants; on opère sur le lactosérum; on prend 20 cc. de lait, qu'on additionne de quelques gouttes d'acide acétique; on agite; après coagulation des matières albuminoïdes, on décante; on filtre; on prend dans un tube 2 cc. du filtratum, qu'on additionne de 4 à 3 gouttes d'eau oxygénée et de 2 à 3 cc. de solution de pyramidon (1 gr. pour 25 gr. d'eau); on chauffe de manière à ne pas dépasser la température de 60 à 65°; il se forme une coloration violette qui est d'autant plus intense qu'on a chauffé davantage; cette coloration disparaît également d'autant plus vite qu'on a chauffé plus longtemps. A froid, la réaction se produit plus lentement.

On peut renforcer la coloration en ajoutant préalablement à la solution quelques gouttes d'une solution de chlorure de calcium ou mieux de sulfate de manganèse.

Le lait ayant subi une température minima de 85° ne donne pas de coloration.

La réaction est plus franche que celle obtenue avec la paraphénylène-diamine, qui donne des teintes intermédiaires quelquefois difficilement appréciables. D'autre part, la solution de paraphé-

nylène-diamine est très oxydable, et, du jour au lendemain, elle s'oxyde sous la seule influence de l'air.

La réaction proposée par MM. Roचाix et Thévenon est-elle due à la présence de peroxydiastases ou d'une diastase décomposant l'eau oxygénée et libérant de l'oxygène actif susceptible d'exercer une action immédiate sur le pyramidon ? Ils le pensaient, lorsque MM. Bordas et Touplain ont publié le travail dans lequel ils ont fait remarquer que l'eau oxygénée était décomposée par la caséine ou plutôt par le caséinate de chaux et que, si cette réaction ne se produit pas dans le lait bouilli, c'est parce que la caséine soluble de Duclaux se précipite sur la caséine en suspension, qu'elle recouvre d'une sorte d'enduit qui empêche la décomposition de l'eau oxygénée et par conséquent la réaction (1).

Les recherches auxquelles se sont alors livrés MM. Roचाix et Thévenon leur ont permis de constater qu'après avoir porté un lait à l'ébullition ou à une température de 80° et après l'avoir centrifugé, la réaction est négative avec la crème, avec le lactosérum et avec le résidu délayé dans l'eau, et qu'au contraire elle est positive si l'on fait agir le réactif sur la caséine extraite d'un lait cru, ce qui les engage à partager l'opinion émise par MM. Bordas et Touplain.

Différenciation des teintures pour cheveux. —

M. CERBELAUD (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'avril 1909). — Comme teintures pour les cheveux, on trouve dans le commerce des liquides contenant de la paraphénylène-diamine, du diamidophénol, de l'acide pyrogallique, de l'acide gallique et du henné. Les extraits de henné sont rares, et certains d'entre eux contiennent du sulfate de cuivre ou de l'extrait de feuilles d'indigotier, ce qui les rend fort dangereux.

Voici le moyen de caractériser les substances entrant dans les diverses teintures :

On prend 5 cc. de la teinture à essayer, qu'on dilue, si c'est nécessaire, et qu'on additionne de 5 gouttes d'eau de Javel et d'une seule goutte d'HCl au dixième ; on obtient les colorations suivantes :

Avec la paraphénylène-diamine.	Avec le diamidophénol.	Avec l'acide pyrogallique.	Avec l'acide gallique.	Avec la décoction ou l'extrait de henné.
Vert émeraude fugace.	Rouge framboise stable.	Jaune-brun.	Noir-rouge, puis noir.	Pas de modification sensible de la teinte.

(1) *Annales de chimie analytiques*, 1909, p. 265.

Si l'on ajoute un excès d'HCl au mélange sur lequel on a fait les essais précédents, on obtient les résultats suivants :

Avec la paraphénylène-diamine.	Avec le diamido-phénol.	Avec l'acide pyrogallique.	Avec l'acide gallique.	Avec le henné.
Disparition immédiate de la teinte.	La teinte s'accroît et passe au rouge vineux.	La teinte s'atténue et passe au jaune citron.	La teinte disparaît et devient jaune ambré.	La teinte disparaît et le mélange devient incolore.

On prend une nouvelle prise d'essai de 5 cc. de teinture, qu'on additionne de 0 gr. 20 de nitrite de soude, puis d'HCl; on observe les colorations suivantes :

Avec la paraphénylène-diamine.	Avec le diamido-phénol.	Avec l'acide pyrogallique.	Avec l'acide gallique.	Avec le henné.
Coloration jaune vif, s'atténuant avec excès d'HCl.	Coloration brun jaunâtre, persistant avec excès d'HCl.	Coloration jaune-orangé.	Coloration jaune-paille.	Pas de changement de teinte appréciable.

Le perchlorure de fer donne, avec le henné, une teinte vert-olivâtre, tandis qu'il donne, avec les solutions de paraphénylène-diamine, une coloration vert-émeraude, passant rapidement au violet, puis au vert foncé; ces dernières réactions sont communes à beaucoup de composés, ce qui prête à la confusion.

Lorsqu'on a caractérisé la paraphénylène-diamine par les procédés précédents, on peut essayer la réaction du lait cru, qui donne une coloration bleue avec les solutions de paraphénylène-diamine additionnées d'eau oxygénée. Cette coloration ne se produit pas avec le lait bouilli ou stérilisé à 80°.

Les teintures à la paraphénylène-diamine sont souvent vendues avec un flacon d'eau oxygénée; on caractérise cette dernière à l'aide d'un cristal d'acide chromique; on ajoute alors de l'éther, et, en agitant, on observe une coloration bleue du mélange.

Recherche de l'huile de sésame dans l'huile d'olive par la réaction de Villavecchia-Fabris. — M. MARCILLIE (*Annales des falsifications* de mai 1909, p. 224). — On sait que la réaction de Villavecchia-Fabris, destinée à rechercher la présence de l'huile de sésame dans l'huile d'olive, consiste à agiter 10 cc. de l'huile à examiner avec un égal volume d'HCl additionné de 3 à 4 gouttes d'une solution alcoolique de furfurol à 2 p. 100; si l'huile contient de l'huile de sésame, on obtient une coloration rougeâtre de la couche acide, coloration qui persiste pendant 24 heures, et la couche huileuse prend une teinte brun-rougeâtre si la proportion d'huile de sésame est assez notable.

Certaines huiles d'olive de provenance tunisienne donnent une coloration analogue avec HCl furfurolé, mais cette coloration n'est pas absolument semblable à celle qu'on obtient avec l'huile de sésame ; la couche acide est rose ou rouge-vineux, et la teinte commence à virer au violet, puis au bleu-noir en moins d'une heure ; quant à la couche huileuse, elle devient vert sombre.

M. Milliau a modifié la réaction de Villavecchia-Fabris en opérant sur les acides gras, au lieu d'opérer sur l'huile ; on débarasse ainsi l'huile d'olive des principes qui se colorent sous l'influence du réactif.

D'après M. Marcille, on peut éliminer les principes colorables de l'huile d'olive par un lavage de cette huile à l'aide de l'eau chaude additionnée de bicarbonate de soude ; un simple lavage à l'eau chaude, sans bicarbonate de soude, suffit même pour enlever la plus grande partie de ces principes.

Il est d'ailleurs toujours prudent d'appliquer la réaction de Bellier, qui ne peut donner lieu à aucune confusion et qu'on peut considérer comme caractéristique de l'huile de sésame. Cette réaction consiste à agiter des volumes égaux d'huile, d'acide acétique ($D = 1,4$) et de solution benzénique de résorcine ; si l'huile examinée renferme de l'huile de sésame, la couche huileuse prend une coloration verte.

Recherche des huiles extraites au sulfure de carbone dans les huiles comestibles. — M. CUSSON (*Annales des falsifications* de septembre 1909). — Les huiles comestibles sont généralement obtenues par expression, l'extraction au sulfure de carbone contribuant à leur donner un mauvais goût ; toutefois on rencontre des huiles de qualité inférieure qui sont additionnées d'huile extraite au sulfure de carbone ; il est donc utile de pouvoir reconnaître les huiles ainsi additionnées ; à cet effet, on prend dans un ballon 200 gr. de l'huile à essayer, qu'on additionne de 50 gr. d'alcool à 90° ; on agite ; on relie le ballon à un réfrigérant descendant, et l'on distille au bain-marie ; on reçoit le produit de la distillation dans un vase contenant quelques grammes d'alcool dans lequel on a dissous un peu de potasse caustique ; en distillant, l'alcool entraîne les traces de sulfure de carbone contenues dans l'huile, et ce sulfure de carbone, en présence de l'alcool potassé, forme du xanthate de potasse ; on arrête la distillation lorsqu'on a recueilli environ le tiers des 50 cc. d'alcool ajoutés à l'huile ; on verse dans le distillatum quelques gouttes d'acide acétique, de manière à saturer l'alcali et à acidifier légèrement le mélange ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acétate de cuivre ; si le distillatum contenait du xanthate de potasse, il se produit une coloration jaune, à laquelle succède une précipité jaune de xanthate de cuivre ; s'il ne se produit aucune coloration, c'est

que le distillatum ne contenait pas de xanthate de potasse et, par conséquent, que l'huile n'était pas additionnée d'huile extraite au sulfure de carbone.

Présence dans la croûte de pain et dans les biscuits d'un principe donnant une coloration violette avec le perchlorure de fer. — M. BACKE (*Annales des falsifications* de novembre 1909). — Le laboratoire national d'analyses de Rio-de-Janeiro, ayant analysé la *farine Nestlé* et ayant constaté que cette farine donnait la réaction caractéristique de l'acide salicylique, avait conclu que cette farine était additionnée d'une substance antiseptique.

M. Backe, chimiste de la maison Nestlé, averti de ce qui avait été observé au Brésil, examina le produit incriminé et constata que, en effet, cette farine donnait une coloration violet-rougeâtre avec le perchlorure de fer ; il essaya alors la farine de blé qui sert à fabriquer les biscuits qu'on transforme ultérieurement en farine ; cette farine de blé ne donnait pas la réaction en question ; cette réaction n'était positive qu'avec la poudre de biscuits.

M. Backe pensa alors que le principe qui produisait une coloration violet-rougeâtre avec le perchlorure de fer devait prendre naissance pendant la cuisson de la farine, et, en effet, il obtint une réaction positive avec la croûte de pain ordinaire.

Il reste à déterminer la nature des principes qui se forment pendant la cuisson de la farine et qui donnent avec le perchlorure de fer une coloration violet-rougeâtre, coloration qui est analogue, mais non tout à fait semblable à celle qu'on obtient avec l'acide salicylique.

Teneur en alcaloïdes de divers extraits de belladone. — M. ANDRÉ, pharmacien-major de l'armée (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 septembre 1909). — M. André a recherché la teneur en alcaloïdes de divers extraits de belladone ; il a trouvé les résultats suivants :

	Alcaloïdes			
	Eau p. 100	P. 100 d'extrait	P. 100 d'extrait sec	P. 100 d'extrait à 10 0/0 d'eau
Extrait de suc épuré	19,67	2,17	2,70	2,43
Même extrait repris par l'eau.	17,89	2,06	2,51	2,26
Extrait aqueux de feuilles sèches	13,55	1,34	1,55	1,40

250 gr. de ces divers extraits provenaient sensiblement de 1 kilo de feuilles sèches ou d'un poids correspondant de feuilles fraîches.

Ces extraits, repris par l'alcool à 70°, ont donné des extraits hydroalcooliques contenant la totalité des alcaloïdes :

Extrait hydroalcoolique provenant de :	Rendement			Alcaloïdes		
	P. 100 d'extrait	Eau p. 100	En extrait	P. 100 d'extrait	P. 100	P. 100
			à 10 p. 100 d'eau		d'extrait sec	d'extrait à 100/0 d'eau
Extrait de suc épuré.	68,28	43,00	66,00	2,80	3,22	2,90
Même extrait repris par l'eau.	71,92	44,52	70,74	2,62	2,96	2,66
Extrait aqueux de feuilles sèches.	71,24	7,90	72,90	1,80	1,45	1,76

D'autre part, des titrages ont été effectués sur un extrait de belladone préparé spécialement selon les indications du Codex de 1908 et sur divers extraits du commerce préparés également d'après le Codex de 1908 ; voici les résultats trouvés :

	Alcaloïdes			
	Eau p. 100	P. 100 d'extrait	P. 100 d'extrait sec	P. 100 d'extrait à 100/0 d'eau
Extrait préparé spécialement	13,61	1,97	2,28	2,05
Extrait du commerce	9,68	1,93	2,14	1,93
Extrait du commerce	14,64	2,02	2,37	2,13

Le Codex de 1908 ne fixe aucun titre en alcaloïdes pour l'extrait de belladone ; les Pharmacopées belge, suisse et allemande ramènent le titre à 1,5 p. 100.

Les titres de 4 à 5 p. 100, indiqués par MM. Grimbert et Warin (*Répertoire de pharmacie*, 1908, p. 188), ne semblent pas pouvoir être obtenus aisément avec la belladone du commerce. Il serait possible d'obtenir le taux uniforme de 2 p. 100 par mélange d'extrait à titre plus élevé avec un extrait à faible titre fourni par la belladone d'Italie.

Traitement des fûts moisiss par la formaldéhyde. Recherche de cet antiseptique dans les vins. —

M. F. SCHAFFER (*Annales des falsifications*). — La formaldéhyde est employée sous forme de pastilles, qu'on fait brûler à l'intérieur des tonneaux couverts de moisissures. Les tonneaux sont ensuite lavés avec une solution de carbonate de soude, puis rincés avec l'eau ou la vapeur.

L'auteur a recherché si le vin conservé dans des fûts ainsi traités contient de la formaldéhyde. Pour ces recherches, Schaffer préconise deux méthodes, qu'il a légèrement modifiées :

l'une (a), qu'il a puisée dans la littérature chimique suisse; l'autre (b), due à Arnold et Mentzel, qui est la plus sensible.

(a) 100 cc. du liquide à examiner sont distillés; on recueille 20 à 25 cc.; à ce distillatum on ajoute 1 goutte d'une solution aqueuse très étendue de phénol, et l'on verse le tout sur SO^4H^2 concentré; en présence de la formaldéhyde, il se forme à la surface de contact un anneau de couleur rouge-cramoisi.

(b) 5 cc. de la liqueur à examiner ou de son distillatum sont additionnés de 0 gr. 03 de chlorhydrate de phénylhydrazine, de 4 gouttes de chlorure ferrique et enfin de 10 gouttes de SO^4H^2 concentré; après refroidissement, on ajoute de l'alcool pour éclaircir le liquide; en présence de la formaldéhyde, il se produit une coloration rouge.

Lorsque le vin contient de l'acide sulfureux, la formaldéhyde forme avec cet acide un composé qu'il est nécessaire de détruire tout d'abord. A cet effet, on ajoute, à 100 cc. de vin, 5 cc. d'acide phosphorique ($D = 1,3$); on distille, et l'on recueille 30 cc. de distillatum; celui-ci est rendu alcalin à l'aide de 5 cc. de potasse normale; après un quart d'heure, on acidifie par SO^4H^1 , et l'on applique la méthode (b).

Recherche et dosage du glucose dans l'urine à l'état de glucosazone. — M. DEVAL (*Progrès médical* du 13 novembre 1909). — On prend 50 cc. d'urine déféquée par l'acétate neutre de plomb, ou par le réactif au nitrate mercurique de M. Patein, ou par le sous-acétate de plomb, si l'on soupçonne la présence d'acide ou de conjugués glycuroniques; on ajoute à cette urine 2 cc. de solution de phénylhydrazine, 2 cc. d'acide acétique cristallisable et 2 cc. de solution aqueuse au quart d'acétate de soude; on chauffe pendant une heure au bain-marie bouillant.

Si l'urine renferme plus de 65 centigr. de glucose par litre, la liqueur se trouble, à cause de la faible solubilité de la glucosazone; si elle renferme moins de 65 centigr., le précipité ne se produit qu'après refroidissement du mélange; on recueille le précipité sur un filtre; on le lave à l'eau distillée froide, puis à l'alcool méthylique.

Le produit obtenu est jaune, cristallin; au microscope, on distingue la cristallisation en aiguilles jaunes, fines et groupées en aigrettes caractéristiques.

La glucosazone est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, plus soluble dans l'alcool à 60°, insoluble dans l'alcool méthylique, dans la benzine, dans l'éther et dans l'acétone additionnée de son volume d'eau.

Purifiée par cristallisation dans l'alcool étendu, elle fond au bloc Maquenne à 230°.

Le glucose, le lévulose, le saccharose, le mannose et tous

les sucres capables de s'hydrolyser dans les conditions de l'expérience en fournissant du glucose fournissent une même osazone.

L'amidon dans les moutardes de table. — M. GRÉLOT (*Annales des falsifications*, septembre 1909, n° 405). — Dans la méthode officielle destinée à l'essai de la moutarde de table, il était dit que, la graine de moutarde étant dépourvue d'amidon, on ne devait pas en trouver dans la moutarde de table (1).

M. Grélot a montré (2) que cette assertion, qu'on retrouve d'ailleurs dans les ouvrages classiques, est trop absolue et qu'on peut rencontrer de l'amidon dans la moutarde de table sans qu'il y ait aucune fraude commise par les fabricants, la graine de moutarde non parvenue à maturité contenant elle-même de l'amidon.

Il a été heureux de voir M. Collin reconnaître récemment (3) que la Commission technique permanente, en fixant la méthode officielle d'essai de la moutarde de table, n'avait envisagé que la *graine mûre*; les expériences de M. Collin lui ont permis de constater que les moutardes de table des meilleures marques contiennent des grains d'amidon en proportion plus ou moins importante, quoique toujours très faible et n'atteignant jamais 1 p. 100.

De son côté, M. Curtel (4) a publié un article dans lequel il dit que, s'il a eu l'occasion de trouver, dans les bonnes moutardes dijonnaises, de faibles traces d'amidon, il ne lui est jamais venu à l'esprit d'attribuer à une addition frauduleuse la présence de rares grains épars.

M. Grélot fait remarquer que tous les experts n'ont pas observé la même réserve et que des poursuites ont été exercées contre des fabricants parce que des chimistes avaient trouvé dans leurs produits quelques grains d'amidon, qu'ils avaient considérés comme étant de l'amidon de riz ajouté frauduleusement.

M. Grélot se félicite donc d'avoir mis les experts en garde contre des conclusions trop hâtives basées sur la foi des ouvrages classiques.

Depuis qu'il a publié son premier article, M. Grélot a eu l'occasion d'examiner de nombreux lots de graines de moutarde de provenances diverses, et il est arrivé aux mêmes conclusions que M. Collin. Dans les graines incomplètement mûres, on trouve des grains d'amidon colorables en bleu par l'iode dans l'assise qui se

(1) *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 379.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 275.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 455.

(4) *Annales des falsifications*, mai 1909, p. 215.

trouve immédiatement au-dessous des cellules scléreuses; les cellules sont aplaties, déformées; en observant de face le tégument et en faisant varier la mise au point en profondeur, on ne peut distinguer le contour des cellules; les grains d'amidon qu'elles contiennent paraissent logés au fond des cellules scléreuses. C'est cette illusion d'optique qui avait fait croire à M. Grélot à la présence des grains d'amidon dans les cellules scléreuses, alors qu'ils se trouvent au-dessous

M. Collin et M. Curtel ne reconnaissent pas l'influence que, d'après M. Grélot, l'acide acétique exercerait sur les grains d'amidon. M. Grélot a répété les expériences qu'il avait faites en 1908; en opérant sur des graines de Sicile, qui avaient servi déjà à ses premières recherches, il a constaté qu'il était difficile de nier l'action de l'acide acétique à 5 p. 100. L'amidon qui semble réapparaître, ou au moins qui semble redevenir colorable par l'iode, n'est pas en quantité suffisante pour manifester sa présence par des colorations visibles à l'œil nu dans un tube ou sur une lamelle de verre, mais au microscope il est en quantité plus que suffisante pour induire en erreur un expert non prévenu.

Est-ce à dire que l'acide acétique fera toujours réapparaître de l'amidon? M. Grélot ne le pense pas, et il est actuellement persuadé que ce phénomène dépend du degré de maturité de la graine. Il reconnaît que, dans sa note de 1908, il a accordé trop d'importance et d'influence à l'action de l'acide acétique. La proportion d'amidon que peut contenir la moutarde de table dépend surtout du degré de maturité des graines et de la proportion plus ou moins grande de son laissée dans la préparation.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du niobium en présence du tantale. — M. C. E. TAYLOR (*Dissertation Columbia University*, 1909, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 818). — Le principe de la méthode est basé sur ce fait que, si l'on ajoute de l'acide succinique à une solution de niobium et de tantale dans SO_4H^3 concentré, la solution peut être fortement diluée sans formation d'aucun précipité, et, dans la solution diluée, le niobium peut être déterminé par réduction à l'aide du zinc et titrage au permanganate de potassium, sans intervention gênante du tantale.

0 gr.2 à 1 gr. du minerai sont fondus avec 5 à 10 gr. de bisulfate de potassium; on traite le produit de la fusion par l'eau, et l'ou

porte à l'ébullition ; on filtre sur un entonnoir en caoutchouc ; on lave d'abord à l'eau chaude, puis avec plusieurs portions successives (15 à 20 cc.) de sulfure d'ammonium jaune, chaud, ensuite avec de l'eau chaude, avec SO^4H^2 dilué et enfin avec de l'eau chaude.

Le résidu blanc, composé de silice, d'acides niobique et tantalique, est dissous sur le filtre à l'aide de l'acide fluorhydrique chaud et dilué, et la solution est additionnée de 10 cc. de SO^4H^2 concentré, puis chauffée jusqu'à dégagement d'abondantes fumées blanches ; on répète cette dernière opération une fois, puis on laisse refroidir ; on verse dans 500 cc. d'eau froide ; on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre ; le produit insoluble est lavé à l'eau bouillante, séché, calciné fortement pendant 10 minutes, puis pesé. On obtient la somme des acides niobique et tantalique.

On fond ensuite les oxydes avec 5 gr. de bisulfate de potassium ; le produit fondu est chauffé avec 10 cc. de SO^4H^2 concentré, et la solution limpide est tranvasée dans un becher, le creuset étant rincé avec 30 cc. de SO^4H^2 concentré ; on laisse refroidir, puis on ajoute 2 gr. d'acide succinique et 20 cc. d'une solution aqueuse saturée d'acide succinique, en un mince filet et en agitant continuellement.

La solution est diluée à 200 cc. en agitant, puis chauffée à 75° et passée à travers un *réducteur* de 0 m. 50 de longueur sur 2 centimètres de diamètre, rempli d'amalgame de zinc [préparé en agitant 600 gr. de zinc chimiquement pur, passant au tamis de 20 à 30 mailles, avec une solution de nitrate mercurique acide (0 gr. 5 de mercure dissous dans 25 cc. d' AzO^3H concentré et dilué à 250 cc.), lavant à l'eau, agitant avec SO^4H^2 dilué et conservant sous l'eau].

Le réducteur rempli de l'amalgame est prêt à être employé en faisant passer à travers 200 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100, puis le remplissant avec SO^4H^2 à 20 p. 100 et chauffant à 75° . La solution niobique est passée alors à travers, puis 50 cc. de SO^4H^2 à 20 p. 100 et 200 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100.

La solution réduite est alors titrée au moyen du permanganate de potassium. 1 cc. de solution N/10 = 0,007052 de Nb^2O^3 (pent-oxyde de niobium).

La réduction et le titrage se font dans une atmosphère d'acide carbonique.

La méthode est beaucoup plus sûre et plus rapide que la cristallisation fractionnée des fluorures doubles de niobium, de tantalite et de potassium.

P. P.

Recherche et dosage du plomb dans l'eau potable. — M. G. PINCHBECK (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 663). — 1^o Recherche. — A 100 cc. d'eau, placés dans une capsule de porcelaine à émail exempt de plomb, ajouter quelques

gouttes d'acide acétique et quelques cc. de solution d'hydrogène sulfuré. Une coloration jaune-brunâtre se produit avec quelques dixièmes de milligr. de plomb par litre. Pour éliminer le cuivre, on ajoute un excès d'ammoniaque à une autre prise d'essai de l'eau acidulée ; on filtre s'il y a un précipité d'oxyde ferrique, et le liquide est évaporé à siccité : au résidu on ajoute une goutte d'HCl, quelques gouttes d'eau et du ferrocyanure de potassium.

La présence du plomb peut être confirmée par le chromate de potassium.

2^o *Dosage.* — On emploie la méthode colorimétrique en comparant l'eau, qui doit être incolore (ou préalablement décolorée), additionnée d'acide acétique et d'hydrogène sulfuré, avec une solution titrée de plomb obtenue par dilution d'une solution de 0gr.16 d'azotate de plomb pulvérisé sec par litre d'eau exempte de plomb. Cette solution renferme un dixième de milligr. par cc. Lorsque l'eau ne renferme que des traces de plomb, on peut la concentrer par le procédé indiqué par Frerich, lequel consiste à filtrer à plusieurs reprises un litre d'eau sur un tampon de coton de verre, qui retient tout le plomb ; le coton de verre cède ensuite à l'acide acétique au dixième bouillant le plomb qu'il a retenu. Le volume étant ramené à 100 cc. avec l'eau distillée pure, on examine au colorimètre.

L'eau potable ne doit pas contenir plus de un millionième de plomb.

A. D.

Dosage de l'acidité libre dans les bains électrolytiques de cuivre.

— M. de DEBAISIEUX (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1909, p. 310, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 891). — La présence d'acide libre dans un bain électrolytique de cuivre a une influence importante sur la proportion de métal déposé, et il est souvent nécessaire de contrôler rapidement cette acidité.

Sims a proposé d'ajouter 4 gouttes de méthylorange à la solution diluée, de manière que 100 cc. contiennent environ 3 gr. de sulfate de cuivre, puis de titrer avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à teinte verte. L'auteur confirme cette méthode et montre que $\text{SO}_4\text{H}^2\text{N}/2$ et le bicarbonate de sodium peuvent être titrés avec exactitude en présence de quantités variables de sulfate de cuivre.

Les courbes de neutralisation de l'acide libre avec des quantités croissantes de NaOH, en présence du sulfate de cuivre, montrent qu'une limite inférieure vers le point de neutralité est obtenue par le méthylorange, puis la courbe reste horizontale jusqu'à ce que le sel de cuivre soit précipité, et elle s'élève ensuite jusqu'au point neutre atteint avec la phénolphtaléine.

P. T.

Détermination du zinc, du cuivre et du cobalt par l'ammoniaque. — M. W. VAUBEL (*Zeits. für angew. Chemie*, 1909, n° 35, p. 4716). — La filtration des précipités obtenus par la lessive de soude dans les solutions de zinc, de cuivre et de cobalt est souvent très difficile, et les lavages sont toujours très pénibles. Les précipitations obtenues par l'ammoniaque sont plus faciles à traiter ; bien que les trois métaux précités donnent avec l'ammoniaque des combinaisons doubles solubles, on peut arriver à des séparations quantitatives.

La solution acide du sel est d'abord neutralisée aussi exactement que possible au papier de tournesol avec le carbonate de soude. Dans le cas de sel de zinc, on ajoute un peu de phénolphtaléine, puis de l'ammoniaque jusqu'à coloration rouge ; on chauffe à l'ébullition jusqu'à précipitation complète : on obtient rapidement cette précipitation, même s'il y a un petit excès d'ammoniaque. Par contre, il faut éviter un excès notable, car il faut alors prolonger l'ébullition, ce qui a pour effet d'attacher le précipité aux parois du flacon. La neutralisation préalable à la soude est indispensable, car la présence de sels ammoniacaux rend la précipitation incomplète ou même impossible.

Dans le cas du cobalt, la coloration de la phénolphtaléine est plus difficile à reconnaître, mais on y parvient avec un peu d'exercice et même sans employer d'indicateur. Un petit excès d'ammoniaque n'a pas d'inconvénient.

Dans le cas du cuivre, à la place du virage de la phénolphtaléine, on se guide sur l'apparition de la coloration bleu foncé de la combinaison cupro-ammoniacale. Celle-ci est détruite par l'ébullition, et le cuivre se précipite sous forme d'oxyde brun très facile à filtrer.

On peut avoir une idée de la quantité de zinc et peut-être aussi de cuivre et de cobalt en solution, lorsqu'on emploie une solution ammoniacale de richesse connue ; la quantité d'ammoniaque employée correspond approximativement à celle du métal, en admettant naturellement qu'on a fait exactement la neutralisation préalable de l'acide libre par la soude.

Dans cette nouvelle méthode de séparation, il est important de neutraliser avec la soude et d'éviter l'excès d'ammoniaque.

La méthode n'est applicable ni au nickel, ni au manganèse.

E. S.

Séparation quantitative du nickel et du cobalt. — M. PRITZE (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 694, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 818). — La méthode Rosenheim-Huldschinsky est basée sur le fait que le sulfocyanure de cobalt-ammonium est soluble dans un mélange d'alcool amylique et d'éther, tandis que le sel correspondant du nickel est insoluble. Ces métaux peuvent

ainsi être séparés en agitant avec un dissolvant organique une solution aqueuse contenant les sels doubles.

L'auteur a appliqué cette méthode aux alliages contenant 98 à 99 p. 100 de nickel et 1 à 2 p. 100 de cobalt, et il a constaté que de petites quantités variables du sel de nickel sont toujours dissoutes avec du sel de cobalt.

Pour la séparation de ces petites quantités de nickel, la méthode à la diméthylglyoxime donne des résultats plus satisfaisants qu'un second traitement à l'alcool amylique et à l'éther.

P. T.

Analyse électrolytique des bronzes. — M. A. FISCHER, (*Zeits. Elektroch.*, 1909, p. 591, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 985). — On pèse 0 gr. 5 à 0 gr. 6 de tournures très fines, qu'on chauffe doucement avec une solution de 6 gr. d'acide tartrique et 1 gr. d'acide monochloracétique, en ajoutant de temps en temps AzO^3H (2 cc. à 2 cc. 5 au total).

En présence de l'acide monochloracétique, l'alliage se dissout plus rapidement, et la stabilité de la solution obtenue est plus grande.

On alcalinise par NaOH ; on chauffe à 90°, et l'on acidifie avec 2 gr. d'acide tartrique.

La séparation du cuivre s'exécute par la méthode de Sand, la solution étant chauffée à son point d'ébullition ; on emploie un potentiel de 0,7 à 0,8 volt, afin de séparer les dernières traces de cuivre ; le dépôt de cuivre est complet en 20 à 30 minutes ; la solution, privée de cuivre, est concentrée à 120 cc., rendue ammoniacale et additionnée de 1 gr. de sulfate d'ammoniaque pur, de 16 cc. de sulfure d'ammonium et 2 à 3 gr. de sulfite de sodium, afin de réduire les polysulfures ; puis on fait bouillir doucement durant 5 minutes en agitant vigoureusement.

Les sulfures de zinc, de plomb et de fer ainsi précipités sont filtrés et dissous dans AzO^3H ; le plomb est séparé par SO^4H^2 , et le zinc, après précipitation du fer sous forme d'hydrate, est réduit de la solution alcaline.

L'étain est obtenu tout à fait pur par électrolyse de la solution des sulfosels à 40-50°, pendant 5 à 10 minutes avec un courant d'environ 3 ampères, l'anode tournant à 500 révolutions par minute. La cathode est recouverte au préalable de cuivre. Durant l'électrolyse, on ajoute du sulfite de soude. L'analyse complète dure 5 heures environ.

P. T.

Dosage de l'iode par l'argent métallique. — MM. J. GOOCH et C. C. PERKINS (*Am. Journ. of Science*, 1909, p. 33, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 834). — L'iode

peut être déterminé gravimétriquement en solution neutre ou alcalinisée par le bicarbonate de soude, en agitant la solution avec de l'argent métallique, en présence de l'iodure de potassium et dans un flacon rempli d'hydrogène. On détermine l'augmentation du poids de l'argent. La meilleure forme du métal et la plus facile à obtenir est celle formée électrolytiquement sur une petite cathode de platine oscillante dans une solution de nitrate d'argent. L'anode de platine est enfermée dans un vase poreux. Le flacon contenant une quantité pesée d'argent est agité jusqu'à ce que la coloration de l'iode disparaisse (15 à 20 minutes pour 0 gr. 65 d'iode dans 50 cc. de liquide); le liquide est ensuite dilué et filtré sur un creuset de Gooch, et le résidu d'argent et d'iodure d'argent est lavé, séché à 130-140° et pesé.

P. T.

Innocuité des ustensiles de cuisine en nickel. — M. K.-L. B. LEHMANN (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 162). — Le nickel commence à prendre place, à côté du cuivre, de l'étain et du fer blanc, parmi les métaux utilisés pour la confection des ustensiles de cuisine. Les aliments cuits dans les vases en cuivre ou dans les métaux étamés contiennent du cuivre, du zinc et de l'étain. Le même phénomène se produit avec les ustensiles en nickel. L'auteur a trouvé 2 milligr. de ce métal dans un kilogr. d'aliments cuits dans des vases en nickel. Or, il a injecté à des chiens et à des chats des quantités de sels de nickel correspondant à 6 ou 10 milligr. de métal par kilogr., et la santé des animaux n'a pas été compromise. On doit donc considérer le nickel comme aussi inoffensif que les métaux ci-dessus mentionnés.

Dosage de l'acide benzoïque dans les viandes et les graisses. — MM. K. FISCHER et O. GRUENERT (*Zeits. Untersuch. Nahrungs Genussm.*, 1909, p. 721, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 849). — 50 gr. du produit finement divisé sont mélangés avec 100 cc. d'alcool à 50°, et le mélange est acidifié avec SO^4H^2 dilué; après un contact de 30 minutes, pendant lesquelles on agite fréquemment, on exprime dans une mousseline, et le liquide, rendu alcalin, est chauffé au bain-marie pour chasser l'alcool; lorsque le volume est réduit à 50 cc. environ, on additionne de 5 gr. de chlorure de sodium; on acidifie avec SO^4H^2 , et l'on chauffe à l'ébullition; on refroidit; on filtre; le filtratum est agité avec de l'éther, et l'extrait éthéré, lavé à l'eau, est évaporé à basse température.

On extrait ainsi environ 50 à 60 p. 100 de l'acide benzoïque présent.

Pour l'essai au perchlorure de fer, on dissout une partie dans l'eau contenant AzH^3 ; on évapore jusqu'à réduction à un volume

de 1 cc., et l'on ajoute 1 goutte d'une solution de chlorure ferrique à 1 p. 100.

On a pu ainsi déceler 0,02 p. 100 d'acide benzoïque dans de la viande fraîche et dans de la viande fumée, et 0,01 p. 100 dans les graisses.

L'essai de Brevans (formation de bleu d'aniline en ajoutant à l'acide benzoïque une solution de chlorhydrate de rosaniline dans l'aniline) ne donne aucun résultat dans le cas des viandes et des graisses.

La réaction de Röhrig (conversion de l'acide benzoïque en benzoate d'éthyle) a permis de déceler 0,02 p. 100 d'acide benzoïque dans la viande fraîche et 0,01 dans les graisses, mais n'a donné aucun résultat pour les viandes fumées.

P. T.

Brucine. — MM. H. LEUCHS ET W. GEIGER (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 635). — Par l'action de l'anhydride sulfureux et du bioxyde de manganèse, les auteurs ont pu obtenir trois acides brucine-sulfoniques, qui ont pour pouvoir rotatoire α_D à 20° = - 241°3, + 29°2, et + 156°8. Le premier de ces acides $C^{23}H^{20}O^7Az^2S$, traité par l'acide azotique dilué, est transformé en une substance rouge brillant $C^{21}H^{20}O^7Az^2S$. L'action directe de l'acide azotique sur la brucine donne une coloration rouge, due probablement à une coloration analogue.

A. D.

Dosage des halogènes dans les combinaisons organiques. — MM. P. DOBRINER et A. OSWALD (*Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 643). — A. Stepanoff recommande, pour la séparation des halogènes, l'action du sodium et de l'alcool. Il donne les indications suivantes : on introduit la substance pesée dans une fiole d'Erlenmeyer contenant 20 à 40 cc. d'alcool à 98° ; cette fiole est munie d'un réfrigérant ascendant et placée sur un bain-marie ; on introduit du sodium métallique en grand excès par le réfrigérant, de manière à obtenir continuellement une forte réaction ; on emploie une quantité de sodium environ vingt-cinq fois plus grande que celle exigée par la théorie. Après dissolution du sodium, le contenu de la fiole est dilué avec 20 à 40 cc. d'eau, et l'on sépare l'alcool par distillation. Le liquide refroidi est additionné d' AzO^3H jusqu'à réaction fortement acide. L'halogène est alors titré suivant la méthode de Volhard. N. B.

Essai de la lécithine. — M. M. MORIGI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1909, p. 753). — Le dosage de l'azote et du phosphore constitue le meilleur procédé d'essai de la lécithine. Les

proportions normales sont de 3,80 à 3,90 p. 100 de phosphore et à 1,70 p. 100 d'azote. Le rapport des deux éléments est de 2,21.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par POST et NEUMANN. Tome second, deuxième fascicule : *Sucre de betterave ; sucre de canne ; amidon et fécule ; dextrine ; glucose ; documents officiels concernant les produits alimentaires sucrés*. 1 vol. de 300 pages, avec 120 fig. (A. Hermann et fils, éditeurs, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 8 fr. — Nous avons, au fur et à mesure de leur publication, signalé les divers fascicules de l'important ouvrage de Post et Neumann. Le fascicule allemand correspondant au fascicule actuel comprenait toute la série des industries agricoles. MM. Chenu et Pellet ont cru bon, étant donné l'importance de leurs additions, de le diviser en deux parties, et le présent fascicule ne comprend que le *sucre de betterave*, l'*amidon*, la *fécule*, la *dextrine* et le *glucose*, auxquels ils ont ajouté un chapitre sur le *sucre de canne* et un appendice donnant tous les documents officiels concernant les produits alimentaires sucrés.

Dans le chapitre *Sucre de betterave*, l'auteur allemand M. le professeur Fruhling, dont on connaît la compétence en matière de sucrerie, a traité d'une façon magistrale toute la question du contrôle chimique ; il y a décrit avec un soin tout particulier les différentes méthodes d'analyse, donnant pour chacune d'elles une description complète du mode opératoire, de façon que le lecteur puisse réussir immédiatement les différents dosages. Dans ce chapitre, les traducteurs ont suivi l'exemple du Dr Fruhling, et, grâce à l'expérience qu'ils ont acquise dans les principaux laboratoires sucriers, ils ont pu décrire dans leurs additions toute une série de méthodes pratiques dont l'exactitude ne le cède en rien à la rapidité d'exécution.

Dans le chapitre concernant le *Sucre de canne*, chapitre qui n'existe pas dans l'édition allemande, MM. Pellet et Chenu ont surtout insisté sur l'analyse de la matière première, décrivant avec tous les détails voulus les différentes méthodes de dosage du sucre dans la canne.

M. le Dr E. Parow a donné, dans le chapitre suivant, tous les procédés de dosage nécessaires pour le contrôle de la fabrication de la fécule, de l'amidon, de la dextrine et du glucose. Toutes les analyses concernant le dosage de l'amidon en général ont été spécialement étudiées avec beaucoup de soin, et l'ensemble constitue une étude remarquable sur la fabrication de toute cette série de produits dont la base est constituée par la matière amyliacée.

Enfin, les lecteurs trouveront, dans l'appendice qui termine ce fascicule, divers documents officiels sur les produits alimentaires sucrés, tels que les définitions et opérations régulières adoptées par les Congrès internationaux de Genève et de Paris pour la répression des fraudes alimentaires, les méthodes officielles françaises d'analyse des produits sucrés et de recherche des antiseptiques et des édulcorants, etc.

Tafeln zum Gebrauche bei der Bestimmung von Brechungsindices nach der Methode der konstanten Deviation von 40° (Tableau pour servir à la détermination des indices de réfraction par la méthode de déviation constante de 40°), par J. F. EIJKMAN,

professeur à l'Université de Groningen. (Gebroeders Hoitsema, éditeur à Groningen). Prix broché : 6 marks, relié : 7.50 marks. — Dans la détermination des indices de réfraction par la méthode de déviation constante de 40°, un prisme creux, de 50° d'angle suffit pour la plupart des liquides. Si un tel prisme est rempli avec un liquide d'indice $n = 1,67316$, la déviation obtenue est de 40°, lorsque le prisme est dans la position de minimum de déviation. Avec des indices moindres, il faut tourner le prisme d'un certain angle d'autant plus grand que l'indice sera plus petit. Soit φ l'angle du prisme, J l'angle d'incidence, l'indice n est donné par les relations :

$$n = \frac{\sin J}{\sin i} ;$$

$$tgi = \frac{\sin \varphi}{\frac{\sin (\varphi + 40^\circ - J)}{\sin J} + \cos \varphi} .$$

Le tableau établi par Eijkman permet d'éviter tout calcul. C'est une table à double entrée, donnant la partie décimale de l'indice (avec cinq chiffres) pour les valeurs courantes de φ et J de 10' en 10'.

N. B.

Untersuchung der Mineralöle und Fette (Essai des bulles minérales et des corps gras), par le Dr D. Holde, 3^e édition, revue et augmentée. 1 vol. de 450 pages. (Julius Springer, éditeurs, Berlin). Prix relié : 12 marks. — Cet ouvrage est un exposé succinct mais très complet des méthodes d'essais tant physiques que chimiques, pouvant être appliquées aux huiles minérales, aux goudrons et aux corps gras saponifiables. L'ouvrage est divisé en six chapitres, traitant successivement des huiles minérales et de leurs dérivés, de l'asphalte naturel, des cires minérales, des goudrons obtenus par la distillation de la houille, du lignite, des schistes et de la tourbe, des graisses et des cires saponifiables, et enfin des produits industriels dérivés de ces dernières, tels que bougies stériques, savons, vernis, dégras, etc. Pour chaque classe de produits, l'auteur indique d'abord le mode de formation et les sources, ainsi que les traitements industriels. La détermination des constantes physiques et les recherches chimiques sont traitées avec détails. En résumé, cet ouvrage sera d'une très grande utilité au chimiste et à l'ingénieur spécialisés dans cette partie de l'industrie chimique.

N. B.

Les falsifications des denrées alimentaires et la loi du 1^{er} août 1905, par G. PAGÈS, ingénieur agronome, maître

de conférences à l'École nationale d'agriculture de Montpellier. 4 vol. de 400 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 7 fr. 50. — Le livre de M. Pagès se divise en deux parties principales.

Dans une première partie, après un essai de définition de la falsification proprement dite, la falsification en elle-même est étudiée pour chaque denrée alimentaire, avec l'indication des substances, nuisibles ou non, dont l'addition est punie par la loi de 1905.

Suivent des considérations économiques. Puis l'auteur montre combien il est difficile pour l'expert d'apprécier dans beaucoup de cas la falsification des denrées alimentaires complexes, telles que le vin, le lait et le beurre.

L'étude détaillée de la loi de 1905 et de ses applications constitue la deuxième partie. L'auteur s'est efforcé de mettre en lumière les formalités du prélèvement d'échantillons et de l'expertise contradictoire.

L'auteur s'occupe ensuite de l'intervention possible des Syndicats ; enfin, un dernier chapitre est consacré à la jurisprudence depuis 1905.

La chimie et la bactériologie du brasseur, par J. FLAMAND, chef des travaux de chimie à l'Institut de brasserie de Gand. 1 vol. de 368 pages (chez l'auteur, 15, boulevard du Fort, à Gand). Prix : 13 fr. — Ce traité est le résultat des études et de l'expérience personnelle de l'auteur, qui dirige les travaux de chimie à l'Institut de brasserie de Gand. Ces fonctions lui ont appris les difficultés qu'on rencontre dans les Ecoles de brasserie lorsqu'on veut mettre les étudiants, généralement mal préparés par des études chimiques tout à fait rudimentaires, à même de tirer du travail du laboratoire tout le profit qu'on est en droit d'en attendre.

Ce livre comble cette lacune et sera consulté avec le plus grand fruit par tous ceux qui utilisent en brasserie les services de la chimie.

Cet ouvrage s'adresse à tous ceux qui, étudiants, chimistes, ingénieurs ou praticiens, ont besoin de se rendre compte de la valeur d'un produit, de contrôler une fourniture, de surveiller la marche de la fabrication. L'ouvrage de M. Flamand se caractérise en ce que, à côté de la description des méthodes d'analyse les plus exactes de tous les produits employés en brasserie, se trouvent des bases d'appréciation des produits analysés. Ces bases d'appréciation constituent à elles seules un recueil complet, indispensable aux brasseurs et aux malteurs pour l'appréciation des produits achetés, vendus ou fabriqués.

Le pain, fabrication rationnelle, historique, par l'intendant militaire SÉRAND. 1 vol. de 162 pages, avec fig. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands-Augustins, Paris VI^e). Prix : 4 fr. 50. — Dans son livre, l'intendant militaire Sérand expose, d'après le règlement sur les subsistances militaires, la marche pratique suivie pour la fabrication du pain. Puis il initie le lecteur aux théories pastoriennes et étudie la biologie des fermentations, c'est-à-dire l'action diastasique, les fonctions vitales des microbes et la relation entre le phénomène diastasique et le phénomène vital.

Il dit ensuite quelques mots de la chimie des fermentations des hydrates de carbone et des fermentations des matières azolées.

Enfin, il examine la fermentation alcoolique et l'introduction de la zymase dans la pâte, puis il étudie les fermentations bactériennes et la concurrence vitale des levures et des bactéries.

Après avoir parcouru cet ouvrage, le lecteur aura l'avantage de connaître les relations de similitude qui unissent les diverses fermentations. La panification, surtout, aura moins de secrets pour lui. Il pourra dégager les causes génératrices des phénomènes et, partant, pénétrer les secrets des ouvriers mystérieux et infiniment petits auxquels se rattache une chimie complexe et capricieuse, restée trop longtemps inconnue.

Agenda Dunod pour 1910 (Chimie), à l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels, professeurs, pharmaciens, directeurs et contre-maîtres d'usines, par E. JAVET. 1. vol. relié en peau souple, de 400 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 3 fr. — Cet agenda contient, sous un format de poche, la quintessence de ce qui intéresse le chimiste. On y trouve, en effet, condensées, les notions essentielles de physique, de chimie générale et analytique, des explications pratiques et une foule de tables et formules usuelles d'une recherche facile. Entre autres additions apportées à l'édition nouvelle, nous avons surtout remarqué des tables alcalimétriques et acidimétriques donnant les teneurs pour chaque double millième spécifique et souvent même pour chaque millième.

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

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Prix proposés par la Société chimique de France et pouvant être décernés à l'Assemblée générale de 1910. — *Prix du Syndicat des huiles essentielles* (fondation Pillet). — Etude de la solubilité des huiles essentielles dans l'alcool éthylique réduit à divers degrés (de 30° à 95°). Valeur du prix : 500 fr.

Le Syndicat impose la condition que le prix ne pourra être accordé que pour un travail ayant été publié dans le *Bulletin de la Société chimique*.

Prix de la Pharmacie centrale de France (fondation Buchet). — Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel. Valeur du prix : 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques. — 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). Valeur du prix : 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des corps gras. — 1^o Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses aussitôt après l'abattage des animaux et qui peuvent influencer le goût

et l'odeur des *premiers jus* servant à la fabrication de l'oléo-margarine.

2^o Etude des procédés permettant, pendant la clarification des premiers jus, une élimination complète des impuretés en suspension, gouttelettes d'eau et membranes, celles-ci devenant, en peu de temps, des centres d'altération.

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'Inspection spéciale. (Secrétariat du Syndicat, 40, rue du Louvre). Valeur du prix attaché à chacune des questions : 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines. — Trouver un procédé pratique et rapide, basé sur une réaction chimique, pour reconnaître le degré de blutage d'une farine (cette question offre un intérêt spécial pour le contrôle des farines présentées à l'apurement des comptes d'admission temporaire et des farines destinées à l'alimentation de l'armée, lesquelles, depuis une décision récente, doivent être blutées à 70 0/0). (Secrétariat du Syndicat, à la Bourse de commerce). Valeur du prix : 200 fr.

Prix de la Chambre Syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris, en collaboration avec M. Houdard. — 1^o Rapport entre les différents extraits, c'est-à-dire extrait à 100°, extrait densimétrique, extrait dans le vide, l'extrait sec ayant pratiquement une très grande importance dans les transactions et dans l'interprétation de l'analyse ;

2^o Procédé nouveau pour le dosage de la glycérine dans les vins, et spécialement dans les vins sucrés ;

3^o Recherche de l'acide tartrique ajouté aux vins ;

4^o Méthode simple et générale pour découvrir les matières colorantes artificielles dans les vins. (Secrétariat du Syndicat, 2, rue du Pas-de-la-Mule). Valeur du prix pour la solution de l'une ou l'autre de ces questions : 500 fr.

La Chambre syndicale n'ayant pu, l'année dernière, décerner le prix entier, elle admet gracieusement que, dans le cas où le prochain travail serait d'une valeur indiscutable et jugé tel par la Commission de la Société chimique et par son Conseil d'administration, le prix de 500 fr. pourrait être doublé.

Prix Chevreul. — 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 kilogramme 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. Valeur du prix : 3.000 fr.

Conditions générales. — Les membres étrangers à la Société peuvent concourir pour ces prix.

Les candidats dont les travaux n'ont pas été publiés au *Bulletin* devront envoyer, avant le 1^{er} mars 1910, 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 siégera, 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.

Concours pour un emploi de répétiteur chargé de cours (sciences chimiques) à l'Ecole coloniale d'agriculture de Tunis. — Un concours pour un emploi de répétiteur chargé de cours (sciences chimiques) à l'Ecole coloniale d'agriculture de Tunis aura lieu à Tunis, Paris et Marseille les 30 et 31 mai 1910.

Sont seuls admis à concourir les candidats âgés d'au moins 22 ans et de moins de 30, porteurs du diplôme d'ingénieur agronome et de celui des Ecoles nationales d'agriculture, de l'Ecole coloniale d'agriculture de Tunis, de l'Ecole de physique et de chimie industrielles de Paris ou de celui de licencié-ès-sciences.

Pour tous renseignements concernant ce concours, s'adresser à M. le chef de service de l'Office du Gouvernement tunisien, à Paris (galerie d'Orléans — Palais-Royal).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

CHIMISTE 12 ans de pratique industrielle, 8 ans chef de laboratoire dans importante usine, cherche à reprendre une petite industrie sérieuse à Paris ou dans la banlieue; accepterait association. — Adresser les offres aux initiales R. F. au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne Paris 3^e.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'acide borique dans les mélanges complexes, et en particulier dans les cendres d'origine organique,

PAR MM GABRIEL BERTRAND et H. AGULHON.

Après avoir examiné systématiquement les procédés de recherche du bore et élaboré une méthode permettant de caractériser les très petites quantités, souvent même les traces de ce métalloïde qui peuvent se trouver dans les matières d'origine animale ou végétale (1), nous avons été logiquement amenés à opérer de même en ce qui concerne le dosage.

Après la séparation préalable et légèrement modifiée de l'acide borique à l'état d'éther méthylique, nous opérons la saponification, puis nous titrons suivant la méthode de R.-T. Thomson (2), avec application du procédé de C. Jones (3). Dans son ensemble, cette technique concorde à peu près avec celle qui a été utilisée déjà par Copaux et Boiteau (4), et mieux encore par Binet du Jassonneix (5), dans leurs recherches sur les combinaisons métalliques du bore. Elle en diffère par certains détails, principalement dans la première partie de l'opération, les quantités de bore que nous avons à doser étant beaucoup plus petites et se trouvant engagées dans des mélanges plus complexes. Son application est plus générale, et les résultats qu'elle fournit sont plus précis, surtout lorsqu'il s'agit de doser de faibles proportions d'acide borique.

Voici la description détaillée des différentes phases de l'opération, que nous supposerons effectuée, pour fixer les idées, sur des cendres végétales.

Séparation de l'acide borique. — Nous avons d'abord suivi les indications données par Jay et Dupasquier (6), mais nous y avons bientôt renoncé, et nous nous sommes servis de l'appareil de Moissan, mais, au lieu d'effectuer, comme ce savant, 6 ou 7 distillations successives avec de petites quantités d'alcool méthylique en présence d' AzO^3H , nous ajoutons, d'un coup, une plus

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 45.

(2) *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. XII, p. 432.

(3) *Am. Journ. of science*, t. VII, 1899, p. 147.

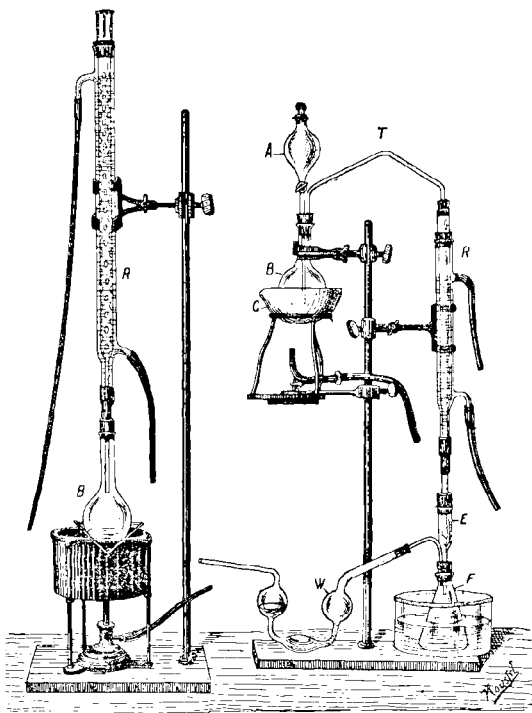
(4) *Bull. Soc. chim.* 4^e série, t. V, 1909, p. 217.

(5) *Recherches sur les combinaisons du bore avec quelques métaux*. Thèse, Paris, 1909.

(6) *Comptes rendus Ac. des sc.*, t. CXXI, 1895, p. 260.

grande quantité d'alcool et de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, l'éthérisation n'est plus aussi limitée, et l'entraînement de l'acide borique est extrêmement rapide.

D'autre part, nous évitons l'emploi de l'eau ammoniacale ou d'un alcali quelconque pour fixer les vapeurs de borate de méthyle; ce serait s'encombrer sans raison d'une quantité assez importante de sels et par suite d'un volume de liquide défavorable au titrage. Nous ajoutons simplement, dans le tube laveur qui termine l'appareil, un peu d'alcool méthylique pur.



Un échantillon de 5 gr. de cendres, qui n'ont pas besoin d'être complètement exemptes de charbon, est introduit dans le ballon B, dont la capacité totale est de 200 cc. environ; on adapte le bouchon muni de l'ampoule à robinet; l'appareil étant complètement monté, on verse par l'ampoule 50 cc. d'alcool méthylique, purifié comme nous l'avons indiqué dans notre mémoire antérieur (1), puis 10 à 15 cc. de SO_4H^2 pur (2); l'acide carbonique se

(1) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 45.

(2) S'il s'agissait de doser l'acide borique contenu dans un borate ou dans un mélange de peu de volume, il suffirait d'employer, avec 2 à 3 cc. de

dégage; le mélange s'échauffe fortement, et la distillation commence; on la poursuit en allumant le bec de gaz placé sous le bain de sable S. L'usage du bain de sable ou mieux de limaille de fer recuite est préférable au bain de chlorure de calcium employé par Moissan; il est plus propre et permet un chauffage plus rapide et plus intense. Pendant la distillation, il est utile d'agiter un peu le mélange en réaction, ce qui est facile en saisissant tout l'appareil par la tige; on chauffe jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs blanches de SO^2H^2 dans le ballon; on laisse refroidir, et, plutôt pour laver le réfrigérant que pour compléter l'entraînement de l'acide borique qui est déjà terminé, on verse de nouveau dans le ballon 20 cc. d'alcool méthylique, et l'on distille comme précédemment.

L'entraînement total de l'acide borique, dans les conditions que nous venons d'indiquer, est vérifié par l'expérience. En traitant dans le ballon 0 gr.0888 d'acide borique pur par 20 cc. seulement d'alcool méthylique et 2 à 3 cc. de SO^2H^2 , le titrage, effectué comme on le verra plus loin, a donné 0 gr.0893, soit, à 0 gr.0004 près, la quantité d'acide borique mise en expérience; une seconde distillation avec 40 cc. d'alcool, ajouté sur le résidu contenu dans le ballon, n'a plus donné d'acide borique perceptible par titrage: une seule goutte d'eau de baryte a suffi pour obtenir le virage persistant.

Le liquide de condensation se rassemble dans la fiole conique F, plongée dans un bain d'eau froide; les traces d'éther méthylborique qui tendraient à s'échapper sont retenues dans le tube laveur de Will et Warentrapp, qui contient un peu d'alcool méthylique.

Lorsque la distillation est terminée, on fait passer le liquide du tube laveur dans la fiole conique; on ajoute quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine, et l'on neutralise par l'eau de baryte saturée à froid; après virage, on ajoute un excès de ce réactif (au moins 20 cc.) et l'on distille l'alcool méthylique au bain-marie; lorsque l'alcool est chassé, on sature l'excès de baryte par HCl au dixième; le liquide se décolore par l'acide carbonique dégagé; on ajoute une goutte d'hélianthine, et l'on continue l'addition d'HCl jusqu'à virage au rose; on met une goutte d'HCl en plus, et l'on porte le liquide ainsi acidifié à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant une dizaine de minutes, afin de chasser l'acide carbonique. En prenant un bon réfrigérant, on

SO^2H^2 , 20 cc. d'alcool méthylique pour la première distillation et 40 cc. pour la deuxième.

peut faire bouillir sans crainte de perdre la moindre trace d'acide borique avec la vapeur d'eau. Le liquide est alors prêt pour le titrage.

Titration de l'acide borique. — Dans cette opération, on ne doit employer que des liquides exempts d'acide carbonique; par conséquent, l'eau destinée au lavage et les différentes solutions, sauf, bien entendu, la solution titrée de baryte, doivent être portées à l'ébullition au moment de l'emploi; on transvase le liquide à titrer dans un verre à expériences; on rince le ballon avec un peu d'eau bouillie, puis on verse dans le liquide, goutte à goutte, un mélange d'iodure et d'iodate de potassium (10 p.100 d'iodure et 4 p.100 d'iodate); l'iode mis en liberté par le petit excès d'HCl libre qui se trouve présent colore le liquide en jaune; on fait disparaître cette coloration au fur et à mesure par addition d'un peu d'hyposulfite de sodium pulvérisé; lorsqu'il ne reste plus d'HCl libre, et que la réaction est terminée, le liquide garde la teinte neutre de l'hélianthine introduite avant la saponification. Il ne reste plus qu'à titrer l'acide borique libre.

On verse alors peu à peu de la baryte préalablement titrée avec de l'acide borique séché dans le vide sur SO_4H^2 et dissous dans l'eau distillée bouillie. La liqueur ne tarde pas à devenir rose à cause de la phénolphaléine qu'elle renferme; on ajoute, par petites portions, de la mannite pure en poudre fine; le liquide devient jaune clair; on verse à nouveau de la solution de baryte, puis une pincée de mannite, et ainsi de suite jusqu'à ce que la coloration rose persiste malgré une dernière addition de mannite. D'après le volume de solution de baryte titrée, on calcule la quantité d'acide borique présent.

L'emploi de la mannite dans le titrage de petites quantités d'acide borique doit être préféré à celui de la glycérine, qui renferme généralement des impuretés nuisibles à un dosage rigoureux. Le volume du liquide dans lequel on effectue le titrage est, dans notre mode opératoire, généralement compris entre 15 et 25 cc., et la quantité de mannite qu'on y ajoute est de 0 gr. 50 à 2 gr. Les divers auteurs qui ont utilisé la méthode de titrage à la glycérine s'accordent pour ajouter 30 p.100 de cette substance à la solution boriquée dont le volume est, du fait même de leur mode opératoire, beaucoup plus considérable que le nôtre. Dans ces conditions, les moindres impuretés de la glycérine entachent d'une erreur relativement importante la détermination des petites quantités d'acide borique.

Voici un tableau des dosages obtenus par la méthode décrite ci-dessus, entraînement méthylique compris, à partir d'acide

borique pur et sec, pesé à chaque expérience. Les deux derniers de ces dosages ont été exécutés en présence du fluorure de sodium (Jay indique les fluorures comme apportant des perturbations dans le dosage par sa méthode). Les expériences que nous donnons, où le rapport du fluorure de sodium à l'acide borique est de beaucoup supérieur à celui qui existe dans les cendres végétales ou animales, montrent que notre méthode est applicable, sans grande cause d'erreurs, aux recherches biologiques (1).

Acide borique		Erreur	Erreur p. 100	
pesé	titré (2)			
116,40	116,42	+ 0,02	+ 0,02	
117,10	117,02	- 0,08	- 0,07	
81,40	81,53	+ 0,13	+ 0,17	
72,60	72,69	+ 0,09	+ 0,12	
69,50	69,70	+ 0,20	+ 0,28	
67,30	67,37	+ 0,07	+ 0,09	
47,00	46,70	- 0,30	- 0,60	
28,00	28,20	+ 0,20	+ 0,70	
22,30	22,70	+ 0,40	+ 1,40	
(0 gr. 07 NaF)	94,70	94,56	- 0,14	- 0,15
(0 gr. 02 NaF)	113,00	114,00	+ 1,00	+ 0,87

Nous pourrions encore citer l'expérience suivante : 2 gr. 784 de cendres de Laminiaire ont donné 0 gr. 019 d'acide borique ; on a pris une nouvelle quantité de cette cendre égale à la première, et, après y avoir ajouté 0 gr. 067 d'acide borique pur, on a effectué un second dosage, qui a donné un chiffre total de 0 gr. 0839 d'acide borique, au lieu de $0 \text{ gr. } 0190 + 0 \text{ gr. } 0670 = 0 \text{ gr. } 0860$.

On voit, par ces divers exemples, que le dosage de l'acide borique dans les mélanges complexes, et en particulier dans les cendres de matières organiques, peut être effectué avec une très grande précision par la technique que nous proposons.

Nouvelle méthode d'analyse par les courbes de miscibilité ; son application aux huiles servant à l'alimentation (3),

Par M. E. LOUISE,
Professeur à la Faculté des sciences de Caen,
Directeur de la station agronomique du Calvados.

I. — Un certain nombre de corps liquides chimiquement

(1) On trouvera dans la thèse de l'un de nous une série de dosages d'acide borique dans les cendres végétales (H. Agulhon, Thèse, Paris, 1910).

(2) L'eau de baryte titrée employée pour les dosages de ce tableau correspondait à 5 milligr. d'acide borique par cc.

(3) Ce travail a été publié dans les *Annales des falsifications* de janvier 1910

définis ont la propriété de donner des mélanges *doubles* ; je me propose de montrer que l'étude des propriétés spéciales de ceux-ci peut servir à déterminer des constantes caractéristiques nouvelles pour ces liquides et à les identifier avec des types connus ; cette étude constitue, dès lors, la base de nouvelles méthodes d'analyse physique destinées à la recherche des falsifications, notamment pour certains produits commerciaux qui sont des mélanges à proportions variables non chimiquement définies.

II. — Le nombre des mélanges doubles, correspondant à des liquides différents, qui peuvent être utilisés pratiquement, est encore assez limité ; mais j'ai pu, en modifiant la manière d'opérer, étendre ces méthodes à beaucoup d'autres corps. Il suffit, par exemple, de dissoudre ces corps dans un mélange double convenablement choisi et d'étudier les modifications que les propriétés spéciales de ce dernier ont subies par le fait de cette addition. Les nouvelles constantes du mélange double peuvent servir à caractériser le corps en question.

III — On conçoit, dès lors, que, indépendamment du but pratique que nous poursuivons ainsi, la méthode puisse s'appliquer à la détermination des poids moléculaires ; c'est une étude que j'ai déjà commencée.

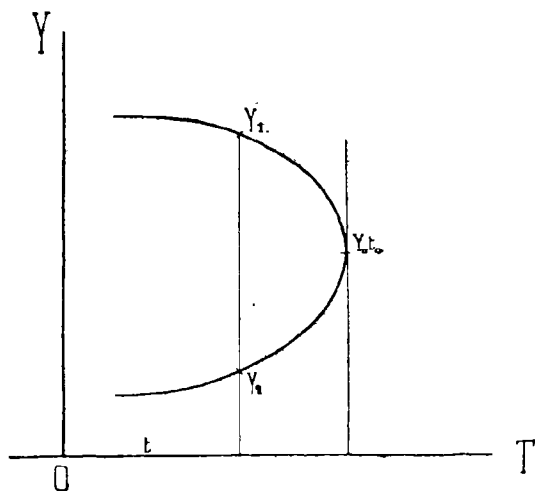
Dans ce premier mémoire, je ferai connaître les traits généraux de la méthode, en prenant pour exemple le premier mélange double que j'ai étudié et qui est formé d'huile de colza (1) et d'acétone. Après l'interprétation mathématique très sommaire du phénomène, j'exposerai l'application de la méthode aux huiles destinées à l'alimentation ; je ferai connaître ultérieurement la suite de mes recherches pratiques et théoriques.

Si, à la température ordinaire, on ajoute peu à peu de l'acétone à une quantité déterminée d'huile, on observe diverses phases : tout d'abord, le mélange est limpide, et l'acétone semble se dissoudre dans l'huile ; puis, lorsque la proportion d'acétone atteint une certaine valeur, le mélange se trouble et se sépare bientôt en deux couches, qui, par le repos, sont parfaitement limpides ; enfin, la proportion d'acétone augmentant toujours, la couche inférieure diminue graduellement de volume, tandis que la couche supérieure augmente, et il arrive un moment précis où les deux couches se confondent en un seul liquide homogène qui ne change plus d'aspect par de nouvelles additions d'acétone.

Si nous considérons le mélange, huile et acétone, lorsqu'il est séparé en deux couches à une température t , et si nous appe-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 16 juillet 1907.

lors y_1 et y_2 les poids d'huile contenus dans 1 gr. des liquides constituant respectivement les deux couches, nous pouvons vérifier expérimentalement que ces deux nombres sont constants lorsqu'on continue à ajouter de l'acétone, les deux couches étant séparées; mais, si nous faisons varier la température, les valeurs de ces deux nombres se modifient; elles se rapprochent l'une de l'autre si la température s'élève peu à peu, et elles finissent par



se confondre pour une température déterminée; y_1 est égal alors à y_2 . Si la température s'élève encore, le mélange reste indéfiniment homogène. Ce phénomène peut être représenté graphiquement en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les poids d'huile y_1 , y_2 . Dans la partie du plan où la courbe existe, à une abscisse t correspondent les deux ordonnées y_1 et y_2 ; lorsque t augmente, les deux ordonnées se rapprochent; pour la valeur extrême de t , elles se confondent.

Leur point de rencontre peut être considéré comme un point critique, et nous admettons qu'en ce point la tangente est verticale.

Cette tangente partage le plan en deux régions; à droite, quelles que soient la température et les proportions d'huile et d'acétone, le mélange reste homogène; à gauche, quelle que soit la température, avec des proportions convenablement choisies d'huile et d'acétone, on a toujours un mélange double.

Le phénomène que nous venons de décrire avec l'acétone et l'huile de colza n'est pas particulier à celle-ci; on le retrouve chez beaucoup d'autres, telles que l'huile d'olive, de coton, de

sésame, d'arachide, etc., et d'autres liquides qui ne sont pas des corps gras.

La courbe dont nous venons de parler est *unique* pour un mélange de deux liquides déterminés, et, si l'un des liquides, l'acétone dans l'exemple précédent, est toujours identique à lui-même, on comprend que cette courbe caractérisera l'autre liquide.

De ces considérations résulte naturellement une méthode *pratique* pour rechercher si deux liquides A et B, qui ne réagissent pas chimiquement l'un sur l'autre, sont susceptibles de donner un mélange double : on crée une enceinte convenablement refroidie (j'admettrai la température de -12° , toujours facile à obtenir); dans cette enceinte, on plonge un tube à essai dans lequel on met une petite quantité du liquide A. Celui-ci étant refroidi à la température de l'enceinte, on ajoute peu à peu le liquide B; on voit alors si, pour une proportion convenable de A et de B, le mélange double se forme.

Transformation de la courbe caractéristique. — La courbe caractéristique d'un mélange double obtenu avec deux liquides A et B (acétone et huile dans l'exemple choisi) oblige l'expérimentateur à déterminer les poids y_1, y_2 pour les diverses valeurs de t . C'est là une opération d'une exécution délicate et assez longue à réaliser; aussi prenons-nous de préférence des poids *variables* d'huile, auxquels nous ajoutons un volume *constant* d'acétone. Nous déterminons alors la température à laquelle le mélange double se produit. Son apparition se traduit par un trouble, et sa disparition, qui est *subite*, se manifeste par l'éclaircissement de la liqueur, très facile à saisir; pour un poids d'huile déterminé, ce point de trouble, apprécié par un thermomètre au dixième, porte le nom de *point de miscibilité*; l'ensemble des points de miscibilité constitue la *courbe de miscibilité*.

En admettant que la courbe donnée par le mélange double soit une parabole représentée par :

$$(y - y_0)^2 = 2p(t_0 - t)$$

il est facile d'établir l'équation de la courbe de miscibilité; son étude peut servir de guide et expliquer certaines particularités que vérifie l'expérience. Pour l'obtenir, il suffit de poser

$y = \frac{P}{P + \pi}$, P représentant les poids variables et π le poids du volume constant d'acétone choisi. La courbe de miscibilité est dès lors représentée par :

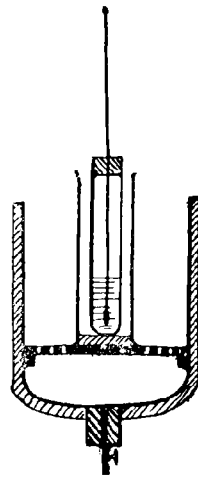
$$t = t_0 - \frac{1}{2p} \left[\frac{P}{P + \pi} - y_0 \right]^2.$$

Cette courbe en P et t , dans laquelle je prends les P comme abscisses et les t comme ordonnées, est du troisième degré ; on conçoit que les parties pour lesquelles P est positif soient les seules intéressantes au point de vue physique. On verra dans l'étude des huiles d'alimentation la forme générale de la branche de courbe qu'on trouve par l'expérience. On remarquera que cette courbe a, dans sa partie utile, un point d'inflexion situé à droite du point le plus haut ; elle se confond donc là sensiblement avec une droite ; et, expérimentalement, quelques points suffisent pour la déterminer.

Appareil. — L'appareil dont je me sers pour ce genre d'expérience se compose :

1° D'un récipient métallique entouré de feutre, de forme cylindro-conique, portant un robinet à sa partie inférieure pour l'écoulement des eaux provenant du mélange réfrigérant ;

2° D'un récipient métallique de forme cylindrique, pouvant entrer dans le premier. Ce récipient intérieur, mobile, porte un fond d'un diamètre à peu près égal à celui du cylindre extérieur et vient se poser sur des butoirs spéciaux soudés à celui-ci. La partie annulaire de ce fond est percée de petits trous par lesquels vient s'égoutter l'eau du mélange réfrigérant qu'elle supporte ;



3° D'un thermomètre sensible au dixième, dont l'échelle se trouve dans des limites de température convenables ;

4° D'une série de gros tubes à essais en verre mince.

Opération. — On dispose un mélange réfrigérant, glace et sel, entre les deux récipients, et l'on pèse dans les gros tubes à essai en verre mince des poids différents de l'huile à étudier. Pour obtenir le point de miscibilité correspondant au point P de l'un des tubes de verre, on ajoute à ce poids d'huile une quantité constante d'acétone (20 cc. par exemple), et l'on ferme le tube avec un bouchon de liège traversé par le thermomètre, dont le réservoir plonge dans le liquide.

Le tube ainsi préparé et renfermant le mélange parfaitement limpide est porté dans le cylindre intérieur. On a eu soin de mettre un peu d'alcool dans ce dernier pour servir d'intermédiaire entre le mélange réfrigérant et le tube à mélange double. Ce der-

nier, soumis au refroidissement, se trouble bientôt au moment où les deux liquides se séparent; on retire alors le tube qui le renferme de son bain d'alcool, en rendant le liquide trouble homogène par le renversement alternatif du tube sur les parties supérieure et inférieure. Il arrive un moment où le tube s'éclaircit subitement; en faisant la lecture du thermomètre au moment précis où le phénomène se produit, on a la température t qui correspond au point de miscibilité du mélange obtenu avec le poids P d'huile. Cette opération, qu'on peut renouveler s'il est besoin, dure à peine quelques minutes. En faisant la même opération avec les autres tubes renfermant des poids P d'huile différents, on aura la courbe de miscibilité de l'huile étudiée. Cette opération exige au plus une demi-heure.

Remarque. — Dans mes premières expériences, en opérant, à quelques instants d'intervalle, sur divers échantillons d'une huile déterminée qu'on traite par la même acétone, j'ai pu constater des variations sensibles dans la courbe de miscibilité. En opérant, à quelques jours d'intervalle, sur un même échantillon d'une huile déterminée qu'on traite encore par l'acétone provenant du même flacon, j'ai pu faire des constatations analogues.

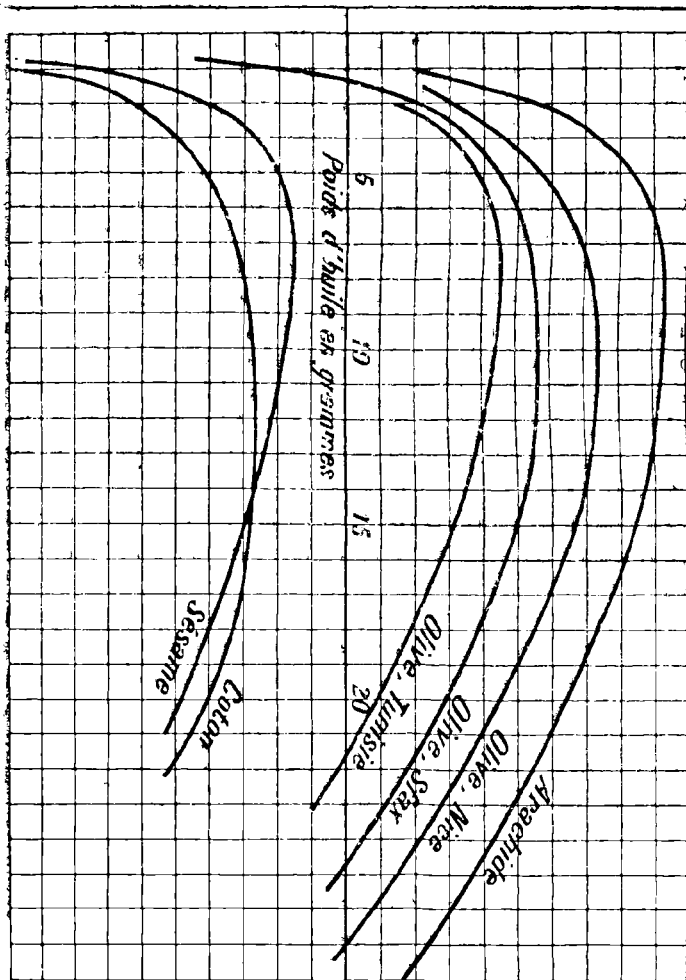
Après avoir envisagé successivement diverses hypothèses pour expliquer ces différences, j'ai pu m'assurer qu'elles provenaient exclusivement, dans le premier cas, de traces d'eau variables accompagnant à *peu près toutes les huiles commerciales, même les plus limpides*, et, dans le second cas, de l'hydratation de l'acétone par la vapeur d'eau de l'atmosphère. Il devenait donc indispensable, pour régulariser la méthode, d'opérer avec de l'huile sèche et avec *de l'acétone toujours semblable à elle-même*.

- *Préparation de l'huile.* — L'huile à étudier est filtrée, s'il est nécessaire, à la température de 15°, pour séparer les glycérides dont le point de solidification est inférieur à cette température, et elle est abandonnée pendant 3 jours dans le vide en présence de SO_2 sous une épaisseur de 1 centim. environ. La dessiccation à l'étuve altère la composition de l'huile, peut-être en raison même de l'eau qu'elle renferme primitivement.

Préparation de l'acétone. — L'acétone dont je fais usage est d'abord débarrassée d'un excès d'eau; à cet effet, elle est agitée avec du carbonate de soude calciné, filtrée rapidement, puis distillée dans un ballon surmonté d'une allonge renfermant encore du carbonate de soude sec; on recueille le produit passant à 56°-57°. Pour en fixer la constance, surtout au point de vue de l'humidité, je prends comme point de départ l'alcool absolu. Ce dernier, grâce à un mélange double qu'il forme avec un pétrole

distillant à 210-225°, permet de créer un pétrole *type*; et celui-ci, grâce à un mélange double qu'il forme avec l'acétone, permet à

Températures



son tour de créer une acétone *type* (1). Pour préserver l'acétone *type* de toute altération provenant de l'humidité, il convient de la

(1) *Alcool et pétrole*. — La courbe est construite avec un volume constant de pétrole, soit 20 cc. et des volumes croissants d'alcool absolu; avec le *type* de pétrole adopté, 10 cc. d'alcool en particulier donnent une température de miscibilité de + 4°.

Pétrole et acétone. — La courbe est construite avec un volume constant d'acétone, soit 20 cc., et des volumes croissants de pétrole; avec le *type* d'acétone adopté, 10 cc. de pétrole *type* en particulier donnent une température de miscibilité de + 1°.

placer dans un gros réservoir à robinet avec un tube mesureur qui permet de faire des prises exactes de 20 cc. avec rentrée d'air sec.

La méthode étant ainsi définitivement établie, j'ai pu faire d'abord l'étude des huiles servant à l'alimentation. J'ai opéré sur des produits authentiques comprenant 9 échantillons d'huile d'olive, et respectivement 2 échantillons d'huiles de sésame, de coton, d'arachide.

Les courbes correspondant respectivement à divers échantillons d'une même espèce d'huile sont à peu près parallèles dans la branche presque droite de la courbe, et très rapprochées les unes des autres ; en ce qui concerne les huiles d'olive, ces courbes sont comprises entre les extrêmes que je représente sur la figure. Les huiles de coton et de sésame, utilisées fréquemment pour la falsification de l'huile d'olive, donnent des courbes situées au dessous de l'axe des abscisses, et très éloignées des courbes de l'huile d'olive. Les courbes des huiles d'arachide sont au-dessus du groupe des huiles d'olive, sans en être cependant très éloignées (1).

Les courbes correspondant à des mélanges de ces diverses huiles viennent se placer, comme j'ai pu m'en assurer, entre les courbes des huiles isolées.

Les résultats que je viens de résumer me permettent de distinguer des crus d'huile, et d'identifier des échantillons d'huile de même espèce. Si, par l'analyse, on a déterminé qualitativement une falsification d'huile d'olive opérée au moyen d'huile de sésame, de coton, on peut trouver approximativement la proportion du mélange par la comparaison des courbes ; l'arachide présente à cet égard moins d'exactitude.

La recherche du formol dans les vins,

Par M. A. HUBERT, Dr ès sciences
Directeur du Laboratoire œnologique de Béziers.

Les *Annales des falsifications* de janvier 1910 (2) publient une étude de MM. Rouillard et Goujon, chimistes au Laboratoire central des fraudes, sur la recherche du formol employé sous forme d'hexaméthylène-tétramine ou urotropine pour le désulfitage des vins et des moûts, ainsi que sur la réaction qui se produit dans cette opération.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 26 juillet 1909.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 110.

Ce que les auteurs ne disent pas, c'est que l'urotropine forme, avec l'acide sulfureux, un composé partiellement insoluble dans un liquide alcoolique. La diminution de la quantité d'acide sulfureux n'est pas uniquement due à la formation d'une combinaison non décelable par les méthodes usuelles d'analyse auxquelles font allusion les chimistes du laboratoire des fraudes.

Quant à la combinaison stable de l'acide sulfureux et de l'urotropine, je l'ai personnellement mentionnée, il y a quelques mois, dans les *Annales de chimie analytique* (1909, p. 453), mais des essais plus récents m'ont permis de reconnaître que, si le dosage de l'acide sulfureux exécuté par la méthode de Rippert sur un moût traité à l'hexaméthylène-tétramine donne une diminution importante sur la dose réelle, il n'en est plus de même lorsqu'on emploie la méthode de Haas, et qu'au contraire, dans ce dernier cas, on retrouve la presque totalité de l'acide sulfureux. Il faut toutefois noter que cette différence ne se constate plus quelques jours après l'addition.

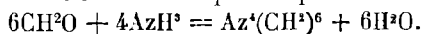
Je ne partage pas non plus l'optimisme des chimistes du laboratoire des fraudes, lorsqu'ils indiquent la réaction qui permet de déceler la formaldéhyde ou ses combinaisons.

En effet, cette réaction est commune aux aldéhydes en général et fera, par conséquent, déclarer formolés des vins naturels dont beaucoup contiennent des quantités parfois très appréciables d'aldéhydes ; on pourrait aussi accuser d'avoir été l'objet de manipulations délictueuses les mistelles, les vins légalement vinés, puisque les alcools renferment des aldéhydes.

Est-ce à dire que le chimiste se trouve complètement désarmé devant la fraude ? Certes non, à la condition toutefois de limiter l'emploi de la réaction officielle :

1° A la recherche du formol sur les moûts (mûtés) qui, n'ayant pas été soumis à une fermentation même partielle ou à une addition d'alcool, ne renferment pas d'aldéhydes naturels ;

2° A l'établissement d'un premier triage parmi les vins ; on recherchera alors le formol sur les types ayant donné une réaction positive, en utilisant la méthode de Légler, modifiée par Schaffer : 100 cc. de vin sont additionnés de 5 cc. d'acide phosphorique (D = 1,3) et distillés ; on recueille environ 30 cc. de distillatum, qu'on alcalinise avec 5 cc. de potasse normale ; au bout d'un quart d'heure, on neutralise très exactement par SO_2H^2 ; on ajoute un excès d'ammoniaque normale ; on agite et l'on abandonne pendant trois heures ; on titre alors l'excès d'ammoniaque. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :



Un cc. d'ammoniaque normale équivaut à 45 milligr. de formaldéhyde.

M. Alba, chef de mon laboratoire, afin d'augmenter encore la précision de cette méthode et d'éviter les ennuis de la préparation d'ammoniaque normale, dont le titre varie facilement, utilise une liqueur de concentration quelconque, mais voisine de celle de la solution normale; il ajoute à 30 cc. d'alcool titrant environ 40°, de la potasse, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, comme dans l'essai ci-dessus; il laisse également en contact pendant 3 heures et titre en même temps le distillatum du vin à examiner et l'alcool ainsi préparé, en utilisant le tournesol comme indicateur. La différence entre les deux résultats donne la teneur du vin en formaldéhyde.

Le prof. Schaffer indique que, dans certains cas de dose faible de formaldéhyde, il est bon de distiller les $\frac{3}{4}$ du vin dans un courant de vapeur d'eau.

Une note récente du laboratoire des fraudes (1) déclare que, dans la description de la méthode officielle, il y a eu un oubli et qu'on doit ajouter 1 cc. de SO^2H^2 pur au bisulfite de rosaniline. Il est regrettable que cette modification ait été introduite, car si auparavant la méthode avait le défaut de réagir également avec les vins riches en acétaldéhyde, actuellement elle est totalement dénuée de sensibilité. Pourquoi ne pas utiliser tout simplement, pour cette recherche, le réactif d'Arnold et Mentzel? Ces chimistes ajoutent au distillatum du vin, préalablement additionné d'acide phosphorique, 3 centigr. de chlorhydrate de phénylhydrazine, 4 gouttes de chlorure ferrique et 10 gouttes de SO^2H^2 concentré. Schaffer, qui l'a expérimenté à fond, déclare qu'un vin doit avoir plus de 6 gr. par litre d'acétaldéhyde pour donner une coloration rouge, alors qu'il suffit de 0 gr. 05 de formaldéhyde (2).

Il y a encore un indice presque certain qu'un vin a été additionné d'un antiseptique (disons formol ou utrotropine, puisque ce sont les antiseptiques à la mode), c'est la dose d'acide sulfureux; lorsque, dans un vin édulcoré ou un moût partiellement fermenté, on retrouve 200 à 250 milligr. d'acide sulfureux total ou une dose inférieure, on peut avoir une quasi-certitude, à moins, bien entendu, d'un titre alcoolique suffisamment élevé. Tous ceux qui manipulent ce genre de vins savent, en effet, qu'une dose

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 124.

(2) Je crois devoir signaler comme pouvant être intéressante la méthode de Voisenet (voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 13), qui permet de déceler la formaldéhyde à côté de l'acétaldéhyde, celle-ci ne réagissant pas dans les conditions de l'expérience.

aussi faible d'acide sulfureux est presque toujours, pour ne pas dire toujours, impuissante à empêcher leur fermentation.

L'urotropine étant le résultat de la combinaison entre le formol et l'ammoniaque, il paraîtrait, à première vue, que le dosage de l'ammoniaque pourrait confirmer la manipulation frauduleuse ; mais, si l'on opère sur un moût, on ne saura jamais si cet ammoniaque n'y préexistait pas, et, s'il s'agit d'un vin sec édulcoré avec un moût préalablement additionné d'urotropine, ce qui est le cas le plus fréquent, la dose d'ammoniaque sera tellement faible qu'on n'osera pas conclure.

Dans le cas où le service des fraudes voudrait pouvoir sévir avec chances de succès, il devrait surtout prélever ses échantillons sur des moûts ou, à défaut, sur des mûtés légaux (partiellement fermentés) de préférence aux vins édulcorés, dans lesquels le formol est presque toujours très dilué.

Pour terminer, nous ajouterons que très souvent, en chauffant un peu de vin dans un tube à essais, après en avoir oxydé l'acide sulfureux par un peu de peroxyde de calcium, on perçoit nettement l'odeur du formol ajouté.

Méthode générale de dosage de l'azote nitrique,

Par M. SALLE.

Nous avons reçu de M. Salle la lettre suivante :

Paris, 22 janvier 1910.

« A la suite d'un article relatif au dosage de l'azote nitrique que j'ai publié dans la *Revue de chimie industrielle* et dont un extrait a paru dans les *Annales de chimie analytique* d'octobre 1909, M. Pozzi-Escot a formulé, dans le numéro du 15 décembre des mêmes *Annales*, quelques critiques relativement à l'action réductrice des sels ferreux en solution alcaline et à la valeur du procédé que je préconise.

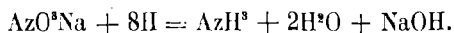
« Croyant utile de réfuter quelques-unes de ses assertions, je vous prie de vouloir bien publier ma méthode détaillée dans un numéro prochain de votre journal.

« Les détails théoriques et pratiques que j'ai cru devoir exposer aideront, je l'espère, à faire sanctionner par la pratique industrielle une méthode dont le principe remonte à plus d'un demi-siècle.

« Recevez, etc. ».

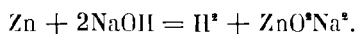
Principe de la méthode. — Si l'on chauffe un nitrate dans un liquide alcalin au milieu duquel se forme de l'hydrogène à l'état

naissant, tout l' AzO^3H se transforme en ammoniaque, et, de la quantité de cette dernière, on peut déduire celle du premier :

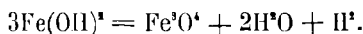


L'hydrogène naissant est produit en solution alcaline par l'action simultanée du zinc et d'un sel ferreux.

Le zinc se dissout à chaud dans les alcalis avec dégagement d'hydrogène et formation de zincate de sodium :



Traité à l'ébullition par la soude, l'hydrate ferreux devient noir en se transformant partiellement en oxyde magnétique, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène (*Dict. Wurtz*, tome I, II^e partie, page 1409).



L'hydrate ferreux en solution alcaline possède des propriétés réductrices tout comme le zinc ou l'aluminium. Nous pourrions citer une foule de réactions dans lesquelles cette propriété réductrice de l'hydrate ferreux en liqueur alcaline est mise à profit.

L'indigotine, par exemple, est réduite et transformée en indigo blanc sous l'action de la chaux et du sulfate ferreux (*Dict. Wurtz*, tome II, 1^{re} partie, page 103). Dans les mêmes conditions, l'acide picrique est transformé en acide amidodinitrophénique.

En résumé, c'est grâce à l'action combinée de deux réducteurs que nous arrivons à transformer rapidement et complètement l'azote nitrique en azote ammoniacal.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 600 à 700 cc., on met 0 gr. 50 du nitrate à analyser, 200 cc. d'eau distillée, 5 gr. de zinc en poudre, 1 à 2 gr. de sulfate ferreux et 50 cc. de lessive de soude à 36°; on place dans le col du ballon une petite toile métallique et par-dessus un léger tampon de coton de verre. Ce dispositif a pour but d'empêcher tout entraînement de soude avec la vapeur d'eau. On adapte le ballon à l'appareil distillatoire, qui, le plus fréquemment, est un simple tube de verre, et l'on porte rapidement à l'ébullition. Les vapeurs ammoniacales sont entraînées par la vapeur d'eau au fur et à mesure de leur formation et sont recueillies dans SO^4H^2 titré. La distillation est effectuée en 35 minutes. Dans les laboratoires industriels, on emploie des solutions de SO^4H^2 d'un titre quelconque, voisin cependant des solutions normales.

Choix des réducteurs. — On pourra s'étonner que nous ayons rejeté l'aluminium comme agent de réduction; c'est le côté pratique qui nous a fait renoncer à son emploi. Même en copeaux, l'aluminium provoque la formation d'une mousse très épaisse, qui

oblige à conduire l'opération en deux phases: 1^o réduction du nitrate; 2^o distillation de l'ammoniaque produite. Encore ne peut-on commencer la distillation qu'autant que l'aluminium s'est entièrement solubilisé, ce qui nécessite un temps assez long. De plus, l'opérateur est tenu de surveiller attentivement son dosage, d'où perte de temps inutile. Ce sont ces différents inconvénients qui ont fait rejeter jusqu'à ce jour toutes les méthodes dans lesquelles l'aluminium est employé comme agent de réduction.

La réduction des nitrates par le zinc ou l'aluminium en solution alcaline est incomplète.

L'emploi d'un sel ferreux seul donnerait également des résultats trop faibles.

Avantages de la méthode. — Cette méthode est générale. Elle s'applique à tous les nitrates et aux nitrites.

Les phosphates alcalins ne retardent pas le dégagement d'ammoniaque et n'empêchent pas la réduction complète des nitrates; cette méthode peut donc être avantageusement employée pour le dosage de l'azote nitrique dans les engrais composés.

Résultats analytiques	Théorie	Résultats trouvés par notre méthode
Nitrate de soude pur . .	16,47	16,39
» de plomb pur . .	8,45	8,47
» d'argent pur . .	8,23	8,29
Nitrite de soude pur . .	20,28	20,22

Nouveau procédé pour le dosage rapide de l'alcool,

PAR M. D. SIDERSKY,

Dans les différentes industries de fermentation, il est indispensable d'avoir à sa disposition une méthode rapide pour doser l'alcool dans un vin fermenté ou en cours de fermentation, et nous croyons rendre service aux chimistes en leur signalant un procédé nouveau, très original, imaginé par un chimiste autrichien, M. Henri Rapeller, lequel offre l'avantage d'être très rapide, sans que cette précieuse qualité puisse nuire à l'exactitude du résultat.

Ce procédé est basé sur le principe de la miscibilité de l'éther dans l'alcool de haute concentration. On opère de la manière suivante: à 20 cc. du liquide alcoolique à essayer, on ajoute 10 cc. d'éther sulfurique ($D = 0,724$), et l'on agite les deux liquides dans une éprouvette fermée; après repos, les deux liquides se séparent nettement en deux couches; on ajoute alors, d'une burette graduée, des quantités successives d'alcool à 98°, en agi-

tant après chaque addition ; on remarque que la couche éthéro-alcoolique diminue progressivement ; on continue les additions d'alcool jusqu'au moment où la dernière goutte fait disparaître toute trace de couche éthérée ; on lit alors sur la burette graduée le volume d'alcool fort ajouté, exprimé directement en tant pour 100 d'alcool contenu dans le liquide essayé, la burette étant graduée en conséquence. On emploie pour le mélange une éprouvette à col très étroit, permettant de distinguer facilement la séparation des deux couches.

Ce procédé élégant a fait l'objet d'un brevet d'invention allemand (D. R. P., n° 213.259), sans doute à cause de la burette spéciale dont on se sert. Nous ferons remarquer toutefois que ce n'est pas la première fois qu'un procédé analytique a été breveté, tout comme un procédé de fabrication d'un produit industriel ; il y a une trentaine d'années, Scheibler se fit breveter pour son fameux procédé de dosage du sucre dans la betterave par extraction alcoolique, et, comme il était impossible d'imposer aux chimistes des droits de licence sur leurs opérations scientifiques, ces derniers ont préféré remplacer l'appareil breveté (l'extracteur Scheibler) par un autre, faisant le même office (celui de Soxhlet, modifié par Sichel), tout en utilisant le principe scientifique du procédé.

Il est probable qu'il en sera de même pour le brevet Rapeller ; on remplacera la burette spéciale par une burette ordinaire, dont on établira facilement la formule empirique.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'acide dithionique et des dithionates.

— M. BAUBIGNY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 6 décembre 1909). — On ne connaît pas de procédé permettant de séparer l'acide dithionique pour en faire le dosage ; on a proposé plusieurs méthodes reposant sur un dosage de l'acide sulfureux résultant de sa transformation ; la meilleure méthode consiste à attaquer le dithionate par SO^{II} , à entraîner à l'aide d'un courant de gaz carbonique l'acide sulfureux qui se dégage et à le recevoir dans une solution titrée d'iode ; à la fin de l'expérience, le titre de cette solution d'iode donne, par différence, la quantité d'acide sulfureux formé, et par suite le poids d'acide dithionique décomposé.

Avec cette méthode, il se produit encore des erreurs qui ne sont pas négligeables. M. Baubigny préfère oxyder l'acide dithionique et doser SO^{II} qui se produit par oxydation.

Afin de se rendre compte de l'exactitude de ce procédé, il a opéré en vase ouvert et en vase fermé, et il a produit l'oxydation du dithionate soit avec l'eau régale 2 volumes d'HCl et 1 volume d'AzO³H concentrés), soit avec AzO³H (D = 30° Baumé) et addition de temps à autre de chlorate de potasse.

En vase ouvert, 20 p.100 de l'acide dithionique échappent à l'oxydation; en vase fermé, le résultat est plus satisfaisant, mais l'oxydation est encore incomplète, et M. Baubigny a constaté que le succès de l'opération n'est assuré que si l'on opère *par voie sèche*.

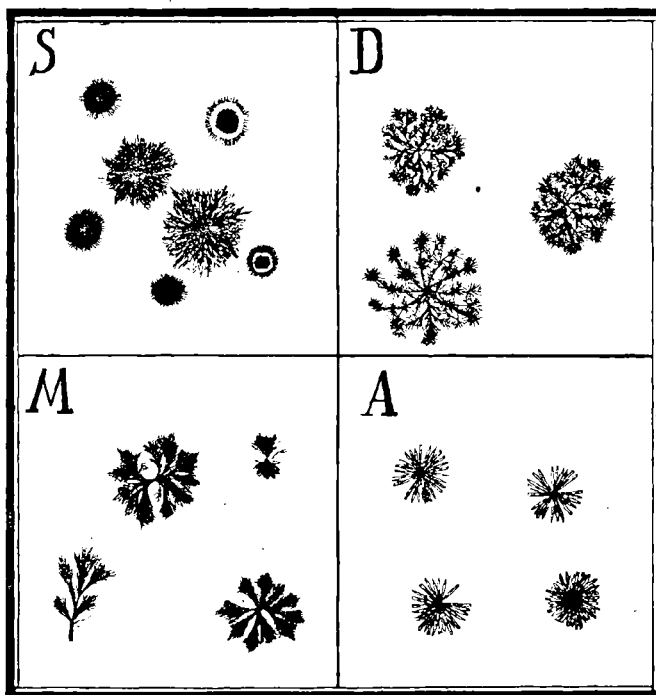
On ajoute à la solution de dithionate exempte de sulfate et de sulfites un mélange à poids égaux de nitrate et de carbonate alcalin (12 à 15 fois le poids du dithionate); s'il se produit un précipité, qui indique la présence d'un métal autre qu'un métal alcalin, on filtre et on lave; on évapore à siccité dans un creuset de platine placé sur une capsule de porcelaine; lorsque la masse s'épaissit, on diminue la flamme et l'on couvre l'orifice du creuset en platine avec un verre de montre, afin d'éviter les projections; on recouvre le creuset d'un entonnoir qui forme comme une étuve le protégeant contre le refroidissement; lorsque la masse saline est sèche (ce qu'on reconnaît à la cessation du frémissement qu'on entend dans le creuset), on augmente la température, de manière à déterminer la fusion de la masse; on reprend ensuite cette masse par l'eau; la solution est placée dans une fiole de Bohême; on l'acidifie par l'acide nitrique et l'on chauffe à 100°, afin de chasser le gaz carbonique et les vapeurs nitreuses; on précipite par le nitrate de baryum en excès; on lave le précipité, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

Par cette méthode, M. Baubigny a obtenu dans trois dosages successifs des chiffres à peu près concordants.

Diagnose des alcools de valence supérieure à quatre, notamment de la mannite, de la sorbite et de la dulcité. — M. G. DENIGÈS (*Bull. de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1909, p. 433). — On commence par opérer, au moyen de l'eau bromée, la transformation d'une fonction alcoolique secondaire en fonction cétonique; on dissout dans 1 cc. d'eau 0 gr.1 de l'alcool plurivalent à essayer; on ajoute 10 cc. d'eau bromée à 0 cc.6 de brome pour 100 cc. d'eau; on chauffe au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, puis on fait bouillir pour chasser l'excès de brome; on abandonne au bain-marie bouillant, pendant 20 minutes, un mélange à volumes égaux d'acétate de phénylhydrazine et du liquide obtenu après le traitement bromé, puis on laisse refroidir, et l'on examine au microscope.

L'*arabite* donne ainsi des groupes de lamelles très étroites, fusiformes, convergeant autour d'un centre; la *mannite* donne les

formes en pinceaux, en éventails ou en branches de genêt, bien connues de la fructosazone, identique, comme on sait, à la glucosazone et à la mannosazone; avec la *sorbite*, on obtient des groupements en hérissons ou en châtaignes, rappelant ceux de la lactosazone; la *dulcite* donne des aiguilles lancéolées, très aiguës, rayonnant autour d'un centre et isolées ou fixées en épis, le long d'un axe. Quant à l'osazone de la perséulose, correspondant à la *perséite*, elle rappelle, à s'y méprendre, celle de l'érythrite; elle



est constituée, comme elle, par des amas cristallins, qui, examinés au microscope et après avoir écrasé la préparation en appuyant assez fortement sur la lamelle, afin d'amener la dissociation des faisceaux cristallins, se présentent sous l'aspect de longues aiguilles prismatiques, rectilignes quand leur élasticité peut s'exercer librement, souvent flexueuses lorsqu'elles n'ont pas été suffisamment dissociées.

Les figures ci-dessus, obtenues avec un grossissement de 40 à 50 diamètres, correspondant à la sorbite (S), à la mannite (M), à la dulcite (D), à l'arabite (A), représentent ces diverses osazones, que leur point de fusion permet aussi de caractériser. C'est ainsi que le dérivé correspondant à l'arabite fond vers 160°; à la sorbite, vers 182°; à la dulcite, 2 ou 3° plus haut; enfin le dérivé correspondant à la mannite fond à 204-205°.

En opérant sur des quantités suffisantes (5 centigr., au moins, d'alcool plurivalent pour 50 cc. d'eau bromée), on peut déterminer le pouvoir rotatoire des liquides finalement obtenus et en tirer d'utiles indications : c'est ainsi qu'avec la mannite, et grâce au fructose produit, la rotation devient lévogyre.

Tous ces liquides sont réducteurs, et la détermination quantitative de leur action réductrice peut même fixer sur la nature de l'alcool plurivalent correspondant.

L'action du permanganate de potassium sur les alcools que nous examinons ici conduit à des mélanges aldéhydiques trop complexes pour pouvoir être utilement appliqués en analyse.

Quant à celle du bioxyde de plomb, elle est du même ordre de celle que l'auteur a déjà signalée à propos de la glycérine et de l'érythrite (1) : elle entraîne la dislocation complète de la molécule alcoolique avec production prépondérante de formol.

Réaction de la strychnine. — M. MALAQUIN (*Soc. de pharmacie de Paris*, séance du 1^{er} décembre 1909). — M. Malaquin a découvert une nouvelle réaction de la strychnine ; pour appliquer cette réaction, on doit opérer sur une solution très étendue, dont on prend 1 cc. dans un tube ; on ajoute 1 cc. d'HCl pur et 1 gr. de zinc chimiquement pur, décapé avec AzO^3H et rincé avec l'eau distillée ; on laisse réagir à froid pendant quelques minutes ; on porte ensuite à l'ébullition, et l'on refroidit ; on prend alors, dans le fond d'un tube bien sec, 2 cc. de SO^2H^2 pur et concentré : on verse avec précaution sur cet acide le liquide contenu dans l'autre tube et provenant de la réduction de la strychnine ; il se forme, au niveau de la ligne de séparation des deux liquides, un anneau rose, visible sur fond blanc ; l'anneau s'étend bientôt à tout le liquide.

La réaction peut être obtenue plus rapidement en agitant le tube pour effectuer le mélange des liquides. Une ébullition prolongée ne modifie pas la coloration.

La teinte obtenue se conserve indéfiniment ; elle disparaît après addition de sulfocyanure de potassium ou d'un excès d'ammoniaque ou encore d'un excès de bisulfite de soude.

Cette réaction est très sensible, et la coloration rose est obtenue même lorsque la solution ne contient que 1/100.000 de strychnine.

Elle ne se produit pas avec les alcaloïdes ou glucosides suivants : picrotoxine, cicutine, ésérine, véatrine, digitaline, morphine, atropine, cocaïne, brucine, pilocarpine, strophantine, quinine, aconitine, spartéine, codéine.

¹ (1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 20.

La désulfitation des vins par l'hexaméthylène-tétramine. — MM. ROUILLARD et GOUJON (*Annales des falsifications* de janvier 1910). — Depuis peu de temps, on emploie l'hexaméthylène tétramine, connue en pharmacie sous le nom d'urotropine, pour ramener au taux légal de 350 milligr. par litre la teneur en acide sulfureux des vins en contenant davantage. L'action de ce corps est basée sur la propriété qu'il possède de se dissoudre sous l'influence des acides du vin et de régénérer l'aldéhyde formique, qui se combine au gaz sulfureux et aux sulfites.

Si l'analyse permet de retrouver l'acide sulfureux dans le vin ainsi désulfité, le négociant n'a aucun intérêt à recourir à cette opération.

Si, au contraire, l'analyse ne peut retrouver la totalité de l'acide sulfureux, il faut pouvoir établir que le vin a subi la désulfitation par l'urotropine.

Les auteurs ont sulfité un échantillon de vin par barbotage d'acide sulfureux et ils y ont dosé ensuite cet acide par la méthode officielle.

Une partie de ce vin a été additionnée d'hexaméthylène-tétramine (2 gr. par litre, ce qui suffit pour absorber la totalité de l'acide sulfureux); l'acide sulfureux a été ensuite dosé dans le vin, et les auteurs ont constaté qu'une partie importante de cet acide était entré en combinaison et échappait au dosage. Ils ont alors pensé que l'acidité du vin devait exercer une influence sur l'action désulfitante de l'hexaméthylène-tétramine, et les expériences auxquelles ils se sont livrés sur des vins acidifiés par SO^{H} et par l'acide tartrique leur ont permis de constater que la quantité d'acide sulfureux absorbé augmente avec l'acidité du vin. Les auteurs concluent donc que l'hexaméthylène-tétramine fixe fortement l'acide sulfureux et peut servir à ramener un vin à la teneur légale sans que la quantité réelle d'acide sulfureux puisse apparaître à l'analyse.

Il devient donc nécessaire de rechercher, dans les vins supposés désulfités, l'hexaméthylène-tétramine ou les produits de sa dissociation.

L'acide phosphorique est impuissant à dégager l'acide sulfurique de sa combinaison avec l'aldéhyde formique; toutefois, cette résistance n'est que relative, car une partie de l'acide sulfureux est dégagé en même temps qu'une quantité correspondante d'aldéhyde formique est mise en liberté. Pour le mettre en évidence, il suffit de traiter par l'acide phosphorique le vin désulfité et de distiller sans faire passer de courant d'acide carbonique; on reçoit le distillat dans une solution de bisulfite de rosaniline, qui donne avec l'aldéhyde formique une coloration violette.

Cet essai a toujours donné des résultats négatifs avec des vins non désulfités par l'hexaméthylène-tétramine, et des colorations

plus ou moins intenses selon l'acidité et la quantité d'hexaméthylène-tétramine dans les vins désulfités.

On peut encore rechercher l'aldéhyde formique sur le vin décoloré au noir animal. Ce procédé, applicable surtout aux vins blancs, réussit cependant avec les vins rouges. On ajoute, au filtratum provenant de la décoloration du vin, SO_4H^2 et du bisulfite de rosaniline; dans tous les vins désulfités par l'hexaméthylène-tétramine, il y a eu coloration.

Il est à remarquer que certains vins décolorés par le noir animal se recolorent en rose par l'addition d'acide; cette coloration peut masquer, au début, la coloration violette due à l'aldéhyde formique, mais la réaction devient très nette au bout de quelques heures.

Recherche des succédanés dans l'infusion de café.

— M. CANTAGREL (*Annales des falsifications* d'octobre 1909). — Au lieu de se borner à employer exclusivement du café pour faire les infusions de café qu'ils délivrent à leur clientèle, beaucoup de débitants et de restaurateurs ajoutent au café un succédané quelconque. Si l'on a à sa disposition le marc, l'examen microscopique permet de déceler la fraude, mais on peut, avec la seule infusion, savoir si le vendeur a employé des succédanés; le principe de la méthode proposée par M. Cantagrel repose sur la détermination de l'extrait sec et sur celle des matières réductrices.

Extrait sec. — On prend 25 cc. d'infusion filtrée (on conserve le résidu qui reste sur le filtre pour l'examiner au microscope, cet examen pouvant fournir d'utiles indications); on les place dans une capsule de platine tarée de 7 centim. de diamètre et 2 centim. de profondeur; on évapore sur un bain-marie à l'ébullition, la partie supérieure de la capsule dépassant d'un peu moins de 4 centim. le couvercle du bain-marie; on retire la capsule au bout de 6 heures; on la pèse après refroidissement pendant un quart d'heure environ au dessiccateur: le poids trouvé, multiplié par 4, donne l'extrait pour 100 cc. d'infusion.

Pour un certain nombre d'expérimentateurs, la proportion d'extrait, pour 10 gr. de café, varie suivant l'espèce et oscille de 2 gr.2 à 3 gr.7; elle se rapproche généralement de 2 gr.5. M. Cantagrel, qui a fait un très grand nombre d'essais, a constaté que le minimum est de 2 gr.3, et le maximum 2 gr.8. Les nombres qu'il a obtenus pour des infusions préparées avec des poids de café variant de 4 gr. à 10 gr. pour 100 gr. d'eau l'ont conduit à admettre que, dans ces limites, le poids de l'extrait augmente de 0 gr.12 pour chaque demi-gramme de café en plus.

Matières réductrices. — Pour doser les matières réductrices, on prend 100 cc. d'infusion, qu'on neutralise; on ajoute de 10 à 12 cc. de sous-acétate de plomb; on filtre, et on lave le précipité (le pré-

cipité étant épais et visqueux, il est plus commode d'opérer dans une capsule de porcelaine et de filtrer en faisant le vide); on précipite dans la liqueur l'excès de plomb par 5 à 10 cc. de solution saturée de carbonate de soude; on filtre et on lave; le liquide n'est jamais incolore; on achève de le décolorer avec une pincée de noir animal; le volume du liquide, ajouté aux eaux de lavage, est amené à 200 cc.; on fait le dosage des matières réductrices à l'aide de la liqueur cupro-potassique.

La proportion de ces matières varie suivant l'espèce de café et suivant le degré de torrification; elle est généralement assez faible (0,15 p.100 en moyenne, 1,1 p.100 au maximum). Aussi, doit-on d'abord faire un premier essai avec 2 cc. de liqueur cupro-potassique étendue de trois volumes d'eau.

Dans le cas de café falsifié, il faut, suivant les cas, de 2 à 5 cc. de liqueur cupro-potassique.

M. Cantagrel a dressé le tableau suivant, dans lequel se trouvent indiqués le poids moyen et le poids maximum de café correspondant aux nombres représentant, d'une part, le poids de l'extrait sec fourni par 100 cc. d'infusion et, d'autre part, la quantité de sucre réducteur contenue également dans 100 cc. d'infusion :

Extrait sec à 100 ^e de 100 cc. d'infusion	Maximum de sucre réducteur	Poids moyen de café	Poids maximum de café
1,10	0,0550	4	5
1,22	0,0605	4,5	5,5
1,34	0,0660	5	6
1,46	0,0715	5,5	6,5
1,58	0,0770	6	7
1,70	0,0825	6,5	7,5
1,82	0,0880	7	8
1,94	0,0935	7,5	8,5
2,06	0,0990	8	9
2,18	0,1045	8,5	9,5
2,30	0,1100	9	10
2,42	0,1155	9,5	10,5
2,54	0,1210	10	11

Les cafés vendus dans le commerce sont presque toujours des mélanges; leur extrait, pour 10 gr., est voisin de 2,5.

Il est rare de trouver, pour les matières réductrices, des nombres voisins des maxima indiqués dans le tableau précédent; si l'on se trouvait dans ce cas, il serait bon de se procurer des marcs pour les examiner au microscope.

Les infusions prélevées dans le commerce sont généralement préparées avec des quantités de café variant de 4 à 7 gr. et donnent des extraits variant de 1,10 à 1,70. La présence d'un sucédané riche en matières réductrices augmente sensiblement le poids de l'extrait.

Ces données permettent de déceler l'addition au café, même dans une proportion de 10 p.100, de la chicorée (qui contient au minimum 16 fois plus de sucre que le café), des carottes, des betteraves, qui servent à falsifier la chicorée, et, *a fortiori*, des caroubes, des figues et des poires, en général de toutes les matières sucrées torréfiées employées comme succédanés du café; elles s'appliquent aussi au café de glands doux lorsqu'il est en proportion suffisante (20 p.100).

Voici des chiffres obtenus par M. Cantagrel avec des cafés additionnés de chicorée :

	Extrait	Sucre réducteur
Cafés additionnés de 10 p.100		
de chicorée	de 1,44 à 1,54	de 0,0885 à 0,1127
Cafés additionnés de 15 p.100		
de chicorée	de 1,64 à 1,82	de 0,1450 à 0,1560

Huile d'œillette et huile de pavot. — M. VUAFLART (*Annales des falsifications* de juin 1909). — Il est intéressant de pouvoir différencier l'huile d'œillette de celle de pavot, la première étant d'un prix plus élevé que la deuxième; les constantes physiques, ainsi que le prouvent les chiffres suivants, sont à peu de chose près semblables, mais généralement un peu plus faibles pour l'huile de pavot :

	Huile d'œillette	Huile de pavot
Densité de	0,924 à 0,96	0,923
Indice d'iode	133,1	132,3
Indice de saponification	0,192	0,1915
Indice oléoréfractométrique	26,6	25,3
Indice butyroréfractométrique à 25°	72,5 à 73	de 71,5 à 72

La saveur des deux huiles est légèrement différente. A la dégustation, l'huile d'œillette donne l'impression d'une plus grande viscosité, bien que ce caractère ne puisse être apprécié à l'épreuve de la mesure des viscosités, mais son épaisseur se manifeste nettement par sa tendance à former une mousse persistante; si l'on agite violemment un flacon rempli de cette huile, de fines bulles d'air restent emprisonnées dans le liquide et le rendent opaque; si l'huile de pavot est agitée dans les mêmes conditions, on observe des bulles plus grosses et le liquide ne devient jamais opaque.

Si l'on fait traverser l'huile d'œillette par un courant d'air rapide, elle mousse, ce qui ne se produit pas avec l'huile de pavot. De quelque façon que la mousse soit obtenue, elle persiste même au bout d'une demi-heure, alors que, pour l'huile de pavot, la surface reste très nette.

L'huile d'œillette est d'une belle coloration jaunâtre, plus foncée que l'huile de pavot; on peut obtenir l'égalité de teinte

en additionnant cette dernière soit d'un peu de chromate neutre de potasse mélangé à une trace de fuchsine, soit d'un peu de perchlorure de fer ; l'huile artificiellement colorée rougit ordinairement par l'acide chlorhydrique. Il est évident qu'une huile présentant les caractères communs à l'œillette et au pavot et dans laquelle on décèle une coloration artificielle ne peut être que de l'huile de pavot.

Arsenic contenu dans les noirs décolorants pour vins. — MM. BRUNO et TURQUAND D'AUZAY (*Annales des falsifications* de septembre 1909). — L'Académie de médecine s'est émue de l'emploi des composés arsenicaux destinés à combattre les parasites de la vigne, et de nombreuses expériences ont été faites à l'effet de rechercher la présence de l'arsenic dans le vin provenant de vignes ainsi traitées

MM. Bruno et Turquand d'Auzay se sont demandé si l'arsenic dont on a constaté la présence dans le vin ne pourrait pas provenir des noirs décolorants employés pour *détacher* les vins blancs plus ou moins rouges.

Ils ont constaté que certains noirs commerciaux employés en œnologie contiennent de l'arsenic provenant soit des os, soit des gaz de foyers de houilles arsenicales, soit de HCl impur employé pour déminéraliser le noir. Pour cette recherche, ils ont opéré de la manière suivante : ils ont attaqué 5 gr. de noir par SO_4H^2 chimiquement pur, et ils ont achevé la décoloration par un mélange de SO_4H^2 et d' AzO_3H ; ils ont précipité par l'hydrogène sulfuré en milieu sulfurique ; ils ont traité le précipité par une solution tiède étendue de carbonate d'ammoniaque ; ils ont introduit le sulfure purifié à l'état de solution sulfurique dans l'appareil de Marsh modifié par M. Bonjean, en tenant compte des recommandations de MM. Armand Gautier et G. Bertrand.

Ils ont examiné 9 échantillons de noir ; 3 ne contenaient pas d'arsenic ; 3 n'en contenaient que des fractions de milligr. pour 100 gr. de noir ; un en contenait 22 milligr. ; 2 en contenaient 8 milligr.

Après cette opération préliminaire effectuée, MM. Bruno et Turquand d'Auzay ont pris deux échantillons de vin rouge exempts d'arsenic, et ils les ont traités par le noir contenant 22 milligr. d'arsenic pour 100 gr. ; la quantité de noir ajouté au vin a été de 10 gr. par litre, et le noir est resté pendant trois semaines en contact avec le vin.

Le vin ainsi décoloré ne contenait pas d'arsenic.

Ces essais montrent que le traitement des vins par des noirs arsenicaux, employés dans la proportion de 1 kilo par hectolitre, ne présente aucun inconvénient.

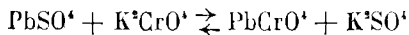
REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du plomb et de l'acide sulfurique. — MM. B. ODDO et A. BERETTA (*Gazz. chim. Italiana*, 1909, p. 671). — Les auteurs ont constaté que la méthode de dosage du plomb par le chromate de potassium est améliorée en employant comme indicateur une solution acétique de diphénylcarbazide.

La solution contenant le sel de plomb est acidulée par l'acide acétique ; si elle contient un acide minéral libre, elle est additionnée d'acétate d'ammonium avant le titrage.

On constate la réaction finale en mettant côte à côte, sur un papier-filtre, une goutte de la solution de diphénylcarbazide et une goutte de solution plumbeuse.

En employant cette méthode pour le dosage de SO_4H^+ à l'aide d'un excès de sel de plomb (nitrate), il est nécessaire de filtrer le précipité obtenu car la réaction est réversible



P. T.

Caractérisation de l'arsenic dans l'atoxyl. — M. GALLI-VALERIO (*Therapeutische Monatshefte*, 1909, p. 239). — L'auteur caractérise l'arsenic de l'atoxyl par le procédé de Gosio, qui consiste à triturer l'arsenic avec de la mie de pain et à introduire le mélange avec de l'eau dans des vases d'Erlenmeyer ; on stérilise, puis on ensemeince avec le *Penicillium brevicaulis*, et l'on maintient à une température de 20° à 25° ; même avec une quantité d'atoxyl de 1 centigr., le développement du champignon est accompagné du dégagement d'une odeur alliacée.

Arséniates et arsénites. — M. E. COVELLI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1909, p. 623). — Contrairement aux indications données par Fresenius et par Dragendorf, on ne peut pas réduire dans une solution alcaline l'acide arsénique en acide arsénieux, quel que soit le réducteur employé.

Afin de déceler l'acide arsénieux en présence de l'acide arsénique, on a recours au procédé suivant : à 5 cc. du liquide à examiner, on ajoute deux pastilles de potasse caustique, un fragment de grenaille de zinc et un peu de fil de fer, en ayant soin d'établir le contact entre les deux métaux ; si l'arséniate est exempt d'arsénite, le dégagement d'hydrogène est lent ; la surface des métaux reste brillante, et le papier au nitrate d'argent ammoniacal n'est pas noirci. Au contraire, dans le cas de traces d'arsé-

nite, le dégagement d'hydrogène est plus rapide ; le fer et le zinc noircissent, ainsi que le papier d'azotate d'argent.

A. D.

Réaction de l'acétone. — M. le Dr BARDACH (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 415). — L'auteur caractérise l'acétone par le procédé suivant : il prend 5 cc. du liquide à examiner et qu'on suppose contenir de l'acétone ; il ajoute 1cc. d'une solution de peptone à 3 p. 100, une quantité de solution de Lugol (iode 4 gr., iodure de potassium 6 gr., eau 100 gr.) suffisante pour obtenir une coloration rouge-brun foncé du mélange, et enfin 3 cc. d'ammoniaque. Il se produit une coloration noire du mélange, qui est due à la formation d'iodure d'azote et qui disparaît au bout de 10 minutes environ ; au bout d'une heure, on observe la production d'un précipité si le liquide essayé contenait de l'acétone ; on décante ; on ajoute au précipité un peu d'acide chlorhydrique, qui dissout les phosphates, s'il y a lieu ; on examine au microscope le précipité, qui est constitué par de fines aiguilles ou par des filaments.

Une solution ne contenant pas plus de 1/10000 d'acétone donne un précipité qui occupe dans un tube une hauteur de 1 centim. environ.

Essai de l'iodoforme. — MM. E.-H. GANE et M.-H. WERSTER (*Pharmaceutical Journal*, 1909, 1, p. 555). — Les auteurs ont eu l'occasion de faire un essai d'iodoforme dans une circonstance où un acheteur avait refusé une livraison qui lui était faite sous prétexte que le produit livré ne contenait que 87 p. 100 d'iode au lieu de 90 p. 100 que doit contenir l'iodoforme pur. Le procédé que l'acheteur avait employé pour titrer l'iodoforme avait consisté à chauffer la prise d'essai pendant une demi-heure au bain-marie avec un excès de solution alcoolique de potasse ; l'iodure alcalin formé avait été ensuite titré par le nitrate d'argent.

D'après les auteurs, la saponification est incomplète en opérant dans ces conditions ; pour obtenir une saponification intégrale, on doit employer une solution de potasse dans l'alcool absolu, et la durée du contact doit être de deux heures.

MM. Gane et Werster conseillent de faire le titrage soit par le procédé proposé par Utz (*Répertoire de pharmacie*, 1905, p. 213), soit par le procédé suivant : on prend 10 gr. 50 de l'iodoforme à essayer, qu'on introduit dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux avec 30 cc. d'alcool absolu et 5 gr. de potasse ; on fait bouillir pendant deux heures ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'eau faiblement acidulée par AzO^3H et ensuite un excès de solution de nitrate d'argent destiné à précipiter l'iode ; on dose l'excès de nitrate d'argent par le procédé Charpentier-Volhard.

Recherche et dosage de l'acide sulfureux dans le suc de citron. — M. E. DOWZARD (*American Journal of pharmacy*, 1909, II, p. 563). — Pour la recherche, on transforme l'acide sulfureux en hydrogène sulfuré. Pour cela, 100 cc. de suc sont acidulés par addition de 5 cc. d'acide phosphorique à 20 p.100; on distille; on recueille 50 cc. de distillatum dans 25 cc. d'une solution de bicarbonate de sodium à 1 p.100; le produit distillé est additionné de zinc et d'HCl; le papier d'acétate de plomb permet de reconnaître dans l'hydrogène dégagé la présence de l'acide sulfhydrique; on peut déceler 1/100.000 d'acide sulfureux.

Pour le dosage, on distille 100 cc. de suc dans un courant de CO₂, après addition de 5 cc. d'acide phosphorique à 20 p.100; on recueille 75 cc. de distillatum dans un flacon contenant 25 cc. de solution de bicarbonate de sodium à 1 p.100 et communiquant avec un tube en U renfermant 10 cc. de la même solution; le liquide distillé est agité à deux reprises chaque fois avec 10 cc. de chloroforme, afin de le débarrasser de l'huile essentielle; après séparation du chloroforme, on ajoute 25 cc. d'iode décinormal; l'excès d'iode est ensuite titré à l'hyposulfite de soude décinormal; 1 cc. d'iode = 0,0032 d'acide sulfureux. A. D.

Nouveaux caractères microchimiques différentiels des amidons de seigle et de blé. — M. W. LENZ (Résumé d'une communication faite au Congrès de chimie appliquée de Londres). — Si l'on examine, à un grossissement de 200 diamètres, une trace d'amidon de seigle, délayé dans une goutte d'une solution de 1 partie de salicylate de sodium dans 11 parties d'eau, à la température ordinaire, on constate après 1 heure, et plus nettement après 24 heures, que la plupart des grains sont fortement gonflés; une petite partie seulement résiste à l'action du salicylate et présente encore, entre les nicols croisés, la croix de polarisation.

Si l'on traite de la même manière l'amidon de blé, on ne constate ce gonflement que sur quelques grains isolés, sur lesquels on ne reconnaît plus alors la croix de polarisation. Après avoir laissé agir de 1 à 24 heures le salicylate, les contours des grains non gonflés d'amidon de blé ressortent d'une manière nette et précise; on ne remarque pas, comme dans le cas de l'amidon de seigle, un aplatissement des grains.

La farine emmagasinée à l'état humide, en général en pleine transformation, se gonfle toujours avec la solution de salicylate, qu'elle provienne de seigle ou de blé ou même d'autres grains.

L'amidon d'orge et de millet ne se gonfle qu'en partie. Dans le cas de l'amidon d'avoine, de maïs, de riz, de fécule de pomme de terre, de pois, de haricots, de lentilles, ainsi que de l'*arrow-root*, seuls quelques grains isolés gonflent.

On doit faire ces observations sur des préparations dans lesquelles les grains d'amidon se trouvent les uns à côté des autres et non les uns sur les autres.

Indice de réfraction du sérum du lait. — MM. C. MAI et S. ROTHENFUSSER (Communication de la Station officielle d'examen des laits de la ville de Munich) (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1909, p. 737) — Une des observations les plus importantes faites dans ces derniers temps sur la composition du lait est celle de G. Cornalba (1), qui a montré que la somme des éléments solubles du lait, c'est-à-dire la matière sèche exempte de caséine et de graisse, a une valeur à peu près constante, contrairement à ce qui se passe pour les corps dissous à l'état colloïdal ou en suspension. Cette constante est de 6,15 p.100 (moyenne), avec des chiffres compris entre 5,96 et 6,25 p.100 pour le lait mélangé de plusieurs origines et correspondant à des conditions différentes de production. Les écarts d'un jour à l'autre ne dépassent jamais 0,3 p.100. Le lait de vaches isolées, étudié à titre individuel, a donné des chiffres variant de 5,9 à 6,6 p.100.

Pour 70 p.100 des échantillons étudiés, les chiffres ont oscillé entre 6,05 et 6,25 p.100. Par contre, la somme des éléments en suspension et dissous à l'état colloïdal varie de 5 à 8,525 p.100.

Ces constatations ont une grande importance pratique et scientifique; une addition de 5 p.100 d'eau fait baisser le nouvel indice de 6,15 à 5,8 p.100.

Les auteurs constatent l'accord de ces conclusions avec celles qu'ils ont tirées de l'étude du pouvoir réfringent du sérum du lait (2). Ce pouvoir réfringent est fonction des corps dissous et du dissolvant; sa détermination et celle du poids spécifique tendent au même but que le dosage de la somme des corps dissous.

Bien que le sérum obtenu par le chlorure de calcium ne contiennent pas, en réalité, la totalité des corps dissous à l'origine, en particulier l'albumine, il reste cependant, entre la détermination analytique directe des éléments dissous et celle du pouvoir réfringent du sérum en question, une analogie telle que les conclusions de Cornalba peuvent être étendues aux indices de réfraction. Au point de vue pratique, la détermination de cet indice est infiniment plus simple, plus rapide et plus sûre.

Le poids spécifique, la teneur en matières grasses et l'indice de réfraction du sérum séparé par le chlorure de calcium permettent de renseigner en moins de deux heures les services chargés de la surveillance du commerce du lait dans les villes; à Munich, on examine dans ce court espace de temps 60 à 90 échantillons de lait par jour et le service d'inspection est ainsi renseigné assez

(1) *Rev. gén. du lait*, 1908, t. VII, pp. 33 et 56.

(2) *Zeits. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel*, 1907, p. 186.

rapidement pour pouvoir arrêter la vente des produits frelatés.

L'aspect du sérum fourni par le chlorure de calcium permet en même temps de se rendre compte de la fraîcheur du lait. Les laits aigris donnent des sérums troubles et impropres à l'examen au réfractomètre; le coagulum a aussi des aspects différents suivant la qualité du lait. Le sérum est également utilisé pour la recherche des nitrates, qui donne aussi des renseignements très utiles (1).

Divers auteurs ont confirmé la valeur de l'indice de réfraction pour le contrôle du lait, notamment: H. Kreis (*Compte rendu du laboratoire cantonal de la ville de Bâle*, 1907), qui considère comme suspect de mouillage tout lait qui donne une réfraction inférieure à 38 divisions de l'appareil Zeiss.

J. Mc. Crae (*Compte rendu du laboratoire du gov. du Transvaal*, 1907-1908) considère cet indice comme le plus sûr pour déceler le mouillage.

B. Wagner (*Compte rendu de la station publique d'essai des matières alimentaires de Schwarzburg Sondershausen*, 1907-1909) indique qu'un mouillage à 10 p.100 correspond à une différence de 2,4 à 2,5 divisions de l'échelle.

Dans le cours de l'année écoulée, les auteurs ont examiné, pour le marché laitier de Munich, 7.000 échantillons, ainsi que des laits prélevés chez des producteurs; leurs observations confirment la valeur de l'indice de réfraction; c'est le facteur qui, dans un temps donné, subit le moins de variations et constitue le moyen le plus sûr pour déceler le mouillage, même dans de faibles proportions.

Cela ne veut pas dire que l'indice de réfraction d'un lait quelconque permet d'affirmer que ce lait a été ou non mouillé; on ne doit conclure que d'après la différence d'indice entre l'échantillon examiné et l'échantillon de comparaison.

Si cette différence dépasse les limites de variations naturelles connues, elle ne peut être due qu'au mouillage. Une diminution de 1,2 division de l'échelle correspond à un mouillage à 5 p.100; 2,5 divisions correspondent à un mouillage de 10 p.100.

Le point difficile est donc ici, comme pour les autres facteurs, la possession d'échantillons de comparaison irréprochables, ce qui exige une collaboration systématique avec les services du contrôle administratif.

Il est évident que l'analyste exercé peut toujours tirer parti du chiffre absolu de l'indice de réfraction; le mouillage exagéré se reconnaît facilement.

Etant donné les conditions locales dans lesquelles se trouvent les auteurs, une réfraction inférieure à 38 divisions rend le lait suspect de mouillage; si elle est inférieure à 36,5, le mouillage

(1) Voir une étude de Rothenfusser dans le *Zeits. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel*, 1909, p. 353.

est certain ; dans ce dernier cas, l'addition d'eau est, en moyenne, de 41 p.100.

Les auteurs insistent sur ce fait que l'indice de réfraction ne permet pas plus que les autres chiffres analytiques de fixer des règles immuables ; tout ce qu'on peut dire, c'est que les variations naturelles de cet indice restent dans des limites plus étroites que celles du poids spécifique, de la teneur en matières grasses et de l'extrait sec.

La détermination de l'indice de réfraction exige des soins minutieux et une grande habitude de l'appareil ; un chimiste non exercé peut obtenir des résultats inexacts plus facilement que pour les autres facteurs.

Les auteurs discutent ensuite une étude de Ch. Henkel (1) relative à l'observation de l'indice de réfraction sur 2.093 échantillons de lait pris dans les fermes ; les oscillations de la réfraction vont de 26 à 43 divisions de l'échelle. Ces variations pourraient conduire à des conclusions fausses sur la valeur de l'indice en question, si l'on ne faisait pas ressortir que ces déterminations comprennent des cas pathologiques tout à fait particuliers et notamment des sécrétions qui n'ont rien de commun avec ce qu'on considère comme lait au point de vue de la chimie alimentaire.

La documentation de cette question vient d'être complétée par les auteurs par de nombreuses analyses de laits prélevés sous leur surveillance dans douze fermes des environs de Munich ; on a cherché à voir l'influence exercée par divers facteurs (race, lactation, âge, alimentation, variation d'alimentation, parturition, maladies des tétines, début de lactation des génisses, etc.) sur la composition du lait au point de vue du poids spécifique, de la réfraction, de la teneur en matières grasses et de l'extrait sec. Ces résultats sont réunis dans des tableaux qui ne tiennent pas moins de 17 pages de texte et qu'il n'est guère possible de résumer ; les auteurs en concluent que l'indice de réfraction du sérum fourni par le chlorure de calcium est, de tous les facteurs pris en considération pour l'appréciation du lait, celui qui subit le moins de variations naturelles, et qui, par conséquent, offre le plus de sûreté au point de vue de la détermination du mouillage même dans de faibles proportions. Un chimiste exercé peut, par l'examen d'ensemble des résultats de son analyse, déceler le mouillage à 4 p.100, et même moins, dans certaines conditions.

Les laits de douze étables, dont les conditions d'exploitation ont été relevées, ont donné des variations d'indice de réfraction de 0,4 à 0,53 division d'échelle pour les mélanges des traites de 2 à 29 bêtes. Pour les laits provenant de bêtes étudiées isolément, les variations ont été de 0,2 à 0,6 division, ce qui donne une idée de l'influence presque nulle du coefficient individuel.

(1) *Molkerei Zeit.*, Berlin, 1908, t. XVIII, p. 613.

Le lait de la traite du matin n'offre pas de différence appréciable avec celui de la traite du soir ; les faibles variations qu'on peut constater pour des bêtes isolées s'accusent mieux quand on compare les laits du soir et du matin que si l'on compare les traites des mêmes heures.

Les variations normales d'alimentation n'ont aucune influence sur l'indice de réfraction.

Cet indice est indépendant du titre en beurre, contrairement à ce qui se passe pour l'extrait sec exempt de matières grasses ; ce dernier facteur varie à l'opposé de la richesse en beurre.

Les auteurs terminent en déclarant que, si la détermination directe de la somme des éléments dissous dans le lait, c'est-à-dire de l'extrait sec sans graisse ni caséine, et celle du poids spécifique du sérum ont la même valeur que celle de l'indice de réfraction, cette dernière ne peut être supplantée dans la pratique.

A l'heure actuelle, l'appréciation d'un lait ne peut plus se faire seulement d'après son poids spécifique et sa richesse en graisse et extrait sec ; une valeur plus constante doit être prise en considération ; seul l'indice de réfraction du sérum fourni par le chlorure de calcium peut être considéré comme tel. E. S.

Essence de citron. — J. C. UMNEY (*British and colonial Druggist*, 1909, II, p. 447). — L'analyse d'un nombre considérable d'échantillons d'essence de citron d'origines diverses a donné à l'auteur les résultats ci après :

1° *Essences présumées falsifiées.*

A. Moyenne de 10 échantillons importés du 17 mai au 26 juillet 1907.

B. Moyenne de 26 échantillons importés du 30 juillet au 17 novembre 1907.

	A	B
Densité à 15°6	0,8602	0,8591
Rotation à 25°	38°8	58°5
— du premier dixième	52°6	55°4
Différence	6°2	3°1
Indice de réfraction à 20°.	1,4734	1,4747
Citral p.100.	4,0	4,3
Pinène	Present	Présent

2° *Essences présumées pures.*

Moyenne de 32 échantillons importés du 29 mai au 11 octobre 1907.

Densité à 15°6	0,8582
Rotation à 25°.	59°2
— du premier dixième.	56°3
Différence	2°9
Indice de réfraction	1,4748
Citral p.100.	5,48
Pinène	absent

Devant la difficulté de donner des conclusions, M. E.-M. Chace, directeur du laboratoire, a été envoyé en Sicile pour faire les analyses sur des produits d'authenticité indiscutable. Ses travaux ont porté sur :

- C. Des essences préparées devant lui.
- D. Des essences prises dans les récipients des ouvriers.
- E. Des essences recueillies dans le commerce.

C comprend 15 échantillons.

D comprend 31 échantillons du district de Syracuse;

—	35	—	—	de l'Etna;
—	28	—	—	de Messine;
—	11	—	—	de Palerme;
—	11	—	—	de Barcelone;
—	9	—	—	de Patti;

soit, au total, 125 échantillons.

E comprend 177 échantillons, dont 145 authentiques et 32 sans indication.

Voici les résultats des analyses :

	C	D	E
Densité à 15°6	0,853	de 0,8571 à 0,8581	de 0,8557 à 0,8606
Rotation à 20°	+ 59°97	de + 58°40 à + 62°39	de + 54°16 à + 66°28
— du 1 ^{er} dixième	+ 55°74	de + 53°97 à + 59°90	—
Différence.	4°23	de 2°79 à 4°81	de 1°01 à 6°17
Indice de réfraction à 20°	1,4751	de 1,4747 à 1,4748	de 1,4733 à 1,4758
Citral p. 100	5,57	de 4,66 à 5,57	de 4,07 à 7,03
Pinène.	absent	absent	absent sauf une fois

Il faut conclure de ces résultats que les limites peuvent être établies entre les chiffres suivants :

Densité à 15°3	de 0,856	à 0,860
Rotation à 25°	de + 54	à + 66
Indice de réfraction	de 1,4743	à 1,4748
Citral p. 100	de 4,0	à 7,0

C'est l'essence de Messine qui renferme le plus de citral.

Les essences obtenues à la machine sont les plus riches en citral.

On trouve, en effet :

6,22 p. 100	pour les essences à la machine;
5,29 —	à la main;
1,33 —	distillées.

En résumé, la rotation du premier dixième distillé ne peut pas servir de caractère de pureté et ne permet pas de déceler l'addition d'essence de térébenthine. Le pinène peut exister normalement. L'examen du nitroschlorure est bien incertain et ne peut donner de résultats que lorsqu'on peut en recueillir une quantité suffisante pour déterminer le point de fusion, qui doit être de 103°.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Éléments de chimie générale préparatoires à l'étude biochimique des fermentations, par A. J. J. VANDEVELDE, professeur à l'Institut de brasserie et de distillerie de Gand, 1 vol de 250 pages. (J.-B. Baillière, éditeur, 19, rue Hautefeuille). Prix : 7 fr. 50. — L'ouvrage de M. Vandevelde est d'une facture originale, fort bien adaptée au but que poursuit l'auteur. Il s'agit de donner des notions de chimie à des débutants qui éprouvent toujours beaucoup de difficultés à s'assimiler les théories chimiques. L'auteur donne, d'abord, l'histoire chimique de trois substances bien connues : la terre, l'eau et l'air ; il continue ensuite son exposé par l'étude des propriétés et de l'obtention de l'hydrogène, des halogènes, de l'oxygène, sans faire usage des formules chimiques. Il aborde seulement alors la théorie atomique en se basant surtout sur les déductions des phénomènes d'oxydation et de réduction, et il traduit en équations chimiques les phénomènes étudiés précédemment.

L'ouvrage étant surtout destiné à servir de base à l'étude de la fermentation, l'auteur a développé spécialement les chapitres des dissolutions, des phénomènes biochimiques, des alcools, des hydrates de carbone, des protéines.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaires ministérielles relatives à l'application de la loi sur les fraudes adressées aux directeurs des laboratoires agréés.

1^o ALCOOL A BRULER.

La circulaire relative à l'alcool à brûler porte la date du 11 décembre 1909. Elle rappelle d'abord que l'alcool est dénaturé par addition à 100 litres d'alcool à 90°, de 10 litres de méthylène et de 1/2 litre de benzine lourde (le méthylène employé doit contenir 52 p.100 d'acétone avec une tolérance de 1/2 p.100 en plus ou en moins).

Pour vérifier qu'un alcool est réellement dénaturé, dit la circulaire, il est nécessaire de doser l'acétone et la benzine. Le dosage de l'acétone se fait en déterminant l'indice d'iode et en calculant en acétone, ce qui est suffisamment exact. Quant à la teneur en benzine, on la détermine par comparaison avec un type par addition d'eau.

Cette vérification concerne plutôt l'administration des contributions indirectes ; la fraude que les laboratoires agréés ont à rechercher spécialement est le mouillage. Si l'on tient compte de ce que le dénaturant possède sensiblement la même densité que l'alcool, le titre alcoolométrique de l'alcool dénaturé doit être 90° au moins ; mais, pour tenir compte des circonstances accidentelles qui peuvent avoir abaissé le degré, la circulaire invite les laboratoires agréés à ne conclure à la falsification que si le degré est inférieur à 87°.

La circulaire ajoute que l'emploi de la dénomination *esprit de bois*, sous laquelle on désigne parfois l'alcool dénaturé, ne doit pas être considéré comme frauduleux, à cause de l'absence de règlement spécial.

2° SAINDOUX.

La circulaire relative aux *saindoux* est motivée par des non-lieu dont ont bénéficié des mélanges de saindoux et d'huile de coton, vendus comme *saindoux*, parce que les conclusions des analyses des laboratoires avaient signalé les produits comme *saindoux falsifiés*, et que le délit de falsification n'a pas paru suffisamment caractérisé aux magistrats instructeurs.

En effet, dit la circulaire, le produit en question aurait pu être vendu sous le nom de *graisse alimentaire*, et il se peut que le fabricant ait vendu sous ce nom au détaillant la graisse en question. Dans cette hypothèse, le délit aurait été commis par le détaillant, qui, en vendant cette *graisse alimentaire* comme *saindoux*, aurait trompé l'acheteur sur la nature du produit.

La circulaire recommande aux laboratoires de faire intervenir, en pareille occurrence, non seulement l'idée de falsification, mais aussi celle de tromperie sur la nature de la chose vendue. En présence de graisses mélangées vendues comme *saindoux*, le mieux, ajoute la circulaire, est de conclure à peu près dans ces termes : « Ce produit est une graisse alimentaire qui ne peut être vendue sous le nom de *saindoux* ou un *saindoux* falsifié par addition... d'huile de coton. »

3° DÉSULFATATION DES VINS PAR L'UROTROPINE.

La troisième circulaire vise la *désulfatation des vins par l'hexaméthylène-tétramine* ou *urotropine*. Lorsque les vins blancs contiennent plus de 350 milligr. d'acide sulfureux par litre, certains viticulteurs, au lieu de recourir à l'opération *licite* qui consiste à aérer le vin par barbotage ou soutirage, procèdent à une désulfatation à l'aide de l'aldéhyde formique ou plutôt à l'aide de l'urotropine (hexaméthylène-tétramine), qui se dédouble en présence des acides du vin en aldéhyde formique et ammoniaque.

Il résulte d'expériences faites au Laboratoire central qu'en présence de l'urotropine, l'acide sulfureux forme une combinaison suffisamment stable pour masquer au dosage une grande partie de l'acide sulfureux, *quelle que soit la méthode employée*.

Cette manœuvre étant illicite, la circulaire recommande de rechercher l'aldéhyde formique dans tous les vins blancs sucrés qu'ils auraient à examiner, en employant l'un des procédés officiels décrits dans les méthodes d'analyse.

La circulaire ajoute qu'on peut recourir au procédé rapide suivant : acidifier fortement par SO_2H^2 quelques cc. de vin ; ajouter un volume égal de la solution de bisulfite de rosaniline préparée suivant l'indication des méthodes officielles. Si le vin est additionné d'urotropine, il se produit une coloration violette intense, qui ne peut pas être confondue avec la coloration rose que prennent certains vins de raisins rouges vinifiés en blanc, ni masquée par elle.

Si le résultat est incertain, il y a lieu de recourir à la méthode suivante : prendre, dans un ballon de 100 cc., 25 cc. de vin, qu'on additionne de 2 à 3 cc. de SO_2H^2 ; distiller ; recueillir les 5 premiers cc.

auxquels on ajoute 1 cc. de SO_4H_2 , puis 5 cc. de bisulfite de rosaniline. Si le vin a été additionné de formol ou d'urotropine, on obtient une coloration violette persistante.

Le projet de loi instituant le diplôme de chimiste-expert. — Nous avons déjà entretenu nos lecteurs du projet de loi qui est en préparation et qui est relatif à l'institution d'un diplôme d'Etat de chimiste-expert. Ce projet de loi, qui est dû à l'initiative de M. le sénateur Cazeneuve, a été voté par la Chambre des députés ; il devait venir en discussion devant le Sénat il y a quelques mois, lorsque M. le ministre de l'Instruction publique a fait remarquer que la rédaction adoptée par la Commission sénatoriale soulevait de graves difficultés au point de vue de la législation scolaire relativement à la constitution du jury devant lequel les candidats devaient subir l'examen ; à la suite de ces observations, la discussion du projet de loi a été ajournée.

Dans un article qui a paru dans les *Annales des falsifications* de janvier 1910, M. Cazeneuve fait ressortir très judicieusement l'importance du diplôme de chimiste-expert et il donne le texte de l'amendement déposé par lui-même.

Nous reproduisons ci-dessous cet amendement et quelques-unes des réflexions faites par M. Cazeneuve :

« On conviendra, dit-il, que la mission particulièrement importante de l'expert, en raison de son caractère arbitral, pouvant consommer la ruine d'un commerçant ou, au contraire, le laver de tout soupçon, réclame, de la part de celui qui en est investi, un savoir éprouvé et un jugement sûr.

« Des études spéciales doivent assurer ce savoir et faire l'éducation du jugement nécessaire pour être un parfait expert.

« Mais où s'effectueraient ces études complémentaires, pour l'aspirant, déjà pharmacien de 1^{re} classe, ou licencié ès science chimique, ou encore diplômé de l'Institut national agronomique, c'est-à-dire pour un jeune homme déjà initié à la chimie par des études préliminaires, théoriques et pratiques, portant sur cette science si vaste et si complexe ? J'avais pensé, et la Chambre des députés avait pensé avec moi, que nos Ecoles supérieures de pharmacie et nos Facultés mixtes de médecine et de pharmacie étaient absolument désignées pour entreprendre l'organisation de ces cours et travaux de chimie appliquée.

« Bien plus, les pharmaciens, tous doués d'aptitudes scientifiques, me paraissaient constituer plus spécialement la pépinière où se recruteraient les candidats au diplôme de chimiste-expert. Les études pharmaceutiques, déjà orientées vers la chimie appliquée à l'hygiène, paraissaient être l'antichambre tout naturel où s'élaboreraient les nouvelles vocations. D'ailleurs, l'observation indique que, dans notre pays, l'élite du corps pharmaceutique fournit la plupart du temps les experts désignés par les tribunaux, aussi bien pour les expertises toxicologiques que pour les expertises ayant trait à l'analyse des aliments ou des boissons. Les Facultés de médecine, les Facultés des sciences, l'Institut national agronomique ambitionnent le privilège de préparer au diplôme les jeunes gens déjà pourvus d'une instruction suffisante. Je n'y vois, après tout, aucun inconvénient. L'Université de France tout entière veut collaborer à cette éducation chimique qui sera si pro-

fitable à la justice. Soit : qu'on lui donne satisfaction, aussi bien qu'à notre Ecole supérieure d'agronomie, dont la prospérité me tient au cœur comme à d'autres.

« Je pense que le Sénat va très prochainement discuter et voter la proposition de loi, rédigée précisément pour donner satisfaction à tous les intérêts en cause.

« Cependant, le ministre de l'Instruction publique ne paraît pas devoir accepter sans retouche, le texte suivant, proposé par la Commission, lequel texte remonte au 17 juin 1909. Le voici :

ARTICLE UNIQUE. — *« Il est institué un diplôme de chimiste-expert, qui sera délivré par un jury unique, nommé par les ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture, après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique, de la Société d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme, de la Commission technique permanente instituée par l'article 3 du décret du 31 juillet 1906, complété par l'article 6 du décret du 5 août 1909.*

« Le jury devra comprendre des représentants des Facultés des sciences, des Facultés de médecine, des Facultés mixtes de médecine et de pharmacie, des Ecoles supérieures de pharmacie, de l'Institut national agronomique, des Ecoles et Instituts de chimie, des établissements techniques spéciaux, qui pourront préparer audit diplôme. — Il se réunira une fois par an aux dates et lieux fixés par les ministres.

« Ce diplôme sera délivré à la suite d'études pratiques et d'examens organisés après avis des corps savants énumérés au paragraphe premier du présent article, lesquels détermineront les catégories d'élèves, déjà pourvus de titres officiels, aptes à poursuivre ces études. 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, après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique, déterminera le tarif des droits d'inscription, des travaux pratiques, d'examens et de diplôme à percevoir.

« Le même décret déterminera, à titre de dispositions transitoires, valables seulement pendant un an à partir de sa promulgation, les catégories de chimistes, possédant un diplôme spécial, qui pourront, sans avoir accompli les études prévues par la présente loi, se présenter aux examens conférant le diplôme de chimiste-expert. »

« Il semble bien que cette nomination du jury, après consultation de tel ou tel corps privé, dont la compétence n'est pas en jeu, mais dont le rôle en l'espèce est discutable, ne peut être agréée dans ces conditions.

« Je préfère la rédaction suivante, que j'ai déposée à titre d'amendement :

ARTICLE UNIQUE. — *« Il est institué un diplôme de chimiste-expert qui sera délivré par un jury d'Etat, siégeant à Paris une fois par an, et nommé par les Ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture.*

« Ce jury devra être constitué par des membres du corps enseignant appartenant aux Facultés de médecine, aux Facultés mixtes de médecine et de pharmacie, aux Ecoles supérieures de phar-

macie, aux Facultés des sciences et à l'Institut national agronomique. Les études pourront être organisées dans les établissements énumérés ci-dessus.

« Ce diplôme de chimiste-expert sera délivré à la suite d'un examen dont le programme, ainsi que celui des études qui le précèdent, devront être arrêtés après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique, de la Commission technique permanente instituée au Ministère de l'Agriculture par l'article 3 du décret du 31 juillet 1906, complété par l'article 6 du décret du 5 août 1908.

« Il donnera seul le droit au chimiste-expert de s'intituler : chimiste-expert diplômé du Gouvernement.

« Un décret, rendu en la forme des règlements d'administration publique, déterminera les catégories d'élèves déjà pourvus de titres officiels, aptes à poursuivre les études réglementaires. Il fixera le tarif des droits d'inscription, de travaux pratiques, d'examens et de diplôme à percevoir

« Il déterminera, à titre de dispositions transitoires, valables seulement pendant un an à partir de sa promulgation, les catégories de chimistes, possédant un diplôme spécial, qui pourront, sans avoir accompli les études préalables prévues par la présente loi, se présenter à l'examen conférant le diplôme de chimiste-expert. »

« On le voit donc, le gouvernement nommera le jury qui fera passer les examens et accordera le diplôme. Une fois par an, ce jury fonctionnera. Il sera recruté dans les grands établissements de l'État, Facultés de médecine, Facultés mixtes, Ecoles supérieures de pharmacie, Facultés des sciences et Institut national agronomique.

« Bien entendu, ces études ne peuvent être organisées dans toutes les Facultés des sciences. Les petites Universités négligeront sans doute, faute de ressources, cette organisation de l'enseignement en vue de l'obtention du diplôme de chimiste-expert, car, dans les petites villes, les candidats sont rares. C'est pour cela que mon texte dit : *Les études pourront...*, etc...

« Au sujet du programme à fixer pour ces études et pour les examens qui les terminent, il y a nécessité de consulter tous les corps compétents. Les ministres de l'Instruction publique et de l'Agriculture, après cette consultation, décideront les détails d'organisation, dans l'intérêt même des nouvelles études.

« J'ajoute que, tout en rendant hommage aux intentions de M. le sénateur Ricard, rapporteur de la Commission, et tout en reconnaissant le rôle social important que peut jouer la *Société scientifique d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme*, qu'il préside avec tant d'autorité, il ne paraît pas possible d'assimiler cette société à un organe officiel et réglementaire, à une Commission ministérielle, laquelle seule doit être investie du caractère consultatif. Dans le texte de loi que je propose, j'ai supprimé l'avis à donner par cette importante société.

« Enfin des dispositions transitoires sont prises pour ménager quelques intérêts dignes d'être pris en considération. Quelques chimistes analystes, au moment de la promulgation de la loi, qui ont de longs stages dans les laboratoires, paraissent avoir fait leurs preuves en ce qui concerne leurs connaissances en chimie analytique. Nommés experts déjà, ou ayant rempli des fonctions de préparateurs ou de chefs de

travaux dans les laboratoires de chimie appliquée, ils peuvent revendiquer à juste titre l'exonération des études préliminaires et réclamer de se présenter directement aux examens. Il n'y a aucune raison pour ne pas accepter que, pendant un an, ils puissent se présenter aux examens en vue du diplôme.

« Cette disposition transitoire, très libérale, donnera satisfaction à quelques chimistes industriels ou agricoles dont l'instruction pratique offre des garanties et qui ne peuvent équitablement se soumettre à nouveau, vu leur âge et l'expérience acquise, à des études préalables.

« Il reste maintenant un vœu à formuler, celui que la Commission spéciale du Sénat se réunisse au plus tôt pour délibérer sur le texte définitif à adopter, afin que, d'accord avec le Gouvernement, la proposition puisse être mise à l'ordre du jour.

« Voilà quatre ans que cette question importante de la préparation des chimistes-experts est posée devant l'opinion publique. Il est temps de la résoudre, afin que l'Université soit en mesure, à l'ouverture de l'année scolaire 1910-1911, de mettre en fonctionnement ces nouveaux services de chimie appliquée, dans l'intérêt de la santé publique, dans l'intérêt du commerce honnête et dans l'intérêt de la justice. »

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

LICENCIÉ es sciences, 26 ans, désire place dans l'industrie; pourrait s'associer ou reprendre dans la suite. Adresser les offres à M. C. Bouveret, 8 bis, rue Buffon, Dijon.

CHIMISTE 31 ans, ancien élève de l'Institut de Chimie appliquée; ayant été en distillerie et dans une aciérie; connaissant la photographie industrielle, cherche situation en France ou à l'étranger. Connaît anglais et espagnol. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, aux initiales J. L.

Le Gérant : G. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Réactions du zinc, du nickel et du cobalt utilisables en analyse,

par M. E. PINERUA ALVAREZ,

Professeur à la Faculté des sciences de Madrid.

Le réactif employé est le cobalto-cyanure de potassium $[(\text{CoCy}^6)\text{K}^+]$ en solution aqueuse saturée d'anhydride sulfureux ; on le prépare en faisant une solution à 10 p. 100 de sulfate ou de chlorure cobalteux dans l'eau distillée bouillie, récemment saturée de gaz sulfureux à 0°, à laquelle on ajoute ensuite du cyanure potassique pur jusqu'à dissolution du précipité *rouge* qui se forme.

Ce liquide entre en réaction avec la plupart des sels métalliques, et il présente de grandes analogies avec le ferrocyanure potassique $[(\text{FeCy}^6)\text{K}^+]$.

Les réactions à froid avec les sels ferriques et ferreux et à chaud avec ceux de calcium saturés de chlorure ammonique, avec ceux d'étain et d'autres, sont très intéressantes ; mais celles qui méritent d'être mentionnées particulièrement pour leur importance au point de vue de l'analyse, sont celles du zinc, du nickel et du cobalt.

Lorsqu'on ajoute à ce réactif une solution de sulfate de zinc dans l'eau sulfureuse récemment préparée, il se forme un précipité *rouge-orangé intense* (1) de *cobalto-cyanure zincique* $[(\text{CoCy}^6)\text{Zn}^{2+}]$, insoluble dans l'eau sulfureuse, mais soluble dans un excès de réactif en donnant un liquide *rouge-foncé*, qui contient du *cobalto-cyanure zincique potassique* $[(\text{CoCy}^6)\text{ZnK}^+]$.

Le sel, recueilli sur un filtre, lavé avec une solution d'anhydride sulfureux et desséché à la trompe, possède une couleur orangé ; lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate et devient violacé, et il suffit de le toucher avec une baguette humide pour qu'en ce point de sa masse il reprenne sa couleur primitive.

Si, au lieu d'ajouter au réactif une solution sulfureuse récente de sulfate de zinc, on ajoute une solution de sulfate de nickel, il se forme un précipité *jaune* de *cobalto-cyanure de nickel* $[(\text{CoCy}^6)\text{Ni}^{2+}]$ qui est également insoluble dans l'eau sulfureuse et qui devient vert sous l'action de la chaleur.

(1) C'est là une des très rares réactions colorées du zinc, utilisables en analyse.

Avec un excès de réactif, il se dissout de nouveau en formant du *cobalto-cyanure nickелеux potassique* $[(\text{CoCy}^6)\text{NiK}^2]$, et la solution de couleur *jaune* se décompose et se décolore facilement si l'on en ajoute une autre concentrée *d'acide tartrique*.

Si au réactif $[(\text{CoCy}^6)\text{K}^4]$ on ajoute une solution sulfureuse de chlorure ou de sulfate de cobalt, il se forme un précipité *rouge* de *cobalto-cyanure cobalteux* $[(\text{CoCy}^6)\text{Co}^2]$, qui se dissout de nouveau dans un excès de cyanure alcalin en donnant un liquide *rouge-foncé*, qui contient du *cobalto-cyanure cobalteux potassique* $[(\text{CoCy}^6)\text{CoK}^2]$ très difficilement décolorable par une solution concentrée d'acide tartrique.

La production de *cobalto-cyanure zincique* peut être utilisée pour la recherche du cobalt dans les cas où ce métal existe en petite quantité, et en présence d'autres métaux, l'aluminium par exemple.

La production des cobalto-cyanures de nickel et de cobalt peut aussi servir à la recherche quantitative de ces métaux, mais son application la plus intéressante est la séparation de ces deux métaux par électrolyse.

Pour la recherche du nickel et du cobalt, on peut opérer sur la solution de leurs sels dans l'eau sulfureuse ou sur celle des sulfures dans l'eau régale ; on évapore celle-ci à siccité au *bain-marie* ; on redissout le résidu de chlorure dans une très petite quantité d'eau récemment saturée de gaz sulfureux, et l'on ajoute ensuite goutte à goutte à cette solution une solution de cyanure potassique pur.

Si le résidu salin était peu volumineux, il suffirait, pour obtenir le précipité, d'introduire dans la solution une baguette imprégnée de la solution de cyanure alcalin.

S'il y a seulement du nickel, il se forme un précipité de couleur *blanc-verdâtre*, qui se dissout dans un excès de cyanure en donnant un *liquide jaune* $[(\text{NiCy}^6)\text{K}^4]$, lequel se décolore rapidement si l'on ajoute une petite quantité de solution concentrée d'acide tartrique.

S'il y a seulement du sel de cobalt, il se produit, en ajoutant le cyanure alcalin, un précipité *rouge*, qui se redissout dans un excès de cyanure alcalin en donnant un liquide également *rouge*, qui ne se décolore pas en ajoutant la solution d'acide tartrique, mais qui prend une couleur *jaune persistante*.

Si les deux métaux sont présents et que le nickel soit en excès, il se forme un précipité *jaune* de *cobalto-cyanure de nickel* $[(\text{CoCy}^6)\text{Ni}^2]$ ou *jaune-rougeâtre* de *cobalto-cyanure de nickel et de cobalt*, au lieu du précipité blanc-verdâtre qui se forme avec le

nickel seul ; les deux précipités sont solubles dans un excès de cyanure alcalin en donnant un liquide jaune *qui se décolore complètement ou presque complètement avec l'acide tartrique*.

Il suffit de 1 milligr. de sel de cobalt en présence de 1 gr. de nickel pour que le précipité vert prenne une *teinte jaune-rougeâtre*.

Si c'est le sel de cobalt qui est en excès, le précipité qui se forme, constitué principalement par le *cobalto-cyanure cobalteux* $[(\text{CoCy}^6)\text{Co}^2]$, est *rouge* ; sa solution dans le cyanure alcalin est *rouge* également et *ne se décolore pas par l'acide tartrique*.

Le cobalto-cyanure de nickel $[(\text{CoCy}^6)\text{Ni}^2]$ sert à séparer les deux métaux qui constituent le sel (le cobalt formant un anion complexe et le nickel se trouvant sous forme de cation simple) en l'électrolysant en solution de sulfate d'ammoniaque avec un courant de DN = 0,37 à 0,45 amp. et de 3,5 à 4 volts.

Dosage de l'acide phosphorique total dans les scories de déphosphoration et les phosphates naturels par la méthode citro-mécanique,

Par MM. E. GUERRY et E. TOUSSAINT,
Chimistes au Laboratoire de l'Etat à Liège.

Dans un travail publié en 1906 (1), nous avons mis en relief les inconvénients de la méthode dite citro-mécanique, appliquée au dosage de l'acide phosphorique total dans les scories et les phosphates naturels. Comme conclusion de ce travail, nous avons recommandé deux moyens propres à éviter les erreurs occasionnées par l'emploi de cette méthode :

Le premier consiste à ajouter à la solution faite dans l'eau régale une certaine proportion d'un sel de fer.

Nous avons montré, dans le travail précité, que le fer empêche la précipitation de la silice. Nous avons pratiqué pendant un certain temps cette méthode, qui n'est que la méthode ordinaire avec addition d'une solution d'un sel de fer ; elle nous a donné de bons résultats, mais, au point de vue pratique, elle allonge un peu le travail.

Pour ce motif, nous avons donné la préférence au moyen suivant : substituer l'attaque de la matière par l'acide sulfurique concentré à l'attaque ordinaire par l'eau régale. Cette attaque

(1) Recherches sur les causes d'erreur dans l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration (*Bulletin de la Société chimique de Belgique*, 1906).

sulfurique, nous l'avons démontré (1), élimine la silice en l'insolubilisant par déshydratation. Cette façon d'opérer met rapidement et sûrement à l'abri des inconvénients analytiques résultant de l'emploi des solutions colloïdales et fournit des résultats exacts. Après avoir soumis ce procédé à de nombreux essais, nous avons reconnu qu'il est inutile de faire suivre dès le début le traitement sulfurique par un traitement à l'eau régale, et nous avons adopté le mode opératoire suivant :

Dans un matras en verre d'émeraude de 750 cc., on introduit, d'abord, 20 à 25 cc. de SO_3H^2 concentré, sans mouiller le col du matras (2); on introduit 2 gr. 5 de matière (phosphate naturel ou scories de déphosphoration); on agite afin de mettre la matière en suspension, et l'on chauffe en agitant pour éviter l'adhérence de la matière au verre; on maintient l'ébullition pendant 10 minutes; on laisse refroidir (3), et l'on ajoute prudemment de l'eau par petites quantités; après refroidissement, on complète 250 cc.; on agite et l'on filtre; on prélève 25 cc. du filtratum limpide, qu'on place dans un verre à précipiter; on neutralise par l'ammoniaque; on laisse refroidir; on ajoute 30 cc. de citrate d'ammoniaque (contenant 10 gr. d'acide citrique), puis 15 cc. d'ammoniaque concentrée; on soumet à l'agitateur mécanique; on ajoute goutte à goutte 35 cc. de mixture magnésienne; au bout de 25 minutes, on retire de l'agitateur; on laisse déposer; on filtre; on lave à l'ammoniaque diluée et l'on calcine.

Avant d'appliquer couramment cette méthode, bien que, par nos essais, nous en connaissions la valeur par rapport à la méthode classique au molybdate, nous avons voulu nous assurer de la teneur en acide phosphorique de l'insoluble. Cet insoluble dans l'acide sulfurique paraît, en effet, très considérable; son volume apparent varie, pour les scories, de 2 à 6 cc.

Afin de nous rendre compte exactement de la teneur de cet insoluble, nous avons fait des essais comparatifs en prenant 25 cc. de solution sulfurique, de telle façon que ces 25 cc. comportaient tout l'insoluble du traitement de 2 gr. 5 de matière par SO_3H^2 ; nous avons traité ces 25 cc. par l'eau régale à chaud, et, dans la solution ainsi obtenue, nous avons précipité l'acide phosphorique. Les poids du précipité du pyrophosphate de magnésium que nous avons obtenu dans cet essai ne diffèrent pas d'une

(1) *Loco citato.*

(2) Pour introduire l'acide dans le matras, on se sert d'un entonnoir muni à sa partie inférieure d'un petit capuchon.

(3) Après ébullition sur la toile métallique, on place le matras à refroidir sur un carton d'amiante.

manière sensible de ceux que fournit le dosage effectué sur 25 cc. de la liqueur sulfurique filtrée. On peut donc en conclure que l'insoluble ne renferme pas d'acide phosphorique en quantité appréciable.

Influence du phosphate disodique sur la tyrosinase et sur le dosage des mélanines,

Par M. J. WOLFF.

J'ai déjà montré (1) que les actions oxydasiques sont favorisées, dans un grand nombre de cas, par la présence de faibles doses de sels alcalins, tels que diphosphates, citrates tribasiques, etc.

La tyrosinase occupant une place assez spéciale dans le groupe des oxydases, il m'a paru utile de rechercher si cet enzyme est également sensible à l'influence activante d'un milieu faiblement alcalin, et j'ai pu constater que de faibles doses de diphosphates alcalins exaltent considérablement son activité.

A cet effet, je me suis servi de la méthode qu'a décrite M. Agulhon dans sa thèse et qui repose sur la précipitation des mélanines solubles par le chlorure de calcium. Au lieu de filtres tarés en papier qu'emploie M. Agulhon, je me sers de creusets de Gooch ; je crois que l'exactitude des résultats ne peut que gagner à cette substitution.

Mes expériences comparatives ont été faites dans deux matras renfermant chacun 500 cc. d'eau saturée de tyrosine ; on a ajouté au liquide de l'un des récipients 40 cc. d'une solution de phosphate disodique renfermant 0 gr. 28 de ce sel cristallisé ; l'autre matras a reçu 40 cc. d'eau, pour que le volume du liquide fût le même dans les deux récipients ; on a ajouté ensuite dans les deux matras 4 cc. d'un extrait aqueux de *Russula delica*, obtenu en faisant macérer pendant 3 heures 2 gr. 5 de champignons desséchés dans 40 cc. d'eau. Après agitation, on a laissé l'oxydation se poursuivre pendant 24 heures, puis on a porté la température à 100° pendant un quart d'heure, afin de détruire la diastase ; après refroidissement, on a ajouté 40 cc. de solution phosphatée dans le matras qui n'avait pas été additionné de sel et 40 cc. d'eau dans l'autre, puis on a versé dans chacun des deux matras 5 cc. d'une solution de chlorure de calcium à 10 p. 100 ; on a agité, et les mélanines se sont précipitées au bout de quelques minutes ; le

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXLVIII, p. 946.

(2) HENRI AGULHON. Thèse de doctorat ès-sciences, février 1910.

produit obtenu sans phosphate avait un aspect boueux ; l'autre produit était d'un beau noir d'ébène ; on a laissé déposer pendant quelques heures, et l'on a décanté le plus possible du liquide surnageant, qu'on a conservé jusqu'au lendemain ; on a décanté de nouveau le liquide limpide, qu'on a rejeté (ce tour de main facilite singulièrement les manipulations ultérieures) ; puis on a filtré les résidus sur des creusets de Gooch reliés à une trompe à eau, et l'on a opéré sous une faible pression. Les creusets, qui sont garnis d'une mince couche d'amiante, ont été séchés à 110°. Lorsque tout le résidu a été recueilli, on a lavé sommairement, et l'on a séché de nouveau à 110° ; on a taré les creusets avec leur soucoupe, et l'on a obtenu un poids P ; les creusets ont alors été placés avec leur soucoupe dans un moufle dont on a élevé progressivement la température jusqu'au rouge sombre ; après refroidissement, on a fait de nouveau la tare ; on a obtenu un poids P'. La différence P' — P a donné le poids des mélanines.

La filtration est fort longue, et, si l'on n'a pas soin de décanter comme je l'ai indiqué plus haut, l'opération devient interminable.

Bien qu'un peu longue, cette méthode est destinée à rendre de réels services, et il y a lieu de féliciter M. Agulhon de l'avoir imaginée.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

	Sans phosphate	Coloration
Poids des mélanines . . .	27 mgr. 5	noir-grisâtre
Après 24 heures . . .	27 mgr. 2	noir grisâtre
Après 48 heures . . .	43 mgr. 3	noir-grisâtre
	Avec phosphate	Coloration
Poids des mélanines . . .	41 mgr. »	noir ébène
Après 24 heures . . .	46 mgr. 3	noir ébène
Après 48 heures . . .	71 mgr. » (1)	noir ébène

Ces expériences sont concluantes et montrent que les diphosphates alcalins, employés à faible dose, sont de puissants auxiliaires de la tyrosinase.

Il ne serait peut-être pas tout à fait dénué d'intérêt de pousser plus loin cette étude en mesurant les effets que produiraient d'autres sels alcalins et même des traces de bases libres.

Enfin il est utile de faire remarquer que le diphosphate ajouté à la solution aqueuse de tyrosine retarde un peu la réaction oxydante à son début (aux doses indiquées ci-dessus) (2), mais que

(1) Dans cette expérience j'ai employé seulement 0 gr. 14 de phosphate au lieu de 0 gr. 28.

(2) Lorsque la dose de phosphate est réduite au 1/10 de celle que nous indiquons, la réaction n'est plus retardée.

L'addition d'une petite quantité de glycérine fait disparaître cette anomalie.

*(Travail exécuté à l'Institut Pasteur dans les laboratoires
de M. Fernbach)*

A propos de la recherche des nitrates en présence des chlorates, bromates, etc.,

par M. ALFREDO ESPINOSA TAMAYO,

Chef du laboratoire de l'hôpital général de Guayaquil.

M. Emm. Pozzi-Escot a publié dans ce Recueil (1909, p. 413) un article relatif à la recherche des nitrates, soit en présence des oxydants comme les chlorates, bromates, etc., soit en présence de grandes quantités de bromures, iodures ; le procédé qu'il recommande consiste à traiter le mélange par la poudre de zinc et un excès de lessive de soude. J'ai vérifié plusieurs fois cette réaction, et j'ai trouvé qu'elle était d'un emploi très commode et précis. Dans le cas de présence dans le mélange de sels ammoniacaux, j'ai cherché le moyen pratique de les éliminer sans modifier sensiblement la méthode. J'opère de la manière suivante :

Dans le ballon, après addition de la lessive de soude, je chauffe jusqu'à ce que le réactif de Nessler ne donne plus de coloration ; je laisse refroidir ; j'ajoute la poudre de zinc, et je chauffe de nouveau. La réaction apparaît de nouveau, et cette fois elle est due à la réduction des nitrates. Au lieu du réactif de Nessler, j'ai employé aussi comme indicateur le papier bleu de tournesol sensible.

Nouvelle méthode de dosage de l'extrait sec dans les vins,

Par P^E. MALVEZIN.

Dans le but de répondre à un desideratum du commerce des vins, j'ai étudié comparativement les quatre méthodes suivantes, qui sont les plus usitées pour le dosage de l'extrait sec dans les vins : méthode de Houdart, méthode de Dujardin, méthode à 100° (arts et manufactures), méthode officielle (dans le vide sec).

En ce qui concerne la méthode officielle, je dois faire observer que j'ai cru devoir faire intervenir la modification proposée par M. Blarez, qui consiste, au bout de 4 jours de séjour de la capsule dans le vide sulfurique, à changer l'acide sulfurique et à faire de nouveau le vide pendant 48 heures.

Entre les résultats de la méthode officielle et ceux de la même

méthode modifiée par M. Blarez, il existe, en moyenne, un écart en plus de 0 gr.008 à 0 gr.013 ; or, comme on opère sur une prise d'essai de 5 cc., l'erreur est de 1 gr.6 à 2 gr.6 par litre.

D'autre part, comme ces écarts n'offrent aucune constance, il n'est pas possible d'en tenir compte, d'où il ressort que je considère comme indispensable d'opérer comme le recommande M. Blarez si l'on veut avoir un résultat sérieux.

Je crois aussi qu'il n'est pas inutile de faire remarquer qu'en employant les méthodes densimétriques de Houdart ou de Dujardin, il faut éviter de comparer le poids donné par l'une de ces méthodes appliquée successivement sur le vin sain, puis sur le même vin devenu malade. J'ai, en effet, observé que l'augmentation d'acidité volatile correspond à une indication plus faible de l'instrument, ce qui tient, sans doute, à ce que quelques maladies (la tourne, l'amer, les différentes casses) s'attaquent à des éléments entrant dans la constitution de l'extrait ; les unes agissent par oxydation et décomposent quelques constituants de l'extrait, tels que la glycérine, comme je l'ai montré récemment, ou bien encore provoquent l'insolubilisation de matières colorantes ou autres ; d'autre part, les acides volatils et les aldéhydes formés au cours de ces diverses altérations modifient la tension superficielle du liquide, d'où nouvelle cause d'erreur.

Sous le bénéfice de ces observations, j'ai établi les rapports existant entre les différentes méthodes de dosage de l'extrait sec : ils sont exprimés dans le tableau suivant :

Nom de la méthode employée	100° (Arts et manufactures)		
	Dujardin		Officielle
Houdart. . . .	1.062	1.142	1.362
Dujardin . . .		1.093	1.304
100° (A et M) . .			1.214

Les nombres placés dans les colonnes sont des coefficients moyens par lesquels il faut multiplier le poids obtenu par la méthode placée sur la même ligne dans la première colonne pour avoir le poids qu'aurait donné la méthode placée au haut de la colonne dans laquelle figure le coefficient.

Au cours des expériences faites pour rechercher les coefficients ci-dessus, je me suis demandé s'il ne serait pas possible, au moyen d'un densimètre ordinaire, d'obtenir rapidement des résultats comparables à ceux fournis par la méthode officielle.

J'ai été ainsi conduit à la méthode suivante : on soumet à l'évaporation ou à la distillation un volume connu de vin, par exemple 300 cc., qu'on concentre au tiers de son volume, soit à

100 cc. ; on laisse refroidir jusque vers 20-30° ; au moyen d'un densimètre ordinaire, gradué de 1.000 à 1.100, on prend la densité de ce liquide, en même temps qu'on en prend la température au moyen d'un thermomètre sensible.

Mes expériences ont montré que, pour une élévation de température de 5°, il y a un abaissement d'indication densimétrique de 0,002.

Cette constatation faite, il n'y a plus qu'à utiliser les coefficients fournis par la table de M. Blarez, puis à diviser le résultat par le coefficient empirique 2,87.

Voici la table de Blarez (*Vins et spiritueux*, p. 106).

Densité voisine de 1,0140	employer le coefficient	0,210
« « 1,0160	«	« 0,215
« « 1,0180	«	« 0,220
« « 1,0190	«	« 0,225
« « 1,0200	«	« 0,230
« « 1,0250	«	« 0,235
« « 1,0300	«	« 0,240
« « 1,0350	«	« 0,245
« « 1,0400	«	« 0,250
« « 1,0550	«	« 0,260

Exemple : Un vin réduit au tiers de son volume a donné comme densité 1.025.

Température 23°.

$$\text{Densité à 15°} = 1,025 + (0,002 \frac{23 - 15}{3}) = 1,0282.$$

On cherche 282 dans le tableau ci-dessus, c'est 300 qui s'en rapproche le plus ; or le coefficient de 1,0300 est 0,240 ; nous avons donc :

$$282 \times 0,240 = 67,68$$

$$\text{et } \frac{67,68}{2,87} = 23,5.$$

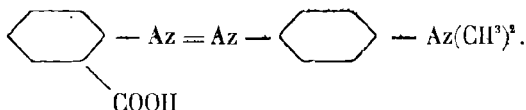
L'extrait sec fait dans le vide par la méthode officielle (modification Blarez) a donné 23,4, soit une erreur de 0 gr.1 en plus, ce qui est négligeable.

Cette méthode est très simple, et, comme tous les principes volatils du vin ont disparu, la tension superficielle est moins facilement influençable ; c'est du reste ce qui explique qu'il faut une variation de température de 5° pour amener une variation densimétrique de 0,002, d'où diminution très grande des chances d'erreur.

Nouvel indicateur très sensible : le diméthyl-brun,

Par M. M.-EMM. POZZI-ESCOT.

Recherchant un indicateur acidi et alcalimétrique très sensible, j'ai été amené à copuler le diazo de l'acide anthranilique avec la p-diméthylaniline, pensant obtenir le colorant que Ruppe et Loose (1) ont fait connaître sous le nom de méthyl-rouge et qui serait l'acide p-diméthyl-amino-azo-benzène-o-carbonique et dont j'avais trouvé l'indication dans un travail récent de Huybrechts (2) avec la formule :



Il paraît, en effet, que la diazotation de l'acide o-amino-benzoïque et la copulation du diazo en solution chlorhydrique avec le chlorhydrate de la p-diméthylaniline devraient reproduire ce composé.

J'ai diazoté l'acide anthranilique en solution chlorhydrique par un léger excès d'acide nitreux, à la température ordinaire; le diazoïque obtenu a été copulé avec un grand excès de chlorhydrate de p-diméthylaniline, et le dérivé diazo-amidé obtenu a été transformé en diazoïque par ébullition de la solution en présence d'un excès notable d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate de p-diméthylaniline. La solution a été filtrée à chaud, précipitée par saturation de la liqueur avec un excès de chlorure de sodium; le précipité, qui adhérait aux parois du ballon, a été rapidement lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'alcool absolu. J'ai ainsi obtenu une solution rouge-brun, dont quelques gouttes communiquaient une coloration brune à l'eau pure ou acide, coloration qui virait *brusquement* au jaune par les alcalis. Le virage était extrêmement brusque, ce qui est assez rare et fort précieux pour un indicateur; celui-ci est, du reste, indicateur des acides forts seulement, car il est seulement acide au premier hydrogène de l'acide phosphorique.

Vu les propriétés particulières des azoïques carboxylés, il paraît fort probable que ce dérivé azoïque n'ait pas encore été préparé, mais je ne saurais l'affirmer; en tous cas, il m'a été impossible d'en trouver l'indication dans la documentation que je possède, et il me paraît à peu près certain qu'il n'a pas été recommandé encore comme indicateur; sa sensibilité est cependant incontestable.

(1) *Berichte*, 41, 1908, p. 3905.

(2) *Bull. Soc. chim. Belg.*, t. XXIII, p. 349.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Reproduction synthétique du saphir. — M. VERNEUIL (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 janvier 1910). — MM. Sainte-Claire-Deville et Caron ont admis que le saphir oriental doit sa couleur bleue à la présence d'une petite quantité d'oxyde de chrome à un degré d'oxydation inférieur à celui du sesquioxyde. Ayant obtenu simultanément, dans quelques-unes de leurs expériences, des cristaux de rubis et de corindon coloré en bleu, ils ont pensé que la différence de couleur existant entre le rubis et le saphir réside dans les proportions d'oxyde de chrome ou dans l'état d'oxydation du chrome.

Les essais faits jusqu'ici n'ont pas réussi à produire des cristaux de saphir; on est parvenu simplement à obtenir du rubis plus ou moins pâle, ou du corindon incolore, suivant que la réduction était plus ou moins complète.

M. Verneuil a fait des expériences dans lesquelles il a remplacé le sesquioxyde de chrome par le peroxyde de fer, et il a obtenu, en milieu réducteur, des cristaux colorés en bleu sombre, prenant une teinte noire à la lumière artificielle; bien que la flamme du chalumeau oxydrique présente des propriétés réductrices, celles-ci sont insuffisantes pour réduire notablement le sesquioxyde de fer.

Les essais faits avec l'oxyde de fer magnétique sont à peu près identiques; on ne peut donc pas obtenir, par fusion au chalumeau oxydrique, un saphir coloré par l'oxyde de fer au minimum.

Il en est autrement si l'on fait intervenir une faible proportion d'acide titanique (1,5 p. 100 d'oxyde de fer magnétique et 5/1000 d'acide titanique); la réduction de cet acide en oxyde de titane peut devenir suffisante et permettre la formation d'une couleur bleue identique à celle du saphir.

Dans l'état actuel des connaissances, il semble vraisemblable d'admettre, à côté du saphir coloré par l'oxyde de chrome, un saphir coloré par les oxydes de fer et de titane.

Caractérisation de l'acétone. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1909). — Pour caractériser l'acétone, on utilise la réaction de Legal ou celle qui consiste à produire de l'iodoforme par un procédé consistant à transformer l'acétone en acétylcarbinol; on chauffe pendant 20 minutes, dans un tube à essais, un mélange de 0 cc. 1 d'acétone et de 10 cc. d'eau bromée (0 cc. 6 de brome pour 100 cc. d'eau); on fait bouillir jusqu'à décoloration et disparition des

vapeurs de brome; l'acétone est ainsi transformée en bromacétone; on prend 5 cc. du liquide obtenu, qu'on additionne de 0 cc.5 d'une solution de carbonate de soude à 10 p.100 de sel anhydre; on fait bouillir; la bromacétone est ainsi transformée en acétyl-carbinol; on prend 0 cc.4 du nouveau liquide obtenu, qu'on additionne de 0 cc.1 d'une solution aqueuse de bromure de potassium à 10 p.100 et de 2 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,84$); après agitation, on ajoute 0 cc.1 d'une solution alcoolique d'acide salicylique au vingtième, et l'on agite de nouveau; il se développe à froid une coloration violette ou rouge-violet; avec le gâïacol, la coloration est bleue. Au lieu d'acide salicylique ou de gâïacol, on peut employer 0 cc.1 d'une solution alcoolique de codéine au vingtième et 2 cc. de SO^4H^2 ; dans ce cas, la coloration est encore bleue.

On peut appliquer cette caractérisation de l'acétone à des solutions étendues de ce corps; on opère alors sur 10 cc. de solution, auxquels on ajoute 1 ou 2 cc. d'eau bromée.

Les homologues de l'acétone ordinaire ne donnent pas de réaction semblable.

Réactions dues à l'état colloïdal du lait cru. — MM. BORDAS et TOUPLAIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 7 février 1910). — MM. Bordas et Touplain ont précédemment établi (1) que, dans un lait de vache chauffé à 110°, la caséine décompose encore l'eau oxygénée et que, sous l'influence des sels de chaux du lait, il se produit une coloration bleue en présence de la phénolphthaléine.

MM. Bordas et Touplain ont cherché les causes qui pouvaient favoriser la décomposition de l'eau oxygénée en l'absence des enzymes qui ne pouvaient plus exister dans le lait soumis à la température de 110°.

On sait que l'eau oxygénée est décomposée par une foule de corps poreux (cellulose, tripoli, pierre-ponce, etc.), par des corps insolubles finement pulvérisés et secs (talc, sable, carbonate de chaux, etc.). Ces corps, lorsqu'on les ajoute à un lait préalablement chauffé, produisent les réactions colorées attribuées jusqu'ici aux enzymes peroxydantes.

On sait aussi que les solutions métalliques colloïdales décomposent l'eau oxygénée avec plus ou moins d'intensité, mais la plupart de ces colloïdes sont colorés et ne pouvaient être utilisés pour les expériences entreprises par MM. Bordas et Touplain; ils se sont alors servis de l'oxalate de fer et du lactate de fer, qui décomposent l'eau oxygénée et qui, de plus, donnent toutes les réactions caractéristiques des enzymes du lait cru. Le lactate de fer décompose l'eau oxygénée avec une telle intensité qu'il

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 265.

devrait, d'après les théories admises, posséder une catalase très active.

On peut remplacer le lactate ou l'oxalate de fer par l'argile colloïdale.

On pourrait donc dire que l'oxalate de fer, le lactate de fer, l'argile renferment des anaéroxydases, des catalases, etc., et ces conclusions seraient aussi légitimes que celles qui découlent des travaux faits dans ce sens sur le lait cru ; mais si, abandonnant la théorie des enzymes peroxydantes du lait cru, on rattache ces phénomènes à une action catalytique provoquée par l'état colloïdal du lait, on a immédiatement l'explication de toutes les réactions.

Pour que la démonstration fût encore plus frappante, MM. Bordas et Touplain ont rétabli l'état colloïdal d'un lait après l'avoir détruit par la chaleur ; pour cela, ils ont pris du lait cru complètement écrémé, qu'ils ont porté à la température de 85°, afin de n'avoir aucune coloration avec les réactifs généraux utilisés, puis ils lui ont fait subir une sorte de laminage, de manière à réduire la caséine à un état de finesse tel qu'elle reste en suspension dans le lactosérum (on obtient ce résultat par le procédé désigné sous le nom de *fixation* ; pour plus de précautions, ce lait a été ensuite stérilisé à 110°. Dans ces conditions, l'expérience démontre que le lait, qui était sans action sur les réactifs après avoir été chauffé à 85°, décompose l'eau oxygénée et se colore en bleu avec le réactif de Storch lorsqu'il a été pulvérisé et chauffé à 110°.

Ces faits démontrent qu'il n'est nullement nécessaire d'attribuer à l'intervention d'anaéroxydases, de catalases, etc., la décomposition de l'eau oxygénée dans le lait cru.

En ce qui concerne tout au moins les peroxydases, l'état physique du lait est seul modifié par le chauffage à 85° et il peut être rétabli par la *fixation*.

Composition et hypoacidité du lait des vaches atteintes de tuberculose mammaire. — M. MONVOISIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 18 et 26 octobre 1909).

— M. Monvoisin a constaté que la composition chimique du lait sécrété par les vaches dont les mamelles sont atteintes de tuberculose varie depuis les premières atteintes jusqu'à la période ultime de l'affection, et que cette composition finit par se rapprocher de celle du sérum sanguin, ce qui prouve que, lorsque la maladie est très avancée, l'épithélium mammaire laisse passer, sans le modifier, tout ce que le sang lui apporte.

La matière grasse, le lactose, la caséine (mais non les matières albuminoïdes caractéristiques du lait) sont élaborés en plus faible quantité qu'à l'état normal. Cette diminution aboutit à leur disparition partielle et même complète.

Les composants du lait qui proviennent du sang par simple filtration (albumine et matières minérales) sont plus abondants qu'à l'état normal. L'augmentation de la teneur en albumine se traduit par une augmentation de l'azote total, qui, déterminé par le procédé Kjeldahl, atteint parfois le double de l'azote normal.

Les cendres du lait malade s'élèvent rapidement et atteignent près de 10 gr. par litre ; en même temps, leur composition varie, et leur partie soluble, principalement le chlorure de sodium, s'accroît notablement.

Le point de congélation reste assez longtemps invariable (— 0°550), grâce à la modification survenue dans la composition des matières minérales.

L'indice de réfraction du sérum (préparé par addition d'acide acétique), qui est tout naturellement assez considérablement influencé par la quantité de lactose, diminue au fur et à mesure que le sucre disparaît.

Par suite de la plus grande teneur en sels minéraux solubles, la conductibilité électrique du lait malade s'accroît. M. Monvoisin a trouvé, pour la valeur de la résistance spécifique, de 116 à 153 ohms, alors que la résistance normale est d'environ 240 ohms.

Enfin, l'acidité décroît.

On trouvera dans le tableau ci-dessous, en regard de la composition du lait normal, celle du lait de vaches atteintes de tuberculose mammaire et celle du sérum sanguin ; les chiffres indiqués se rapportent à 1.000 gr. de lait.

	Lait normal	Lait tuberculeux	Sérum sanguin
Acidité (en acide lactique).	1,54	de 0,12 à 0,23	—
Matières albuminoïdes	38,5	72,4	75,0
Azote total	5,87	de 8,24 à 10,80	—
Matière grasse	46,5	0,7	de 1 à 3
Sucre	43,5 (lactose)	de 0 à 2,0	2 (glucose)
Cendres	7,3	9,6	8,7
Chlore (en chlorure de sodium)	1,4	5,1	5,6
Indice de réfraction à 15°.	1,3434	1,3499	—
Point de congélation	0°550	0°510	—
Résistance	240 ohms	de 116 à 153 ohms	—

Les causes de l'abaissement de l'acidité sont multiples : c'est, d'abord, la disparition graduelle de CO² dissous ; c'est ensuite la diminution progressive et rapide de la caséine. M. Monvoisin a constaté cette diminution de la caséine en dosant par le procédé Kjeldahl l'azote total ; il a dosé l'azote de la caséine après précipitation par l'acide acétique, celui des autres matières albuminoïdes précipitées par l'acide phosphotungstique, et enfin l'azote anidé. Il a obtenu les résultats suivants par litre de lait :

	Lait normal	Lait tuberculeux
Azote total.	de 4,8 à 5,4	de 5,38 à 5,93
— de la caséine	3,7 4,3	2,94 3,18
— des albumines	0,82 1,08	1,92 2,45
— amidé	0,13 0,24	0,30 0,52

Une autre cause influe sur l'acidité du lait; on constate, en effet, une diminution des sels acides lorsqu'on dose l'acide phosphorique et la chaux sur le résidu de l'incinération de l'extrait sec. Voici des chiffres trouvés par M. Monvoisin :

	Lait normal	Lait tuberculeux
Acide phosphorique.	27	10
Chaux.	21	8,7

L'hypoacidité des laits tuberculeux ne tient pas à une saturation partielle des fonctions acides de leurs constituants par l'ammoniaque provenant de l'action des bacilles tuberculeux sur les matières albuminoïdes. M. Monvoisin n'a jamais réussi à mettre en évidence l'ammoniaque dans ces laits.

Lorsque la mammite est provoquée par certains microorganismes, le streptocoque par exemple, l'acidité du lait ne diminue pas parce que ces microorganismes transforment le lactose en acide lactique, mais le bacille tuberculeux ne produit jamais cette transformation.

M. Monvoisin considère donc l'hypoacidité des laits de vache comme corrélative de l'envahissement des mamelles par le bacille de Koch. En l'absence de l'épreuve à la tuberculine, le dosage de l'acidité du lait récemment recueilli permet de fixer la nature d'une mammite douteuse, et l'on peut conclure à une tuberculose mammaire si le lait est hypoacide, et cela quand même l'examen microscopique du culot de centrifugation du lait ne décèlerait pas la présence du bacille de Koch.

Tout lait qui, au sortir de la mamelle, présente une acidité inférieure au chiffre minimum normal doit être impitoyablement exclu de l'alimentation des enfants.

Détermination indirecte de la richesse bactérienne du lait de vache ; catalasimétrie. — M. J. SARTHOU (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1910, p. 113). — La valeur alimentaire d'un lait est déterminée par l'analyse chimique; la valeur diététique, qui est subordonnée à sa pureté bactérienne, ne peut guère être déterminée que par l'analyse bactériologique, qui n'a, le plus souvent, qu'un intérêt rétrospectif. Le dosage de l'acidité permet cependant de se rendre compte de l'altération du lait, mais alors seulement que les ferments lactiques ont déjà opéré la transformation d'une certaine quantité de lactose.

Le procédé que l'auteur propose permet de se rendre compte du développement progressif des germes, qu'on peut suivre pour ainsi dire pas à pas, alors que l'acidité ne donne encore aucune indication.

Le lait de vache contient, à l'état normal, une catalase, principe catalytique provoquant la décomposition de l'eau oxygénée en donnant un oxygène inactif sur la paraphénylènediamine, le gaïacol, etc. Cette catalase se trouve en quantité très faible dans les laits récemment traités. 10 cc. d'eau oxygénée (à 10 ou 12 volumes), agités avec 10 cc. de lait, donnent, après un contact de 10 minutes, un dégagement d'oxygène variant de 0 cc. à 1cc.2 et atteignant exceptionnellement 1cc.8.

Outre cette catalase, que l'auteur a appelée *physiologique*, il en a signalé une deuxième, qui se développe dans *tout lait laissé pendant quelque temps au contact de l'air*. Cette deuxième catalase, appelée *microbienne*, est un produit constant de l'ensemencement de tout lait par les germes de l'air ; elle est fonction de ces germes.

La puissance catalytique est d'autant plus considérable que le lait est plus contaminé. Il est évident que, dans un lait conservé par le froid, les germes ne se développant pas, le liquide garde toute sa fraîcheur et peut se conserver fort longtemps sans altération. Dans un pareil lait, le principe catalytique microbien ne se développe pas. Mais si la température est élevée (18°, 20°, 25°), les germes pullulent avec rapidité, faisant augmenter dans les mêmes proportions le pouvoir catalytique du lait.

On peut donc indirectement, par le volume d'oxygène dégagé, déterminer le degré de pureté bactériologique d'un lait et, par suite, sa valeur diététique.

Un lait qui, deux heures après la traite, dégageait 0cc.4 d'oxygène, maintenu à 10° environ (température d'hiver), en a dégagé 1cc.8 après 24 heures, 6cc.3 après 48 heures et 40 cc. après 72 heures.

Un autre lait, qui, une heure après la traite, dégageait 0cc.7 d'oxygène, maintenu à 23° environ (température d'été), en a dégagé 1cc.3 après 3 heures, 2cc.8 après 5 heures, 4cc.1 après 8 heures, 6cc.6 après 10 heures, 10cc.4 après 14 heures et 15cc.7 après 18 heures.

On peut admettre comme limite maxima, pour un lait frais destiné à la puériculture, un dégagement de 2cc.8 d'oxygène.

Voici comment on opère :

Dans le flacon parfaitement propre d'un uréomètre à peu près semblable à celui de Dénigès, que chacun peut modifier à son gré, on met 10 cc. du lait à examiner, *bien mélangé au préalable*, et 10 cc. d'eau oxygénée à 10 ou 12 volumes ; on mélange vigoureusement ; on laisse 10 minutes en contact, en agitant de temps à autre : on fait la lecture après avoir rétabli les niveaux ; on ramène, pour plus de précision, à 15° et 760 millim.

Séparation du saccharose d'avec le lactose par le ferment bulgare. — M. MARGAILLAN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 janvier 1910). — MM. Bertrand et Duchacek ont montré (1) que le ferment bulgare, cultivé dans des milieux contenant du lactose et du saccharose, détruit le lactose, qu'il transforme en acide lactique, et ne touche pas au saccharose. M. Margaille s'est livré à des recherches qui confirment les faits avancés par MM. Bertrand et Duchacek.

D'autre part, M. Bourquelot a montré qu'on peut obtenir la fermentation alcoolique du galactose par une sorte d'entraînement à l'aide du dextrose, du mannose ou du maltose, et M. Margaille avait d'abord pensé pouvoir obtenir l'attaque du saccharose par le ferment bulgare grâce à un entraînement du même genre à l'aide du lactose ou du glucose, mais l'expérience n'a pas confirmé cette prévision, et le saccharose est resté inattaqué; il y a donc là un moyen de rechercher qualitativement et quantitativement le saccharose en présence du lactose ou du glucose dans les milieux naturels. Le ferment bulgare détruit le lactose, et le saccharose est ensuite dosé après avoir été interverti. Cette méthode est applicable aux laits condensés additionnés de saccharose et aux laits maternisés suivant les formules de Budin et Michel.

Appareil pour doser dans le lait l'acide carbonique sous ses divers états; carbonodoseur. — M. BARILLÉ (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 novembre 1909).

— M. Barillé a montré précédemment (2) que le lait renferme des carbonophosphates et que, dans les laits pasteurisés, ces carbonophosphates sont dissociés, d'où résulte une décalcification partielle du lait, en même temps qu'une déminéralisation phosphatée. Ces modifications chimiques ayant une importance incontestable lorsque le lait est destiné à l'alimentation des enfants, il y a intérêt à doser dans le lait l'acide carbonique qu'il renferme sous ses divers états; c'est dans le but de pratiquer ce dosage que M. Barillé a imaginé l'appareil auquel il a donné le nom de *carbonodoseur* (3).

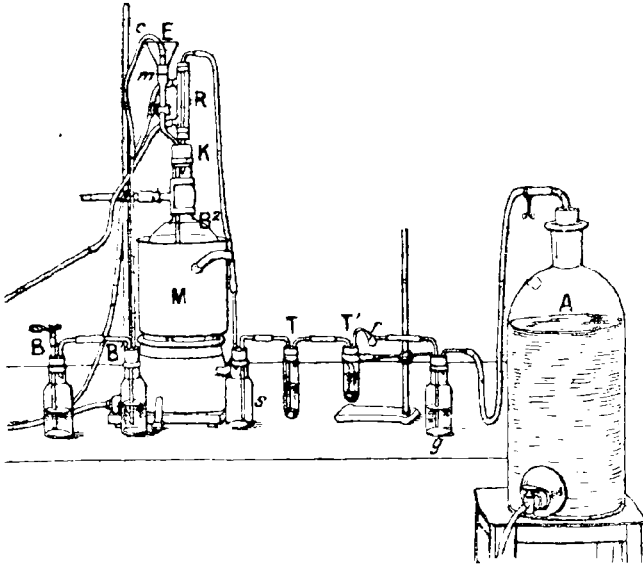
Cet appareil se compose d'un ballon B² de 2 litres, plongé dans un bain-marie M et fermé par un bouchon K à deux trous. Dans un de ces trous passe un entonnoir à robinet dont la douille, rodée intérieurement pour recevoir un bouchon en caoutchouc m, communique à l'aide d'un tube C avec deux barboteurs B et B' contenant de la potasse; dans le deuxième trou du bouchon K passe un réfrigérant ascendant de Liébig R, communiquant

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. XXIII, p. 402.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 25.

(3) Cet appareil se trouve chez M. Raoul Neveu, 35, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, à Paris.

avec un flacon de secours S, à deux tubulures ; entre ce flacon S et l'aspirateur A, sont interposés : 1^o deux éprouvettes T et T', contenant de l'eau de baryte ammoniacale et dans lesquelles plongent deux tubes à renflement ampoulaire, percés de trous filiformes ; 2^o un flacon y contenant de l'eau de chaux comme indicateur.



L'extrémité de tous les tubes à dégagement est effilée, de manière à ralentir et régulariser l'absorption de l'acide carbonique.

Pour doser l'acide carbonique libre ou combiné faiblement, on introduit dans le ballon B', par l'entonnoir à robinet, 800 cc., de lait, et l'on chauffe à 50° : lorsqu'a cessé le dégagement gazeux qui se produit et qui se fait dans la direction R S T T', on ouvre le robinet de l'aspirateur A et la pince de Mohr qui empêchait toute entrée d'air dans le barboteur B. L'air traverse les barboteurs B et B', dans lesquels il se débarrasse de l'acide carbonique qu'il renferme, et il chasse les dernières traces de gaz que renferme l'appareil ; le précipité de carbonate de baryte formé est transformé, par addition d'HCl, en chlorure de baryum, qu'on dose volumétriquement à l'aide d'une solution de nitrate d'argent, en présence d'un excès de chromate de potasse comme indicateur.

Cette opération fait connaître la quantité d'acide carbonique existant normalement en solution dans le lait et celle résultant de la dissociation de la combinaison carbonophosphatée.

On ajoute alors au lait contenu dans le ballon B' une solution

d'acide tartrique au cinquième, et l'on obtient, dans cette deuxième opération, un nouveau dégagement gazeux représentant l'acide carbonique contenu dans le lait sous forme de carbonates normaux et de carbonates de dissociation.

Pendant ces opérations, l'eau de chaux contenue dans le renflement *r* doit rester limpide.

D'après M. Barillé, le lait analysé peu de temps après la traite contient en moyenne 67 cc. d'acide carbonique, et cette quantité tombe à 46 et même à 36 cc. plusieurs heures après. Dans le lait pasteurisé, on n'en trouve plus que de 22 à 30 cc.

Variations observées dans la composition des saindoux. — M. DURIER (*Annales des falsifications* de novembre 1909). — Autrefois on ne donnait le nom de *saindoux* qu'à la graisse obtenue par fusion de la panne de porc ; aujourd'hui, ce nom s'applique à la graisse provenant de toutes les parties adipeuses du porc fondues ensemble ou séparément, et cette définition a été consacrée par un décret en date du 11 mars 1908.

M. Durier a constaté que les constantes des graisses provenant des diverses parties adipeuses du porc diffèrent notablement les unes des autres ; d'autre part, on observe des variations non moins importantes suivant les races des porcs et suivant l'alimentation à laquelle ils ont été soumis. C'est ainsi que le porc nourri avec des glands donne un saindoux jaunâtre, tandis que le laitage, les pommes de terre, l'orge, etc. donnent un saindoux blanc.

Le *point de fusion* varie suivant la saison, le mode d'alimentation et la région du corps d'où provient la graisse.

L'*indice réfractométrique* varie suivant la partie de l'animal de laquelle la graisse est extraite.

L'*indice d'iode* varie avec les mêmes causes et dans le même sens que l'indice réfractométrique.

Les expériences qu'a faites M. Durier lui permettent de dire que beaucoup de fabricants honnêtes encourraient une condamnation si l'on appliquait à leurs produits les chiffres donnés par les auteurs spéciaux.

On distingue, au point de vue technique, les graisses des diverses régions du corps du porc d'après les dénominations suivantes :

L'*entre-cœur* ou graisse de la cavité thoracique.

La *crépine* ou grand épiploon, formée par deux replis du péritoine entourant l'estomac et souvent fondue avec la panne.

La *panne* ou graisse péritonéale, tapissant la cavité abdominale ; lorsqu'elle est fondue à part, elle constitue l'*awonge*.

Le *gras du menu* et le *chaudin* ou graisses de l'intestin grêle et du gros intestin.

Le *râtis* ou graisse du mésentère. Cette graisse a un point de fusion très élevé, ce qui la fait apprécier par les fondeurs.

Le *fuseau* ou graisse englobant la partie terminale de l'intestin.

Le *lard*.

M. Durier a examiné des graisses prélevées sur les différentes parties de porcs de race limousine, qui sont nourris de glands, de châtaignes et de laitage, et de porcs de race vendéenne, dont l'alimentation se compose de laitage, de pommes de terre et d'orge ; ces graisses ont été recueillies 10 heures après la mort et fondues séparément par M. Duriez lui-même à feu nu, puis filtrées.

Voici les résultats qu'il a obtenus pour la race limousine :

	Dévi- ation oléoréfrac- tométrique	Dévi- ation butyro- réfractomé- trique	Indice de réfraction	Indice d'iode	Acide gras libres p. 100 en acide oléique
Râtis . . .	— 13,5	45,2	1,4560	49,63	0 gr. 541
Crépine . .	— 13	45,4	1,4561	49,56	0 gr. 313
Panne . . .	— 13	45,4	1,4561	50,54	0 gr. 217
Jambon . .	— 12	45,7	1,4564	53,59	0 gr. 352
Entre-cœur .	— 11	46,1	1,4566	55,37	0 gr. 271
Poitrine . .	— 9	46,2	1,4571	58,67	0 gr. 217
Lard . . .	— 11	46,1	1,4566	56,64	0 gr. 149
Tête . . .	— 8	47,2	1,4574	61,46	0 gr. 217

Résultats pour la race vendéenne :

Râtis . . .	— 15,5	44,4	1,4555	46,19	0 gr. 462
Crépine . .	— 15	44,6	1,4556	46,67	0 gr. 307
Panne . . .	— 14	45	1,4559	47,60	0 gr. 257
Jambon . .	— 12	45,6	1,4563	52,53	0 gr. 307
Poitrine . .	— 8,5	47	1,4573	58,64	0 gr. 282
Lard . . .	— 9,5	46,6	1,4570	57,37	0 gr. 231
Tête . . .	— 5	48,2	1,4581	67,53	0 gr. 257

Ces chiffres montrent que, pour la race limousine, l'indice d'iode varie de 49,63 à 61,46, et que la déviation oléoréfractométrique varie de — 8 à — 13,5.

Pour la race vendéenne, l'écart concernant l'indice d'iode est compris entre 46,19 et 67,53, et celui concernant la déviation à l'oléoréfractomètre varie de — 5 à — 15,5.

On est loin des chiffres admis par les auteurs, qui ne descendent pas au-dessous de 50 pour l'indice d'iode et qui varient de — 9 à — 12,5 pour la déviation oléoréfractométrique.

On obtient encore une graisse dont les constantes varient suivant qu'elle est fondue à feu nu ou au bain-marie à 50 degrés : M. Duriez a, avec une même graisse (du *râtis*), obtenu les chiffres suivants :

	Extraction au bain-marie	Extraction à feu nu
Dévi- ation oléoréfractométrique à 45° .	— 7	— 15,7
Indice d'iode	62,23	47,75
Acides gras libes p. 100 en acide oléique	0,850	0,620

Ces différences s'expliquent par un pourcentage plus élevé d'oléine et de linoléine (glycérides d'acides gras non saturés) dans le produit obtenu à basse température. Elles ne se rencontrent pas normalement dans le produit d'une fusion et d'une extraction complète en un seul temps.

Le raffinage, qui a pour but de désodoriser le saindoux et de le décolorer, ne modifie pas les constantes ; cette opération consiste généralement à traiter la graisse fondue par la terre à foulon en injectant de l'air dans la masse, et à la passer ensuite au filtre-pressé.

En résumé, tout saindoux dont l'indice d'iode est en dehors de 45 à 68 et dont la déviation oléoréfractométrique n'est pas comprise entre — 5 et — 15 doit être considéré comme suspect ; mais il ne s'ensuit pas que l'inverse soit vrai, attendu qu'on peut faire avec d'autres graisses des mélanges dont l'indice d'iode et la déviation tomberaient dans les limites ci-dessus indiquées.

Il en résulte que des indices normaux ne sauraient à eux seuls constituer des garanties de pureté ; les caractères organoleptiques, l'examen microscopique, le point de solidification des acides gras, les essais Bellier, Villavecchia-Fabris, Halphen, Becchi-Milliau, Renard, la détermination des acides volatils solubles et insolubles, de l'indice de saponification, etc., sont autant d'opérations qui s'imposent si l'on veut être exactement renseigné sur la pureté de la graisse examinée.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse du lithopone. — MM. J. S. REMINGTON et C. SMITH (*Caout. et Gutt. Per.*, 1909, p. 3259, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 1049). — L'échantillon est d'abord essayé pour y déceler la présence de sels solubles dans l'eau.

Une prise d'essai spéciale est utilisée pour le dosage du carbonate de baryum.

Détermination du sulfate de baryum et du sulfure de zinc. — On mélange 0 gr. 5 de l'échantillon avec 25 cc. d'eau à 40° ; on ajoute 0 gr. 5 de brome, puis on couvre avec un verre de montre, et on laisse en contact pendant une heure en agitant de temps à autre ; on ajoute 10 cc. d'HCl, et l'on chasse le brome à chaud ; on ajoute 25 cc. d'eau ; on fait bouillir et l'on filtre ; le sulfate de baryum résiduel est séché, calciné et pesé ; le filtratum obtenu est précipité par le chlorure de baryum ; on filtre et l'on pèse le sulfate de baryum obtenu. D'après ce poids, on calcule le pourcentage de sulfure de zinc.

Détermination du zinc total. — On traite 0 gr. 5 de l'échantillon par HCl, et l'on précipite le zinc sous forme de carbonate; on filtre; on calcine et l'on pèse l'oxyde de zinc.

Le poids d'oxyde de zinc, correspondant au sulfure de zinc trouvé, est déduit de ce poids total, ce qui donne l'oxyde de zinc existant dans l'échantillon.

Si l'on a décelé du carbonate de baryum, le poids correspondant de sulfate de baryum est déduit du poids total trouvé précédemment.

S'il existe des sels de fer, de calcium ou de baryum, le zinc doit être séparé par AzH^3 et le sulfure d'ammonium.

Voici la composition de douze échantillons de lithopone de marques anglaises, analysés par la méthode décrite ci dessus :

Numéros	Sulfate de baryum	Sulfure de zinc	Oxyde de zinc	Carbonate de baryum
1	70.42	29.02	0.73	—
2	70.93	28.60	1.66	—
3	66.40	29.36	2.70	0.98
4	70.60	26.28	1.42	0.17
5	70.65	26.52	2.21	0.32
6	69.74	26.24	3.36	0.13
7	66.70	29.64	1.55	0.36
8	75.32	21.54	0.35	0.43
9	58.16	37.42	2.14	0.22
10	63.28	33.92	2.18	0.31
11	80.80	25.68	0.28	0.22
12	71.30	25.06	1.30	0.25

P. T.

Analyse des bronzes d'ornement. — M. R. BELASIO (*Rassegna mineraria*, 1909, p. 50). — Les bronzes d'ornement ou bronzes au nickel contiennent en moyenne 88 p. 100 de cuivre, 2 p. 100 d'étain, 0,5 p. 100 de plomb, 3 p. 100 de nickel, 6,5 p. 100 de zinc, avec des traces de fer.

Pour analyser l'argentan, on dissout dans AzO^3H ; on élimine l'excès d'acide; on transforme en sulfates, et l'on opère la séparation électrolytique sur les sulfates. Pour les bronzes nickelifères, on fait l'électrolyse sur les nitrates, en vue du dosage exact du plomb.

D'une façon générale, on attaque 2 gr. de bronze dans un becherglass par 20 cc. d' AzO^3H ($D = 1,2$), en chauffant doucement; l'attaque terminée, on ajoute 50 cc. d'eau, et l'on fait bouillir pour rassembler l'acide métastannique; on laisse reposer; on filtre; on lave à l'eau nitrique; on calcine et l'on pèse l'oxyde d'étain.

Le liquide filtré, étendu à 250 cc., est électrolysé avec les élec-

trodes de Winkler (densité de courant de 0,1 à 0,2 ampère par décimètre carré et voltage de 1,8); une heure après la mise en route, on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 à 20 p. 100; 15 à 16 heures suffisent pour le dépôt de tout le cuivre et de tout le plomb. Le dépôt terminé, on enlève les électrodes, et on lave; la cathode, lavée à l'alcool et à l'éther, est séchée à 50-60°; l'anode est suspendue dans une étuve qu'on porte peu à peu à 200°; on multiplie le poids du bioxyde de plomb trouvé par 0,853 pour avoir le plomb.

La solution restant contient le nickel et le zinc. On évapore jusqu'à fumées blanches; on ajoute 100 cc. d'eau; on chauffe pour dissoudre les sulfates, et l'on rend ammoniacal; le fer précipité est filtré, lavé, calciné et pesé. Le filtratum, étendu à 250 cc., est additionné de 0 gr. 1 de sulfate d'hydroxylamine, de 0 gr. 1 de sulfite de soude et de 25 cc. d' AzH^3 ($D = 0,890$); on électrolyse à 90° avec une densité de courant de 0,1 ampère et une tension de 2 volts.

La fin du dépôt électrolytique se manifeste par la disparition de la teinte rosée que donne le nickel avec la diméthylglyoxime.

La solution contenant le zinc est portée à l'ébullition pour chasser une partie de AzH^3 ; puis on ajoute une solution d'acide formique à 25 p. 100 jusqu'à légère acidité, et l'on électrolyse avec un courant de 0,8 à 1 ampère et 4 à 5 volts, avec des électrodes rotatives. Si la solution reste toujours faiblement acide, il n'y a pas à craindre l'oxydation du métal.

Dans cette opération, on emploie comme cathode l'électrode de Winkler en laiton, et comme anode une spirale de platine enroulée autour d'un tube de verre, dont la partie inférieure est renflée et dont la partie supérieure porte une petite armature métallique servant de contact à la spirale de platine. L'électrode peut tourner à l'aide d'une turbine ou d'un moteur à 600 tours à la minute.

Analyse des bronzes ordinaires. — On emploie le même procédé modifié. Le liquide dont on sépare le cuivre et le plomb est évaporé pour chasser AzO^2H ; on reprend par l'eau; on neutralise par NaOH ou AzH^3 ; on filtre le précipité d'hydrate ferrique, et l'on ajoute au liquide filtré 2 à 3 gr. de tartrate de soude ou de l'acide formique jusqu'à légère acidité.

P. T.

Dosage volumétrique de l'uranium et du vanadium.

— MM. E.-D. CAMPBELL et C.-E. GRIFFIN (*Jour. Ind. and Eng. Chem.*, 1909, p. 661, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1909, p. 1.041). — La méthode proposée est basée sur le fait que l'acide sulfureux n'exerce aucune action réductrice sur les solutions d'uranium et que le titrage des solutions vanadiques après réduction à l'état de V^{O} , par le zinc ou l'aluminium et SO^4H^2 , exige

trois fois la quantité de permanganate de potasse nécessaire pour le titrage après réduction par SO^2 .

La solution vanadique, après réduction par l'aluminium, est introduite dans une solution de sel ferrique pour éviter la réoxydation par l'air; 0 gr. 3 à 0 gr. 5 du minerai (carnotite) sont dissous dans 40 cc. de SO^4H^2 au $\frac{1}{5}$ ou dans un mélange de SO^4H^2 et de AzO^3H ; après évaporation pour chasser AzO^3H , on refroidit; on dilue, et l'on traite par un excès de carbonate de sodium, puis on fait bouillir, et l'on ajoute goutte à goutte de l'eau oxygénée jusqu'à ce que le fer soit entièrement peroxydé; on filtre; on lave à l'eau chaude, puis on dissout dans la plus petite quantité possible de SO^4H^2 étendu de son volume d'eau; la solution est ensuite traitée par un excès de carbonate de soude, portée à l'ébullition, puis filtrée; le précipité est lavé, et l'ensemble du filtratum est acidulé par SO^4H^2 , de manière à avoir 2 à 5 cc. de SO^4H^2 concentré libre; on réduit alors le vanadium par un courant de SO^2 ; on fait bouillir, puis on fait passer un courant rapide de CO^2 pour expulser SO^2 ; la solution chaude est alors titrée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium N/20.

La solution (75 cc.) est introduite dans un tube à essai, avec une forte spirale d'aluminium; on chauffe à l'ébullition, et le tube couvert est placé dans un bain-marie; lorsque la réduction est complète (coloration grisâtre ou bleu-lavande de la solution), le tube est refroidi; la spirale est enlevée, et le tube est rincé avec 50 cc. d'une solution contenant 26 gr. d'alun de fer par litre et légèrement acidulée par SO^4H^2 ; on titre à l'aide du permanganate N/20, après avoir chauffé à 80° et ajouté un peu de SO^4H^2 vers la fin, si cela est nécessaire. Le nombre de cc. de permanganate, moins trois fois le nombre obtenu, dans le premier titrage, donne le nombre de cc. employés pour oxyder l'uranium de VO^2 au trioxyde VO^3 .

P. T.

Analyses arbitrales de minerais de fer. — (*Comité approuvé par la Verein Deutscher-Eisenhüttenleute. (Chem. Zeit., d'après Journ. of. Soc. of. chemical Industry, 1909, p. 1040.)*) — Des analyses comparatives, arbitrales, d'échantillons de minerais de fer et de manganèse très soigneusement préparés ont été effectuées dans les laboratoires de 9 usines et de 6 chimistes consultants. Elles ont présenté de grandes différences, s'élevant à plusieurs unités pour 100, particulièrement pour la chaux et le manganèse. En général, les résultats des laboratoires d'usines étaient beaucoup plus concordants que ceux des chimistes commerciaux. Ce Comité suggère que, dans beaucoup de cas, il serait meilleur pour l'acheteur et pour le vendeur de faire leurs propres analyses arbitrales après discussion contradictoires sur les méthodes d'analyse à employer. Les résultats qui s'écarteraient l'un de

l'autre de plus de 0,5 p. 100 pour le fer, le manganèse, la silice, et de plus de 0,05 p. 100 pour le phosphore seraient entièrement rejetés.

P. T.

Analyses électrolytiques. — (*Report of the British Association Committee*). *Electrician*, 1909, p. 919, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1909, p. 1067. — Des expériences sur le dépôt électrolytique du mercure sur des cathodes d'or, d'argent, de platine et de mercure ont montré que le mercure fournit une méthode très satisfaisante.

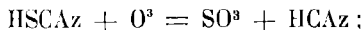
On utilise un petit vase cylindrique en quartz, pouvant contenir 80 cc. de solution, muni d'un siphon en quartz fondu à environ 0 centim. 5 du fond, le contact ayant lieu à l'aide d'un fil d'iridium pris de la partie inférieure du vase. La solution à électrolyser est mise sur le mercure, et la spirale (anode) est mise en mouvement (500 à 750 tours par minute).

Le mercure se dépose en 20 à 30 minutes ; on verse de l'eau, qui s'écoule par le siphon jusqu'à ce que l'ampèremètre tombe à zéro ; on lave ensuite à l'alcool à 90°, puis à l'alcool absolu, finalement deux fois à l'éther ; on sèche la surface en soufflant de l'air sec pendant 10 minutes.

P. T.

Dosage volumétrique de l'acide sulfocyanique. — M. R. SCHROEDER (*Zeit. offent. Chem.*, 1909, p. 324, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1909, p. 1066). — L'acide sulfocyanique peut être exactement dosé dans les conditions que l'auteur indique ; il ne peut pas être estimé directement, car les résultats sont trop faibles.

La réaction est approximativement quantitative suivant l'équation



lorsque des solutions décimolaires sont employées et que le manganèse est précipité par le carbonate de sodium, redissous dans HCl, puis titré. Avec des solutions plus diluées, on doit éliminer la cause d'erreur de l'oxygène atmosphérique. On peut obtenir des résultats exacts en ajoutant un volume connu de solution d'acide sulfocyanique à un excès connu de solution de permanganate de potassium chaud, acidulé par SO^3H^2 et par l'acide phosphorique, puis en décomposant l'excès de permanganate par addition d'un excès de solution titrée d'acide oxalique ou d'eau oxygénée, qu'on dose finalement par le permanganate de potassium.

P. T.

Séparation du cérium d'avec les oxydes du groupe de ce métal. — MM. O. HAUSER et F. WIRTH (*Zeit. analyt. Chem.*, 1909, p. 679, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*).

1909, p. 1067). — Les auteurs ont constaté que le chlore est sans action sur le cérium, lorsque le peroxyde formé, en suspension dans l'eau, est oxydé par l'eau oxygénée en présence d'un alcali; le lanthane, le néodyme, le praséodyme, au contraire, sont dissous.

On ajoute un léger excès d' AzH^3 à la solution contenant 50 à 100 gr. d'oxydes, puis, par petites portions, une solution à 3 p. 100 d'eau oxygénée pure et d'acide phosphorique, jusqu'à ce que la couleur jaune du nitrate n'augmente plus et en évitant un trop grand excès de réactif; on fait passer un courant violent de chlore, en agitant vigoureusement; le lanthane est d'abord rapidement dissous, puis les oxydes de didyme, sans aucune trace de cérium (si un excès d'eau oxygénée a été évité).

Afin d'éliminer un peu de didyme encore présent, le précipité est redissous dans AzO^3H dilué chaud, puis on additionne d'eau oxygénée, et l'on répète le traitement précédent.

P. T,

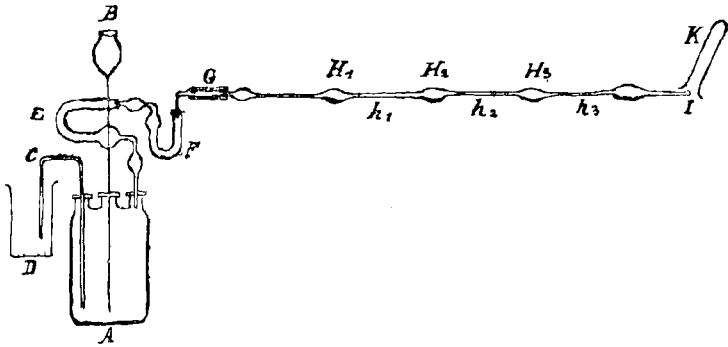
Recherche et appréciation quantitative de petites quantités d'arsenic. — R. BENSEMANN (*Zeits. für angew. Chemie*, 1909, n° 37, p. 1804).

— L'auteur utilise l'appareil de J. et R. Otto, qu'il a perfectionné. Dans le flacon à 3 tubulures A de 300 cc., on met 60 à 70 gr. de zinc en lingots à attaque lente, puis, par l'entonnoir B, 250 cc. de SO^2H^2 à 25 p. 100; on serre ensuite le tube de caoutchouc G; l'acide monte par le siphon C dans le bécher D; si le passage est trop lent, on ajoute en A 1 goutte de chlorure de platine. Presque tout l'acide doit passer en D, mais le tube C doit rester plein d'acide; on ouvre alors G, et l'on place en même temps un tube à réactions K sur la pointe I, jusqu'à ce que tout l'acide soit revenu vers A. Ce mouvement de l'acide de A vers D et vice versa est répété aussi longtemps qu'il est nécessaire pour que le gaz recueilli en K ne donne plus de détonation quand on l'allume, mais brûle tranquillement; l'appareil est alors privé d'air et il n'y a plus de danger d'explosion.

A partir de ce moment, on laisse G ouvert, et l'on chauffe avec des becs Bunsen les ampoules H, qui sont en verre peu fusible. Le gaz dégagé en A passe par un tube E, garni d'ouate hydrophile sèche, et par un autre tube F contenant deux bâtons de soude caustique. Les ampoules étant portées au rouge, si le gaz contient de l'arsenic, celui-ci se condense dans les parties rétrécies H en formant miroir.

Il est évident qu'on ne peut commencer un essai positif que si l'essai à blanc indique que l'appareil est absolument privé d'arsenic; on renvoie alors en D 200 cc. de liquide, qu'on remplace par 200 cc. d'acide frais, et, les ampoules H étant maintenues au rouge, on commence à introduire par petites portions le liquide

à examiner ; on arrête cette introduction dès qu'un dépôt miroitant commence à apparaître dans la première ampoule ; on laisse le dégagement continuer jusqu'à ce que l'acide de A soit consommé, ce qui exige environ 30 minutes.



Le bécber D reste à sa place pendant ce temps. Si le dégagement est trop intense, on ferme le caoutchouc G pour y renvoyer une partie de l'acide ; si, le passage étant libre, le dégagement est tel que l'acide est refoulé vers D, l'opération est manquée au point de vue quantitatif.

L'appréciation quantitative se fait en comparant les tâches obtenues avec d'autres qui ont été préparées avec des quantités connues d'acide arsénieux ; on ne peut pas dépasser 0milligr.2 d'acide arsénieux pour faire des comparaisons sérieuses. C'est pourquoi le liquide à essayer ne doit être ajouté que par petites portions. Lorsque ce liquide contient du cuivre, le dégagement d'hydrogène est très violent.

Cet appareil ne donne jamais d'explosions, et l'on n'a pas à craindre que la soude employée comme desséchant absorbe de l'hydrogène arsénié.

La maison Max Shuhl, Friedrichstrasse, 130, Berlin, n° 24, prépare les tubes à réduction. Les trois ampoules de ces tubes constituent une sécurité contre les pertes d'arsenic. Pour des quantités permettant une appréciation quantitative, c'est-à-dire au plus 0milligr.2 d'acide arsénieux, on n'a qu'un très faible dépôt dans la deuxième ampoule. La régularité du dégagement gazeux est très importante.

Pour la préparation des matières organiques, en particulier des couleurs, l'auteur recommande le procédé suivant : on mélange 1 gr. du produit à essayer avec 5 à 6 gr. d'un mélange de 1 partie de nitrate de potassium et 2 parties de carbonate de sodium anhydre de pureté éprouvée ; on verse ce mélange par petites portions dans une capsule en platine maintenue au rouge sur un gros brûleur ; le culot fondu est dissous dans très peu d'eau chaude ; la solution est traitée dans une grande capsule de

porcelaine par 50 à 60 cc. de SO^4H^2 à 25 p. 100, et l'on évapore jusqu'à apparition de vapeurs blanches, pour être *bien certain* de chasser la totalité de AzO^3H ; on reprend par l'eau chaude et l'on jauge à 100 cc.

D'après la quantité de solution ajoutée dans l'appareil de dégagement jusqu'à l'apparition du miroir dans la première ampoule, et par comparaison avec les taches types, on peut calculer approximativement la teneur en arsenic du produit examiné.

Les types doivent comprendre l'échelle ci-dessous :

0milligr.2, 0milligr.1, 0milligr.05, 0milligr.02, 0milligr.01
d' As^2O^3

Si, par exemple, on a employé 60 cc. de solution et que, par comparaison, on trouve que les taches obtenues correspondent à 0milligr.1 d' As^2O^3 , la richesse du produit en arsenic sera :

$$\frac{0,1 \times 100}{0,6} = 16,67 \text{ 0,0000 d'As}^2\text{O}^3. \quad \text{E. S.}$$

Causes d'erreurs dans le dosage de l'arsenic par distillation. — M. E. BRANDT (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 1114, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 1169). — Dans le dosage de l'arsenic par une liqueur d'iode, après distillation préalable avec HCl, on neutralise ordinairement par la soude caustique ou par AzH^3 , après addition de bicarbonate de sodium.

Ces deux systèmes de neutralisation donnent lieu à des causes d'erreurs. La soude caustique (même pure à l'alcool) peut contenir un agent oxydant, qui convertit le chlorure arsénieux en acide arsénique, ce qui conduit à des résultats trop faibles.

AzH^3 , d'autre part, contient souvent du pyrrol comme impurété, et celui-ci se combine avec l'iode.

Le pyrrol peut être décelé en faisant bouillir AzH^3 presque neutralisée et en essayant la vapeur avec une esquille de pin humectée d'HCl.

On peut le détruire par addition à AzH^3 d'un léger excès de permanganate de potassium et en répétant cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la coloration disparaisse; on laisse ensuite reposer pendant 24 heures en agitant fréquemment, et l'on filtre l'hydrate de manganèse précipité.

P. T.

Détermination du molybdène dans la molybdénite. — MM. E. COLLETT et M. ECKARDT (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 968, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1909, p. 1.042). — 0 gr. 3 de l'échantillon est oxydé par digestion pendant 2 à 3 heures avec 25 cc. d' AzO^3H fumant; le liquide est alors traité par 1 à 2 cc. de SO^4H^2 , puis évaporé jusqu'à fumées blanches,

repris par 50 cc. d'eau et filtré à chaud ; le résidu insoluble est lavé avec un peu d'eau, puis avec AzH^3 dilué et enfin avec de l'eau ; on traite le filtratum par un excès d' AzH^3 ; on filtre l'hydrate de fer et l'alumine ; on évapore le filtratum à 150 ou 200 cc., et l'on fait passer H^2S ; on sépare par filtration le sulfure de cuivre ; on ajoute HCl dilué au filtratum, et l'on fait bouillir ; le sulfure de molybdène obtenu est filtré ; le filtratum est évaporé à siccité ; les sels ammoniacaux sont détruits, et la petite quantité de molybdène restant est reprécipitée comme précédemment ; les deux précipités sont réunis, puis calcinés avec du soufre dans un courant d'hydrogène ; enfin on pèse le sulfure de molybdène MoS^2 .

L'échantillon doit être très finement pulvérisé.

P. T.

Précipitation du sulfate de baryum en présence de chlorures. — MM. J-F. SACHER (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 941. d'après *Journ. of. Soc. of. chemical Industry*, 1909, p. 1.066). — Ruppin (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 398) conclut de ses recherches que SO^2H^2 n'est pas quantitativement précipité sous forme de sulfate de baryum dans des solutions contenant des chlorures alcalins ou alcalino-terreux. D'après l'auteur, les différences observées par Ruppin seraient dues à la solubilité du sulfate de baryum dans le chlorure de potassium. Il a trouvé que le sulfate de baryum est soluble aussi dans les solutions aqueuses de chlorure d'ammonium, de chlorure de sodium ou de calcium, de chlorate de potassium et de sodium, de bromure de potassium et de nitrate de sodium. La solubilité augmente avec la température et avec le degré de concentration des liqueurs. Elle est encore augmentée par la présence d' HCl libre. La condition la plus convenable pour la précipitation serait l'addition d'un excès relativement considérable de solution de chlorure de baryum à 3 p. 100, à une solution de sulfate rendue très faiblement acide par HCl , les deux liquides étant bouillants, puis laissés en repos après précipitation pendant au moins 14 heures avant filtration.

Le changement du sulfate de baryum amorphe en sulfate de baryum cristallin, dans les liquides fortement acides, se produit en quelques moments. La vitesse de formation du précipité cristallin est accélérée par l'augmentation de la quantité du précipitant. Si la précipitation est faite à froid, dans une solution neutre ou faiblement alcaline, le sulfate de baryum reste plus longtemps à l'état amorphe. La présence de colloïdes, tels que la gélatine ou l'albumine, retarde aussi la formation du précipité cristallin.

P. T.

Calage des balances de laboratoire. — M. DONALD-M. LIDDELL (*Eng. and. min. Journ.*, 1910, p. 305). — Les vibrations que subissent les balances peuvent être évitées en grande

partie en pliant les pieds de la balance sur des pyramides tronquées coupées dans des morceaux de caoutchouc et ayant 2 pouces carrés à la partie inférieure, 1 pouce carré à la partie supérieure et une épaisseur d'environ 1 pouce. Un petit morceau de verre dépoli est fixé à la partie supérieure de chaque morceau de caoutchouc.

Ces pyramides tronquées offrent un meilleur support qu'une égale quantité de caoutchouc, ayant la forme d'un prisme rectangulaire.

Un autre dispositif consiste à percer quatre trous d'environ un demi-pouce de profondeur dans la table sur laquelle la balance repose, à y insérer des bouchons de caoutchouc et à placer sur leur sommet une petite plaque de plomb sur laquelle la balance est posée. Cette plaque de plomb, de dimensions convenables, amortit complètement tout mouvement dû à un choc accidentel sur la balance, tandis que le caoutchouc lui-même détruit et absorbe les vibrations extérieures.

On obtient les meilleurs résultats en employant une plaque de plomb, munie de petits trous, de manière que les pieds de la balance reposent à environ $\frac{3}{16}$ de pouce au-dessous de la surface. Cela empêche complètement la balance de glisser et permet cependant la mise de niveau facile à l'aide des pieds de la balance.

P. T.

Emploi de la diphénylcarbazine pour la recherche et le dosage des sels mercuriels. — M. B. ODDO (*Gazz. chim. Ital.*, 1909, p. 666). — L'auteur emploie comme indicateur, pour la détermination du point final du titrage des sels mercuriels, la diphénylcarbazine symétrique $(C^6H^5 AzH. AzH)^2CO$, qui avait été déjà proposée par M. Cazeneuve comme réactif analytique.

La coloration bleue intense produite par les sels mercuriels avec ce réactif n'est pas affectée par de petites quantités d' AzO^H .

Mode opératoire. — La solution du sel mercuriel est rendue presque neutre par addition de carbonate de soude, puis est titrée avec une solution décimale de chlorure de sodium, la fin de la réaction étant atteinte lorsqu'une goutte de la solution limpide ne donne plus de coloration sur un papier réactif préparé à l'aide d'une solution acétique de diphénylcarbazine.

Pour le dosage des sels mercuriels en présence des sels mercuriels, la solution est d'abord traitée par un excès connu de solution N/10 de chlorure de sodium; le chlorure mercuriel est filtré et lavé, puis le sel mercuriel est précipité dans la solution par l'hydrogène sulfuré; après filtration, on fait bouillir, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, et l'excès de chlorure de sodium est titré par une solution de nitrate mercuriel.

P. T.

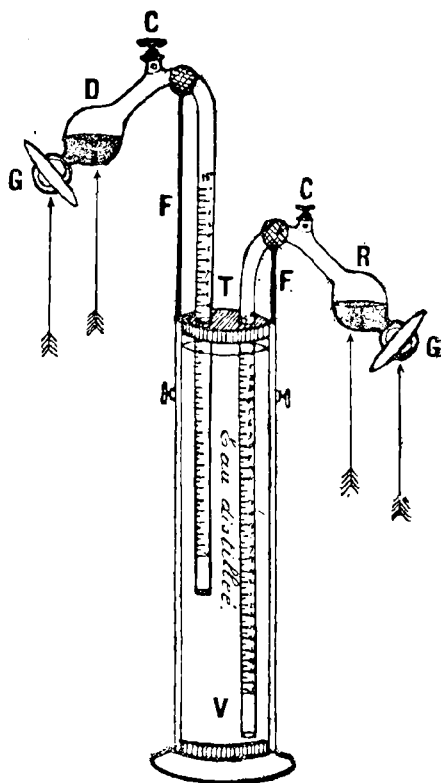
Nouvel uréomètre du prof. C. Strzyzowski. —

M. le Dr O. von SPINDLER (*Schweiz. Woch. für Chemie u. Pharmazie*, 1910, p. 91). — Il y a, comme on le sait, un grand nombre de modèles d'uréomètres dans lesquels on mesure l'azote qui se dégage par la réaction de l'hypobromite de soude sur l'urine, et l'exactitude des résultats dépend, en dehors du plus ou moins d'exactitude de la graduation, du fait que l'opérateur tient compte de la correction de température et de pression barométrique. En réalité, ce dernier travail, qui n'est pas difficile, mais qui prend du temps, est souvent négligé. Le professeur Strzyzowski a indiqué un moyen simple qui permet d'éviter la réduction du volume et par suite les erreurs de calcul.

Si l'on fait la réaction de l'hypobromite de soude sur une solution d'urée pure de titre connu, en même temps que sur l'urine à essayer, c'est-à-dire dans les mêmes conditions de pression, de température, de réactifs, etc., la correction de la pression et de la température devient inutile. Le calcul est encore simplifié si l'on emploie des volumes égaux de solution d'urée et d'urine.

L'appareil du professeur Strzyzowski est constitué de la manière suivante : dans un large cylindre V, plongent deux tubes gradués, courbés à leur partie supérieure, s'élargissant en forme d'ampoules (en D) et se terminant par un robinet à cuvette (G); sur la courbure, se trouve une tubulure fermée par un bouchon (C). Les deux tubes sont semblables; au moyen du support fixé au cylindre en verre, ils peuvent être placés à la hauteur convenable.

Le dosage se fait de la manière suivante : on prépare d'abord



une solution d'urée pure et desséchée à 1 p. 100 ; on remplit le cylindre avec de l'eau distillée, de façon à pouvoir placer facilement le point O à la hauteur de la surface de l'eau ; on remplit la cavité d'un des robinets à cuvette avec 2 à 5 cc. de la solution d'urée et l'autre cavité avec l'urine à essayer ; on ferme soigneusement le robinet, et on le tourne de façon à isoler la cavité de l'ampoule ; on verse par la tubulure C environ 20 cc. d'hypobromite de soude, et l'on replace le bouchon de manière que le petit canal latéral dont il est muni mette le tube en communication avec l'air extérieur ; après avoir placé exactement le point O au niveau de la surface du liquide, on tourne le bouchon de manière à fermer le petit canal ; on attend pendant quelques instants, et l'on regarde s'il n'est survenu aucun changement : si tel est le cas, on fait la correction après avoir ouvert le petit canal ; on élève ensuite les tubes de telle sorte que leur ouverture inférieure soit à 10 centim. environ au-dessous de la surface de l'eau ; on tourne le robinet à cuvette de façon à mélanger son contenu avec la solution d'hypobromite de soude ; lorsque le dégagement gazeux a cessé, on laisse encore en repos pendant 20 minutes, puis on place les niveaux des liquides à la même hauteur, et l'on fait la lecture de la quantité de gaz dégagé.

N. B.

Le perhydrol comme réactif d'alcaloïdes. — M. ED. SCHAEER (*Journal suisse de pharmacie*, 1909, p. 623). — Une solution de perhydrol dans l'acide sulfurique concentré donne, avec certains alcaloïdes, des colorations intenses. La quinine donne une couleur jaune (on obtient d'ailleurs la même coloration très sensible avec l'eau oxygénée). La sensibilité des réactions peut être augmentée par l'addition de la solution platinique de Bredig. Par ce moyen, on obtient, avec la strychnine, une couleur rouge-pourpre, stable. Les alcaloïdes de l'opium donnent de belles colorations. Le nouveau réactif est apte aussi à produire des réactions colorées déjà connues depuis longtemps. A. B.

Dosage de l'aldéhyde formique en présence des aldéhydes acétique et benzoïque et de l'acétone. — M. H. PRINGSHEIM (*Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Zweiter Band*, 1909). — Ce dosage est basé sur la propriété que possède l'aldéhyde formique de fixer instantanément le cyanure potassique, alors que les aldéhydes acétique et benzoïque et l'acétone ne le fixent qu'après un long contact.

En solution acidulée par AzO^3H , un équivalent d'aldéhyde formique fixe un équivalent de cyanure potassique. L'excès de cyanure est précipité par le nitrate argentique, dont on dose l'excès par le sulfocyanure ammonique d'après la méthode de Charpentier-Volhard.

Pour la pratique du dosage, on emploie des solutions N/10 de nitrate argentique et de sulfocyanure ammonique.

D'autre part, on prépare une solution presque équivalente de cyanure potassique en diluant 3gr.1 d'une solution à 96 p. 100 de cyanure potassique dans 500 cc. d'eau distillée.

On détermine le titre exact de cette solution de la manière suivante : on introduit 11 cc. de solution N/10 de nitrate argentique dans un ballon jaugé de 50 cc. ; on ajoute 2 gouttes d'une solution d' AzO^3H à 50 p. 100, puis 10 cc. de la solution de cyanure, et l'on amène au trait de jauge avec l'eau distillée ; après agitation, on filtre à travers un filtre sec, et l'on prélève 25 cc. du filtratum pour doser l'excès de nitrate argentique par la solution N/10 de sulfocyanure d'ammonium.

Si l'on utilise, par exemple, 0cc.195 de solution de sulfocyanure, pour le liquide total on devra prendre 0cc.39.

Par conséquent, on doit décompter 0cc.39 de solution N/10 de sulfocyanure par 10 cc. de solution de nitrate argentique N/10 utilisé avant de calculer le pourcentage en aldéhyde formique.

Pour doser l'aldéhyde formique, on mélange un volume déterminé de la solution à titrer avec un excès de la solution de cyanure potassique, puis on ajoute ce mélange à un volume déterminé de la solution N/10 de nitrate argentique, et l'on détermine l'excès de nitrate argentique par la solution N/10 de sulfocyanure. Si l'on emploie, par exemple, 20 cc. de la solution de nitrate argentique, 20 cc. de la solution de cyanure et 12cc.5 de la solution de sulfocyanure, la quantité d'aldéhyde formique renfermée dans la solution correspond à la quantité déterminée par 11cc. 72 de la solution N/10 de sulfocyanure 12,5 — $(0,39 \times 2)$.

1 cc. de la solution N/10 de sulfocyanure ammonique correspond à 3 milligr. d'aldéhyde formique.

Détermination de la naphthaline dans le gaz d'éclairage. — M. J. RUTTEN (*Journ. Gasbeleucht*, 1909, p. 694, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 875). — La naphthaline dans le gaz d'éclairage peut être déterminée par une modification de la méthode de Colman et Smith, dans laquelle on emploie une solution d'acide picrique contenant des cristaux de cet acide.

Lorsque le gaz passe à travers une telle solution, la formation de picrate de naphthaline insoluble est quantitative, sans traitement ultérieur, et, après dilution et redissolution de l'acide picrique, le titrage peut être effectué. P. T.

Dosage de la pyridine dans l'ammoniaque. — M. A. C. HOUGHTON (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 734). — On dilue 100 cc. d'ammoniaque avec 150 cc. d'eau ; on neutralise avec

SO⁴H² à 1/3 (indicateur : méthylorange), et l'on ajoute 5 cc. de soude normale ; le mélange est distillé ; les vapeurs sont reçues d'abord dans une solution d'hypobromite de soude (brome 25 cc., soude caustique 100 gr., eau 1 000 gr.), qui décompose l'ammoniaque et laisse passer la pyridine ; celle-ci est reçue dans l'acide titré. Lorsque la réaction est terminée, on dose l'excès d'acide.

A. D.

Dosage de l'acétanilide. — MM. A. SEIDELL et WILBERT (*American Journal of pharmacy*, 1910, p. 67) — Dissoudre 0 gr. 5 de produit dans 50 cc. d'un mélange d'une partie d'HCl avec 2 à 3 parties d'eau ; faire bouillir la solution pendant cinq minutes et ajouter jusqu'à coloration jaune pâle la solution décinormale de brome (Koppeschaar U. S. P.). 1 cc. de cette solution équivaut à 0 gr. 004504 d'acétanilide.

A. D.

Dosage de la résine dans les pâtes de bois sulfitées. — M. A. STEINSCHNEIDER (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1909, p. 1410, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 904). — L'auteur confirme le fait rapporté par M. Opfermann que la quantité de résine extraite de la pulpe de bois par l'alcool est toujours plus élevée que celle extraite par l'éther dans les mêmes conditions.

Après 5 heures d'extraction, pour une pulpe fortement résineuse, il a trouvé 1,15 p. 100 par l'éther et 1,54 p. 100 par l'alcool.

Après 20 heures d'extraction, on a obtenu 1,84 p. 100 par l'alcool, et les extraits obtenus par les deux dissolvants sont identiques.

L'extraction prolongée par l'alcool est donc plus sûre, mais moins rapide que le traitement par l'éther, lequel, dans certains cas, peut rendre des services.

La différence entre les deux procédés proviendrait de la température plus élevée obtenue pendant l'extraction alcoolique.

P. T

Essence de camomille commune. — M. A. JAMA (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 342). — L'essence des fleurs de *Matricaria chamomilla* séparées de leur réceptacle est bleu foncé. Sa densité = 0.954 à 15° ; N_D = 1.3637344 à 21° ; indice de saponification = 74.7 ; elle est inactive. Le rendement est de 0.36 p. 100. L'essence des capitules débarrassés des fleurs est d'abord vert pâle, puis brun-jaunâtre ; elle est inactive ; sa densité = 0.949 à 15° ; N_D = 1.3637166 à 21° ; indice de saponification = 33.7. Rendement 0.51 p. 100.

A. D.

Résine de scammonée. — F.-O. TAYLOR (*American Journal of pharmacy*, 1909, p. 105). — L'auteur a analysé 9 échantillons de résine de scammonée préparée avec diverses sortes de racine du commerce. Voici les quantités de résine obtenues dans les cas où l'on savait quelle était la résine employée pour leur préparation :

N ^{os} des échantillons	Nature de la racine	Teneur de la racine en résine
1	<i>Convolvulus scammonia</i> probable- ment	8,1 p.100
2	Mélange de <i>C. scammonia</i> et d' <i>Ipo- mæa orizabensis</i>	12,2 —
3	<i>Id.</i>	16,75 —
4	<i>C. scammonia</i>	7,93 —
5	<i>Id.</i>	8,06 —
6	<i>Id.</i>	7,71 —
7	<i>Id.</i>	8,52 —
8	<i>C. scammonia</i> probablement	non indiqué
9	<i>Ipomæa orizabensis</i>	16,83 p.100

On voit que le rendement de la racine de l'*Ipomæa orizabensis* en résine appelée Scammonée du Mexique est double de celui de la drogue vraie.

Le tableau suivant indique les caractères des 9 échantillons :

N ^{os}	Eau p.100	Cendres p.100	Solubilité dans l'éther	Acidité	Indice de saponification	Indice d'éther	Indice d'iode
1	2,18	0,12	99	21,1	232,4	218,3	13,3
2	1,94	0,08	99,5	14,6	198,4	183,8	8,7
3	1,77	0,09	99,6	15,5	186,6	171,1	8,7
4	1,71	0,05	99,7	15,6	238,1	222,5	10,8
5	1,74	0,09	99,3	18,2	238,0	219,8	13,0
6	1,86	0,09	99,3	18,8	240,5	221,7	14,3
7	1,65	0,20	99	21,3	239,4	218,1	14,6
8	2,09	0,15	98,8	14,5	232,8	218,3	10,5
9	2,03	0,22	96,8	21,5	187,1	163,6	11,5

Les chiffres qui précèdent montrent que les 9 échantillons de résine étaient presque complètement solubles dans l'éther.

Le chiffre le plus élevé pour les cendres n'a été que de 0,22 p.100, tandis que les auteurs indiquent 1,35 à 7,9 p.100.

On éprouve quelque difficulté à doser l'acidité, parce qu'en ajoutant la solution alcaline dans une solution alcoolique de résine du commerce, celle-ci prend une coloration foncée qui empêche de saisir la fin de la réaction. L'auteur s'est servi d'une solution demi-normale de potasse.

La détermination de l'indice de saponification présente aussi des difficultés, parce que le savon formé, qui est insoluble dans l'alcool, adhère aux parois du vase; on tourne la difficulté en ajoutant, après la saponification opérée, 4 volumes d'eau distillée,

qui dissolvent le savon, et l'on effectue ensuite un dosage alcalimétrique. Cet indice est très important parce que c'est le seul qui donne des indications permettant de reconnaître la falsification par la résine de l'*Ipomœa orizabensis*; l'indice de la scammonée vraie est de 238 environ, tandis que celui de la scammonée du Mexique ne dépasse pas 190.

Détermination chimique du sang dans les matières fécales. — M. A. OILY (*Deutsche medicin. Wochenschrift*, 1909, p. 1513).

— La détermination chimique du sang dans les matières fécales se fait de la façon suivante : on délaie dans un peu d'eau un fragment de la matière à examiner de la grosseur d'une noisette ; on ajoute un tiers de son volume d'acide acétique cristallisable, et l'on agite ; on verse le tout dans une éprouvette de grandeur telle que le mélange n'occupe que le quart de sa capacité ; on ajoute de l'éther, de manière à remplir l'éprouvette à moitié et même un peu plus ; on bouche avec un tampon de coton ; on agite en maintenant ce tampon avec le pouce, et on laisse ensuite le mélange en repos pendant quelques minutes ; on décante deux portions de 3 à 5 cc. de l'extrait acétique éthéré de la matière fécale ; on ajoute à chaque portion 25 gouttes d'essence de térébenthine vieille et fortement ozonisée ; dans l'une des deux portions, on ajoute 10 à 12 gouttes d'une teinture fraîchement préparée de gaiac, et dans l'autre portion autant d'une solution récente d'aloïne. La quantité de teinture de gaiac à ajouter doit être d'autant plus forte que la quantité de sang paraît plus importante.

La présence du sang se manifeste immédiatement dans la portion additionnée de gaiac, après agitation, par une coloration allant du vert au bleu foncé, qui disparaît au bout de 5 à 10 minutes pour passer au brun-rouge. Une coloration brune indique un résultat négatif.

Quant à la portion additionnée de solution d'aloïne, elle se colore, au bout de 1 à 2 minutes, après une forte agitation, en rouge-cerise. Il se forme des gouttelettes rouges qui se précipitent au fond du vase. Si le résultat est négatif, il se forme une couche jaune clair, qui passe au rouge après quelques heures, mais cette coloration ne prouve rien.

A. B.

Sur l'arome du thé noir. — T. KATAYAMA (*Chemische Zentralblatt*, 1908, 1, p. 867). — D'après l'auteur, le développement de l'arome du thé est dû à certaines enzymes contenues dans les feuilles. Pourtant il semble que les oxydases et les peroxydases n'y contribuent pas. Y. Kozai admet qu'une enzyme spéciale décompose un glucoside préexistant dans les feuilles et que l'arome du thé est dû à l'absorption de l'oxygène par un des produits de décomposition de ce glucoside.

A. B.

Blanc de baleine. — M. H. C. BRANDERHORST (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 365). — Le blanc de baleine fond à 44 degrés et se solidifie entre 49° et 43°5.

Densité = 0.946 à 15°.

Indice d'acide, de 1 à 2.

Indice de saponification, 128.

Indice d'iode (Wijs), 6.7.

Insaponifiable, 49 p. 100.

Il est soluble dans 50 parties d'alcool à 90° bouillant.

Pour déceler l'addition de paraffine, on fait bouillir pendant une minute 25 centigr. de matière avec 5 cc. de solution alcoolique de potasse; l'addition de 2 à 3 cc. d'eau ne doit pas produire de trouble.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel d'analyse volumétrique, par L. DUPARC, professeur de minéralogie et d'analyse chimique à l'Université de Genève, et M. BASADONNA, premier assistant au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève. 1 vol. de 170 pages, (Alcan, éditeur, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). — Cet ouvrage a été écrit principalement pour enseigner aux élèves la pratique de l'analyse volumétrique dans les laboratoires. Il a été néanmoins conçu d'une manière assez complète pour fournir aux chimistes professionnels toutes les données dont ils peuvent avoir besoin; les auteurs y décrivent, en effet, d'une manière aussi complète que possible les différents dosages qui peuvent être effectués par volumétrie, et ils ont ajouté aux exemples purement théoriques des séries de procédés de dosage usités dans différentes branches de l'industrie.

Les auteurs s'excusent dans leur préface de ne pas avoir adopté d'une manière uniforme les solutions normales, mais ils s'en justifient aisément, car ils ont ainsi voulu familiariser les élèves avec les différents procédés de titrage utilisés dans la pratique.

En résumé, excellent volume de chimie pratique, qui rendra des services aux élèves et aux chimistes.

Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires, par le Dr J. LEWKOWITSCH, chimiste-conseil et analyste, ingénieur chimiste, traduit de l'anglais par E. BOUTOUX, ingénieur-chimiste, licencié ès-sciences. Tome III. 1 vol. de 530 pages, avec 28 figures et nombreux tableaux. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e). Prix : 47 fr. 50; cartonné, 49 fr. L'ouvrage complet : 3 vol. brochés, 65 fr.; cartonnés, 69 fr. — Ce tome III termine la traduction française, faite par M. Boutoux, de l'excellent ouvrage de M. Lewkowitsch.

D'une rédaction entièrement nouvelle, il correspond à la quatrième édition anglaise parue tout récemment, et il constitue un exposé méthodique des diverses industries des corps gras (huiles, graisses et cires), avec l'étude des produits qui en dérivent. Ces monographies sont complétées par des statistiques puisées aux meilleures sources, qui permettent de comparer les industries des matières grasses dans les principaux pays industriels du monde.

L'appendice final incorpore à l'ouvrage tous les travaux et documents récemment publiés sur les matières grasses et met ainsi complètement à jour les deux premiers tomes.

Ce nouveau volume s'adresse aussi bien à l'industriel qu'au technicien et à l'analyste, et, avec les deux précédents, il constitue l'ouvrage le plus complet publié jusqu'ici sur les corps gras et les industries qui les produisent ou les utilisent.

Biochimie normale et pathologique, par STRYZYOWSKI. 1 vol. de 158 pages, avec 62 figures dans le texte, dont 2 en couleurs. (J. B. Baillière et fils, éditeurs, 49 rue Hautefeuille, Paris). Prix : 5 fr. — Ce manuel est un résumé succinct du cours de chimie physiologique et pathologique que l'auteur professe à la Faculté de Lausanne. Il renferme les connaissances élémentaires qui sont indispensables aux élèves pour aborder l'étude de la physiologie et de la clinique.

Ce travail est rédigé avec beaucoup de soin et paraît de nature à rendre de grands services pratiques aux élèves. En effet, l'auteur s'est appliqué à mettre fréquemment des exercices pratiques que l'élève pourra exécuter facilement et qui fixeront dans son esprit les connaissances théoriques en même temps qu'elles l'habitueront aux manipulations chimiques. Ces expériences sont bien choisies, simples, fondamentales et peuvent être exécutées en un temps assez restreint.

L'auteur insiste avec raison dans la préface sur l'utilité de la biochimie dans l'enseignement de la médecine. Cette partie de la science chimique, si utile au médecin, parce qu'elle peut jouer un rôle important, aussi bien dans la clinique que dans la pratique journalière de l'art de guérir, a été trop négligée jusqu'ici. Espérons que ce volume contribuera à la faire apprécier. La forme élégante et claire que lui ont donné les éditeurs ne manquera pas d'aider à son succès.

Technologie der Holzverkohlung (Technologie de la carbonisation du bois), par M. KLAR, 2^e édition revue et augmentée. 1 vol. de 430 pages avec 49 figures dans le texte. (Julius Springer, éditeur, Berlin) Prix : broché, 40 marks; relié, 41 marks. — Depuis la publication de la première édition de cet ouvrage (1903), l'industrie de la carbonisation du bois a fait de grands progrès; le présent ouvrage est au courant des derniers perfectionnements de l'industrie en question. C'est un traité très complet, renfermant les données qui intéressent le chimiste ou l'ingénieur appelé à s'occuper de la distillation du bois. L'ouvrage est divisé en 20 chapitres; le premier est un court exposé historique; le deuxième traite des matières premières; le troisième des transformations chimiques du bois pendant la distillation; les cinq chapitres suivants concernent les produits de la

distillation du bois. L'auteur traite ensuite de la préparation du bois destiné à la carbonisation, des appareils et des différents traitements à faire subir aux produits bruts obtenus : fabrication de l'acide acétique, de l'acétone, de la formaldéhyde, etc. L'ouvrage se termine par un exposé des méthodes analytiques à employer dans le contrôle de la fabrication et l'évaluation des produits.

Manuel de laboratoire pour l'industrie des parfums, par le Dr OSKAR SIMON, traduit de l'allemand par AD. JOUVE. 1 vol. de 73 pages. (Béranger, éditeurs, 15 rue des Saints-Pères).— Ce volume fait partie d'une série de manuels dont nous avons déjà eu l'occasion de parler. Ces manuels sont destinés aux laboratoires de chimie industrielle. Ils ne contiennent que ce qui est nécessaire soit pour permettre à un débutant de s'orienter rapidement au milieu des principales méthodes de recherches employées dans les laboratoires de l'industrie des parfums, soit pour guider les chimistes appelés à examiner une huile essentielle ou un parfum.

La première partie traite des méthodes générales de recherches.

Dans la deuxième partie, l'auteur indique, pour les principaux produits de la parfumerie, les caractères chimiques et les méthodes spéciales d'analyse s'appliquant à chacun d'eux.

Nous croyons que ce volume peut rendre de réels services aux praticiens.

Production électrique de l'ozone et applications à l'industrie, l'hygiène et la thérapeutique, par E. DOUZAL. 1 vol. de 113 pages (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères). Prix : 13 fr. — Depuis quelques années, l'ozone est devenu un agent utilisé dans l'industrie, l'hygiène et la médecine ; aussi est-il intéressant de lire le volume d'un spécialiste qui a résumé la question dans le présent volume.

La première partie de cet ouvrage est consacrée à l'exposition des connaissances théoriques sur l'ozone. Le chapitre II donne la description des méthodes industrielles de production de ce corps. Dans le chapitre III, sont décrites les applications de l'ozone dans l'industrie. Les applications sont déjà assez nombreuses dans l'industrie chimique où le pouvoir oxydant remarquable de l'ozone peut être fréquemment utilisé. En faisant passer un courant d'ozone dans un mélange d'alcool méthylique à 30 p. 100 d'eau et d'iode de potassium maintenu à 30°, l'iode libéré se fixe sur le radical alcoolique pour donner de l'iodoforme ; cette méthode permet de traiter directement les eaux-mères des varechs.

La térébenthine, sous l'action de l'ozone, donne du camphre, etc.

L'étude de l'action de l'ozone sur le caoutchouc a donné d'intéressantes indications au sujet de la constitution de la gomme para.

L'ozone a trouvé des applications dans les industries de l'alimentation. M. Douzal est l'auteur de procédés pour le vieillissement et la purification des alcools, ainsi que pour le vieillissement des vins. On trouvera dans ce volume les figures représentant les appareils qu'il préconise dans ce but.

Une autre série d'applications de l'ozone est le blanchiment de

diverses matières (cire, gomme-laque, ivoire, plumes, fourrures, fibres de textiles divers).

L'ozone peut aussi être utilisé à la préparation des huiles siccatives qui résultent d'une oxydation.

Dans l'industrie des matières colorantes et dans celle des parfums se placent d'autres applications très importantes dont M. Douzal donne la description.

Le chapitre IV a trait aux applications de l'ozone à l'hygiène. La stérilisation de l'eau est la principale de ces applications. M. Douzal est l'auteur d'un système d'application de l'ozone à la stérilisation de l'eau, et il en donne la description.

Enfin, dans le chapitre V, l'auteur passe en revue les essais d'application de l'ozone dans le traitement de la phthisie, de la coqueluche et de l'anémie.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Nous signalons plusieurs membres du Syndicat des chimistes compris dans la dernière promotion de palmés académiques : MM. Cicile, Cantagrel, Chaboseau, de Paris, et d'Hector de Rochefontaine, de Lyon ; nous leur adressons nos sincères félicitations en notre nom et au nom de leurs collègues du Syndicat.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

LICENCIÉ ès sciences, 26 ans, désire place dans l'industrie ; pourrait s'associer ou reprendre dans la suite. Adresser les offres à M. C. Bouveret, 8 bis, rue Buffon, Dijon.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparation électrolytique du nickel et du cobalt,

par M. E. PINERUA ALVAREZ,

professeur à la Faculté des sciences de Madrid.

Les grandes difficultés que présente la séparation électrolytique du nickel et du cobalt ont empêché jusqu'à présent de trouver un mode opératoire donnant des résultats satisfaisants. C'est pour cela que nous nous décidons à publier les expériences que nous avons faites dans ce but.

Si l'on ajoute du cyanure de potassium pur à un mélange convenable de sels de nickel et de cobalt dissous dans l'eau bouillie froide, récemment saturée à 0° de gaz sulfureux, il se forme un *cobalto-cyanure de nickel* $[(\text{CoCy}^6)\text{Ni}^2]$ de couleur *jaune*, qui, après lavage et dessiccation, devient *vert*.

Dans ce composé, le cobalt se trouve sous forme d'anion complexe très stable, difficilement décomposable et caractérisable, tandis que le nickel se trouve à l'état de cation simple, facilement caractérisable et précipitable par les réactifs ordinaires de ce corps.

En dissolvant 0 gr.5 dudit composé (cobalto-cyanure de nickel) dans un liquide formé par 100 cc. d'eau et 40 cc. d'ammoniaque ($D = 0,927$) et en ajoutant 5 gr. de sulfate d'ammoniaque, on peut obtenir, au bout de deux heures (en électrolysant ledit liquide à froid avec un courant $\text{DN}_{100} = 0,40$ amp. et de 3,7 à 4 volts), un dépôt brillant de nickel exempt de cobalt.

En dissolvant avec AzO^3H le métal recueilli sur le cylindre de platine perforé qui a servi de cathode (1), on observe que le nickel est imprégné de carbone en partie en combinaison organique, qui résiste aux agents de destruction et qui donne par HCl une couleur *vert foncé* très intense.

Si l'on dissout 1 gr. du sel ci-dessus dans 100 cc. d'eau avec 30 cc. d'ammoniaque ($D = 0,927$) et si l'on ajoute 10 gr. de sulfate d'ammoniaque, en électrolysant à chaud (30 à 60°) avec un courant $\text{DN}_{100} = 1$ amp. au début et 1,5 à la fin et avec une F. E. = 3,8 volts, les deux métaux se précipitent au bout d'une heure.

Par conséquent, la séparation du nickel et du cobalt peut se

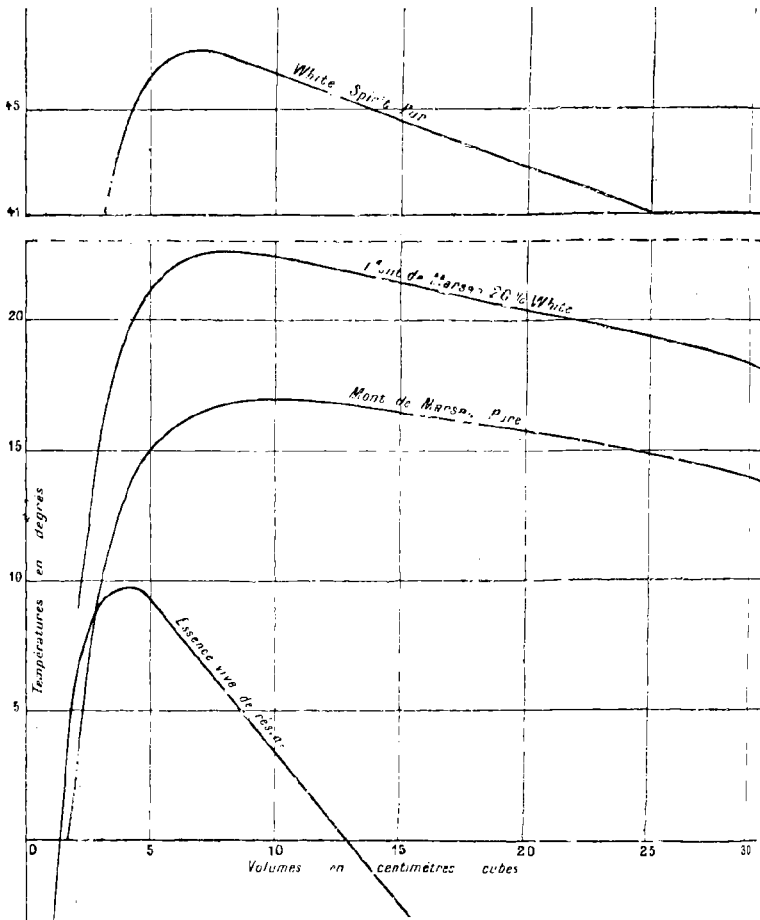
(1) L'anode employé a été une spirale de platine.

faire au moyen de l'électrolyse de leurs sels en opérant comme nous l'avons indiqué ci-dessus, mais il y a encore à étudier plusieurs questions qui feront l'objet de travaux et de notes ultérieurs.

Nouvelle méthode d'analyse par les courbes de miscibilité; application aux essences de térébenthine,

Par M. E. LOUISE.

La méthode d'analyse par les courbes de miscibilité que j'ai fait connaître précédemment (1) permet de caractériser avec la



plus grande facilité les essences de térébenthine, ainsi que les produits servant ordinairement à leur falsification, tels que les

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 93.

éthers de pétrole connus sous le nom de white spirit et les huiles de résine. Pour cette nouvelle application, le principe de la méthode reste le même, ainsi que les définitions de *points* et de *courbes de miscibilité*; toutefois, au lieu de prendre l'acétone, comme nous l'avions fait pour les huiles, nous avons dû rechercher un autre liquide capable de donner un mélange *double* avec l'essence de térébenthine, mélange qui lui-même permettrait d'obtenir des points et des courbes de miscibilité dans des limites de température où les déterminations sont pratiquement faciles à réaliser. Nous avons constaté que l'acétone spécialement préparée, l'alcool absolu, l'aniline, donnent avec l'essence de térébenthine, des mélanges doubles; mais l'aniline doit être préférée aux autres, en raison de la netteté parfaite des phénomènes permettant la détermination des différents points de miscibilité.

Les courbes représentées sont obtenues avec 10 cc. d'aniline et des volumes variables d'essence, de white spirit ou d'huile de résine, bien mesurés avec une pipette graduée.

L'aniline employée avait pour point d'ébullition 182° et avait été identifiée au moyen de notre pétrole *type*, avec lequel elle donne un mélange double. Les traces d'eau, qu'il faut éviter dans toute détermination de ce genre, afin d'obtenir des courbes identiques avec les mêmes produits, avaient été recherchées avec l'alcoolate de baryum dans les différents corps étudiés.

Nous avons opéré exclusivement sur les essences des Landes, de beaucoup les plus importantes au point de vue de la production française. Douze échantillons authentiques, provenant de *crûs* différents, ont été soumis à l'expérience. Nous avons pu constater que, si les courbes de miscibilité qu'ils donnent respectivement ne sont pas identiques, elles sont très rapprochées les unes des autres, parallèles entre elles et viennent se grouper au-dessus et au-dessous de l'essence de Mont-de-Marsan en s'en écartant de un degré au plus.

Quant au white spirit, sa courbe est de forme différente et se trouve si éloignée de celle des essences qu'elle ne peut être représentée dans les limites de la figure sans faire dans le plan du dessin une coupure permettant de diminuer les longueurs des ordonnées qui correspondent aux degrés de température.

Enfin, les huiles de résine ont également une courbe de miscibilité toute spéciale, située au-dessous de celle des essences et s'en écartant beaucoup.

La falsification au moyen de 20 p. 100 de white spirit donne une courbe très éloignée de la courbe de l'essence pure, et le mélange avec 5 p. 100 se reconnaît encore fort aisément. La falsi-

fication par l'huile de résine donne également des courbes intermédiaires entre celles des deux produits mélangés.

Nous avons appliqué également cette méthode aux pétroles, alcools purs ou dénaturés, essences à parfum, corps gras butyreux ou solides, produits de graissage, huiles et baumes employés en pharmacie, etc., et aussi à la détermination des poids moléculaires dont nous avons commencé l'étude.

Méthode d'analyse du suc gastrique,

PAR M. le D^r ALFREDO ESPINOSA TAMAYO,

Chef du laboratoire de l'hôpital général de Guayaquil.

Bien que, relativement aux besoins de la clinique, l'analyse du suc gastrique ait perdu de son importance, les médecins recourent encore à cette analyse pour éclairer leur diagnostic.

Or, la plupart des méthodes d'analyse connues donnent des résultats dont l'exactitude laisse parfois à désirer ; d'un autre côté, ces méthodes sont longues et laborieuses. En faisant un choix dans les divers procédés connus, je suis parvenu à établir un mode opératoire pratique et rapide, qui est appliqué à l'hôpital général de Guayaquil. Cette méthode permet de faire des dosages en série. On recherche l'acide chlorhydrique libre par le réactif de Gunzbourg ; l'acide lactique par le réactif de Berg ; l'acide acétique par le réactif au perchlorure de fer ; le lab-ferment par la coagulation du lait.

Dosage de la pepsine. — Pour doser la pepsine, on fait dissoudre dans 100 cc. d'eau distillée ; 2 gr. d'albumine pure, desséchée, on ajoute 0cc.80 d'HCl pur ; on prend dans un tube 10 cc. du suc gastrique à examiner, qu'on additionne de 10 cc. de la solution d'albumine ci-dessus indiquée ; on prend dans un autre tube semblable 10 cc. de solution d'albumine, qu'on additionne de 10 cc. d'eau distillée ; on place les deux tubes à l'étuve à 37° pendant une heure ; au bout de ce temps, on verse le contenu de ces tubes dans deux tubes d'Esbach jusqu'au trait U ; on complète jusqu'au trait R avec l'acide nitrique au cinquième ; on laisse déposer l'albumine coagulée, qui est moins abondante dans le tube contenant le suc gastrique ; en comparant la hauteur du précipité d'albumine dans les deux tubes, on peut calculer la quantité d'albumine digérée par un litre de suc gastrique.

Dosage de l'acidité totale et du chlore organique. — On prend dans un verre à expérience 10 cc. de suc gastrique filtré, qu'on additionne de trois à quatre gouttes de solution alcoolique concentrée de phénolphthaléine ; on verse dans le verre, goutte à

goutte, à l'aide d'une burette graduée, une solution décimormale de soude jusqu'à coloration rose persistante ; on note le nombre de cc. employés ; on verse le contenu du verre dans une capsule de porcelaine à bord plat, de 8 centimètres de diamètre ; on évapore à siccité au bain-marie ; on calcine au moufle au rouge sombre ; après refroidissement, on ajoute quelques cc. d'eau distillée et un volume de solution décimormale de SO_4H^2 égal au volume N de soude employé précédemment ; une partie de cet acide va servir pour neutraliser les carbonates formés ; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, puis on titre l'excès d'acide par la soude décimormale ; le nombre n de cc. employés représente la quantité d'HCl libre ou faiblement combiné ; $N - n$ représente l'acidité organique. En déduisant de n le chiffre trouvé pour HCl libre, on a le chiffre du chlore combiné ou chlore organique.

Dosage du chlore total (Hayem et Winter). — On mélange 10 cc. de suc gastrique avec un excès de carbonate de soude ; on évapore à siccité et l'on calcine ; on lave la capsule à l'eau distillée, et l'on titre par le procédé de Mohr ou par celui de Charpentier-Volhard.

Dosage de l'acide chlorhydrique libre. — On ajoute à 10 cc. de suc gastrique, au moyen d'une burette graduée, de la soude décimormale, jusqu'au moment où le liquide ne donne plus la réaction de Gunzbourg. On constate la fin de la saturation par la méthode à la touche sur une plaque de porcelaine placée au-dessus d'un bain-marie chauffé à 60° environ.

Chlore minéral. — En déduisant du chlore total la somme du chlore organique et du chlore libre, on a le chlore minéral.

La présente note n'a pas la prétention d'être un travail complet ; la méthode que j'ai indiquée présente l'avantage d'être rapide et pratique et n'est pas entachée des erreurs qu'on reproche aux procédés ordinairement en usage.

Recherche des substances fluorescentes dans les eaux,

PAR M. F. DIENERT.

Substances fluorescentes. — Les substances fluorescentes d'origine organique sont très répandues dans la nature. L'organisme humain en élimine chaque jour une certaine quantité par les urines et les fèces. Les végétaux en sécrètent des quantités assez importantes.

Certaines substances fluorescentes d'origine végétale n'ont,

dans les eaux, qu'une existence éphémère (1), tandis que d'autres persistent pendant très longtemps. Les fumées des cheminées des usines donnent naissance à des substances plus ou moins goudronneuses qui se condensent dans les eaux de pluies ou de brouillard.

Aussi comprend-on facilement qu'on puisse trouver, dans les eaux ruisselant à la surface du sol, des substances fluorescentes d'origine et de nature variées. Leur différenciation sera une étude de longue haleine et hérissée de nombreuses difficultés à cause de la minime quantité de chacune de ces substances dissoutes dans l'eau. Nous espérons que les essais entrepris par nous permettront d'arriver à des résultats pratiques intéressants.

Les eaux de rivière, les purins, les eaux souterraines recevant d'assez grandes quantités d'eaux engouffrées dans des bétouilles, sont celles qui renferment le plus de substances fluorescentes dissoutes. Celles-ci, évaluées par comparaison *en lumière bleu-rouge* avec des solutions titrées de fluorescéine, renferment par litre 100 à 500×10^{-4} milligr., de fluorescéine. Au contraire, les eaux souterraines qui sont bien filtrées et épurées par le sol en renferment des quantités plus faibles : 2 à 50×10^{-4} milligr. Sur la proportion de ces substances, la nature du sol exerce une très grande influence. Dans les sols calcaires, les eaux souterraines perdent beaucoup plus de substances fluorescentes que dans les sols sablonneux. Les sources dont l'alimentation se fait par engouffrement des eaux sur différents terrains calcaires et sablonneux voient leur fluorescence augmenter ou diminuer suivant que les eaux calcaires ou les sables dominent. C'est ce que nous avons constaté pour les sources du Loing et du Lunain et pour celles d'Houdevilliers (issues des sables de Fontainebleau). Les eaux filtrant à travers les sables peuvent également être plus ou moins riches en substances fluorescentes ; nous avons toujours trouvé les résultats suivants :

Une eau dont la fluorescence varie est une eau toujours bactériologiquement pure si, lors de l'augmentation des substances fluorescentes, elle ne renferme pas le *bacillus coli communis* dans 100 cc. d'eau. Au contraire, une eau qui renferme ce dernier germe, en même temps que la fluorescence augmente, est une eau contaminable.

Une eau contaminable éprouve des variations brusques et de

(1) Si, dans une eau, on dose ces substances fluorescentes immédiatement et 48 heures après, et si l'on trouve une différence appréciable, c'est qu'elle reçoit des infiltrations rapides et des plus dangereuses ; le cas est très rare.

faible durée de substances fluorescentes ; une eau non contaminable peut également éprouver des augmentations dans sa teneur en substances fluorescentes, mais ces augmentations sont de plus longue durée.

Dans les régions calcaires, les eaux souterraines dont la teneur en substances fluorescentes est peu variable et peu élevée, sont des eaux très pures. Les eaux des alluvions sont toujours riches en substances fluorescentes. Ceci s'explique très bien par l'origine même de ces terrains, formés de dépôts de limons de la rivière, lesquels sont riches en matières organiques.

Dans les eaux minérales bien captées, on trouve très peu de substances fluorescentes, sauf dans les eaux goudronneuses. On peut dire qu'en dehors de ces dernières eaux, un captage rationnel doit chercher à obtenir le minimum possible de substances fluorescentes. Un puits dont les eaux sont mal épurées contient de grandes quantités de substances fluorescentes. Si celles-ci sont accompagnées de faibles quantités de chlore, on peut affirmer que les infiltrations reçues par ce puits sont produites par des substances d'origine végétale.

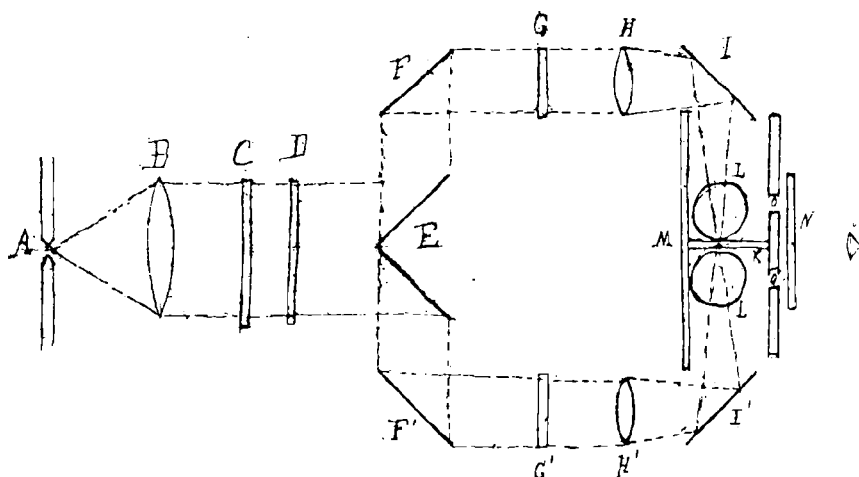
En dehors des substances fluorescentes, les eaux renferment des substances organiques, non fluorescentes, mais qui le deviennent lorsqu'on les porte à une température suffisante. Nous avons constaté qu'on obtient un résultat certain en chauffant les eaux à l'autoclave à la température de 130° pendant une demi-heure. L'action est encore plus nette lorsqu'on ajoute à ces eaux une forte proportion d'ammoniaque pure (5 p. 100). Les eaux minérales ayant subi dans le sol une température souvent supérieure à 130° n'augmentent pas de fluorescence après chauffage à l'autoclave si elles sont bien captées. On a donc là un moyen de s'assurer du mélange possible, au griffon d'une source, d'une eau minérale profonde avec des eaux superficielles.

Recherche et dosage des substances fluorescentes. — Le principe de la méthode est le suivant : lorsqu'on fait traverser un fort pinceau lumineux à travers une eau renfermant des substances fluorescentes et qu'on observe celui-ci perpendiculairement à sa direction, on constate, sur son passage, une traînée colorée. En lumière bleu-rouge, le faisceau est coloré en bleu un peu verdâtre ; en lumière bleue, il est vert. Si l'eau n'est pas très limpide, on met mieux en évidence ce pinceau lumineux coloré en observant son image extraordinaire à travers un prisme biréfringent.

L'appareil que nous employons (1) est ainsi composé :

Une lampe à arc à point fixe A forme le foyer de la lentille convergente B ; les rayons traversant cette dernière sont paral-

lèles et passent à travers un verre bleu C et un verre rouge-bleu D ; ils sont reçus sur deux glaces E inclinées à angle droit.



Ces deux glaces divisent le rayon lumineux en deux autres, d'égale intensité, qui viennent frapper deux glaces F et F' inclinées à 45°. Ces glaces reçoivent ces faisceaux lumineux dans une direction parallèle à celle des rayons sortant de la lentille B.

Les rayons lumineux réfléchis par les glaces F et F' peuvent, si c'est nécessaire, comme nous l'indiquerons par la suite, traverser deux glaces G et G' d'épaisseur variable et rencontrer deux lentilles convergentes H et H', ayant environ 20 centimètres de foyer. Grâce aux glaces I et I', inclinées à 45°, les rayons lumineux convergents viennent en L et L'. Un écran noir K sépare ces deux faisceaux ; un autre écran M empêche l'observateur d'apercevoir la lumière diffusée par l'arc A.

En L et L' on place les flacons ou cuves contenant les eaux fluorescentes à comparer. L'œil de l'observateur, placé en O à la distance de la vision normale, observe la fluorescence des deux flacons L et L' à travers deux œilletons o et o', devant lesquels on place un verre vert N. Ce dernier a pour but de rendre uniformes les teintes observées. Les différentes substances fluorescentes sont plus ou moins bleues ou vertes. Lorsqu'il s'agit de faire des comparaisons et d'arriver à l'égalité d'intensité de fluorescence, ces teintes diverses sont très gênantes ; l'interposition du verre vert permet d'uniformiser ces teintes et supprime l'indécision.

Mode opératoire. — On commence par faire une gamme de

témoins au moyen d'une substance fluorescente connue. La meilleure et la moins fragile est la fluorescéine pure. La meilleure gamme est formée de dix flacons contenant respectivement

1	2	3	40
200.000.000	200.000.000	200.000.000	200.000.000

de fluorescéine. Pour doser la fluorescéine d'une eau de source, on est souvent obligé d'évaporer au bain-marie 200 cc. de cette eau et de réduire le volume à 20 cc. ; il faut avoir soin de préserver les capsules dans lesquelles se fait l'évaporation des poussières de l'air, ainsi que de la lumière solaire, qui fait disparaître ces substances fluorescentes. Après évaporation, l'eau est filtrée à travers un filtre de collodion ou, si l'on veut aller plus vite, à travers un filtre Berzélius exempt de substances fluorescentes (1). Pour obtenir des eaux très claires, il est assez souvent nécessaire d'employer du talc, qu'on mélange à l'eau, et le tout est versé sur le filtre Berzélius.

Le flacon contenant l'eau fluorescente à analyser est placé en L, et l'on place successivement en L' des flacons de la gamme témoin, en commençant par les moins fluorescents ; on s'arrête lorsque le flacon de la gamme devient plus brillant que celui de l'eau à analyser. Précédemment, ce dernier semblait être plus brillant et celui de la gamme apparaissait terne. Avec un peu d'habitude, on apprécie très facilement une légère différence de fluorescence entre les deux flacons. On note la valeur fluorescente α du flacon de la gamme correspondant à celle du flacon examiné, puis on fait passer ce dernier en L' et c'est en L qu'on place les flacons témoins. On procède à une opération identique avec la précédente. On trouve que la valeur fluorescente du flacon de la gamme est α' dans cette deuxième opération. La valeur fluorescente de l'eau est $x = \sqrt{\alpha\alpha'}$ (1), comme il est facile de le démontrer. Dans un appareil bien établi, α et α' sont très rapprochés.

Si l'eau examinée est plus fluorescente ou moins fluorescente que les concentrations de la gamme, on interpose en G ou G' un

(1) Pour obtenir un filtre Berzélius ou du talc exempts de substances fluorescentes, on les traite de la façon suivante par l'eau de Javel : on fait une solution d'hypochlorite de soude à 40 p. 100, et l'on fait tremper les filtres ou le talc pendant deux heures dans cette solution ; on décante l'eau de Javel, qu'on remplace par de l'eau distillée pure exempte de substances fluorescentes, c'est-à-dire recueillie dans un vase de verre ; on laisse l'eau macérer pendant une heure, puis on décante ; on renouvelle cette opération trois fois ; puis on soutire l'eau ou bien on porte le tout à l'étuve à 35° pendant douze heures ; lorsque ces opérations sont terminées, les filtres ou le talc peuvent être utilisés.

verre ou plusieurs verres d'épaisseur connue destinés à absorber de la lumière et à réduire l'intensité lumineuse du faisceau rendant fluorescent le flacon trop riche en fluorescence.

Il s'agit de déterminer expérimentalement la modification apportée par l'interposition du verre d'épaisseur déterminée. Cette opération se fait de la façon suivante : on emploie la gamme de fluorescence connue ; on place en L l'échantillon le plus fluorescent et la glace en G ; en L' on change les flacons de la gamme jusqu'à obtention de l'égalité de fluorescence entre L

et L' ; on trouve dans ce cas $\frac{10}{200.000.000} \times \mu = K\beta(2)$, μ étant

le coefficient du verre et K le coefficient de l'appareil ; on fait alors passer la glace de G en G', le flacon de L en L', et l'on opère comme précédemment en intercalant successivement en L les flacons de la gamme jusqu'à égalité de fluorescence ; on a alors

$\frac{10}{200.000.000} \times \mu \times K = \beta'(3)$; en multipliant (2) par (3) on a

$\left(\frac{10}{200.000.000}\right)^3 \mu^2 = \beta\beta'$, d'où $\mu = \frac{200.000.000}{10} \sqrt{\beta\beta'}$. L'éga-

lité (1) devient alors $x = \frac{1}{\mu} \sqrt{\alpha\alpha'}$ si l'on intercale le verre G sur

le parcours du faisceau rendant lumineux le flacon à analyser, et $x = \mu \sqrt{\alpha\alpha'}$ si le verre G est placé sur le parcours du faisceau rendant lumineux le flacon de la gamme.

Cet appareil permet de mesurer la fluorescence d'une eau à 10 p. 100 près.

Précautions à prendre. — Il ne faut pas se dissimuler que ces recherches sont assez délicates et demandent une certaine habitude pour être menées à bien. Il est indispensable :

1° Que l'œil de l'observateur soit placé dans l'obscurité. Il faut même une minute pour que l'œil s'habitue à ces teintes avant une série d'opérations ;

2° Que le milieu soit très limpide. sinon les particules en suspension peuvent modifier l'intensité de la fluorescence ;

3° Que le milieu ne soit pas ou soit très peu coloré, sinon la couleur du liquide, servant d'écran, modifie l'intensité de la fluorescence du faisceau lumineux. Par exemple les verres jaunes suppriment toute fluorescence ;

4° De n'observer qu'après avoir laissé les eaux en repos pendant deux à trois heures, si le liquide n'est pas absolument limpide les particules en suspension pouvant masquer complètement la fluorescence de l'eau ;

5° Pour doser la fluorescéine, ou pour l'observer avec cet appareil, il est encore indispensable de supprimer le verre rouge-bleu, qui diminue considérablement la fluorescence de cette substance et la fait passer inaperçue lorsqu'elle existe dans l'eau à l'état de trace. Il est à noter que l'évaporation de l'eau fait disparaître la fluorescéine à l'état dilué. C'est un moyen de s'assurer de la présence de cette substance dans des eaux naturellement fluorescentes. On divise alors l'eau en deux parties, dont l'une reste sans traitement, tandis que l'autre est évaporée et reprise par l'eau distillée pure; on compare ces deux eaux en lumière bleue; s'il y a une différence de fluorescence en faveur de l'eau restée sans traitement, c'est qu'elle renferme de la fluorescéine. On s'en assure encore en acidifiant le flacon le plus fluorescent. On obtient alors l'égalité de fluorescence entre les deux échantillons d'eau, la fluorescéine cessant d'être fluorescente en milieu acide.

Dosage du plomb dans les étamages,

Par M. P. CARLES.

Le fascicule de janvier des *Annales de chimie analytique* (p. 33) contient un travail de M. Knœpffe, dans lequel l'auteur fait ressortir les causes d'erreur qu'entraîne le fer dans le dosage de l'étain et dans celui du plomb lorsqu'il en existe dans le mélange, et il décrit ensuite un procédé pour éviter ces causes d'erreur. Ce procédé nous paraît compliqué et peu sûr.

En 1883 (*Journ. de pharm. et chim.*, p. 287), nous avons déterminé à l'aide de mélanges synthétiques l'importance de l'erreur qu'entraîne le fer en pareille circonstance, et nous avons indiqué deux moyens pour éviter cette influence néfaste. Nous avons donné la préférence au procédé classique, qui consiste à séparer d'abord l'étain et le plomb par l'hydrogène sulfuré, puis les deux sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque et enfin à convertir l'un en acide stannique et l'autre en sulfate de plomb.

Le professeur Riche a même rappelé fort à propos que le procédé de dosage du plomb par la pile donne des résultats excellents. C'est, en général, le seul intéressant pour l'examen de l'étamage des boîtes de conserves.

Présence du bore dans les vins tunisiens,

Par MM. BERTAINCHAND et GAUVRY.

En janvier dernier, au cours d'analyses de vins tunisiens destinés à l'exportation en Allemagne, nous eûmes l'occasion de

faire sur ces produits les recherches spéciales qu'exige la loi allemande pour les dispenser, à l'entrée, de l'analyse en douane.

Dans tous ces vins nous avons reconnu, à l'état de traces, la présence du bore. Nous avons donc été amenés, avant de délivrer les certificats d'origine, à contrôler sur des vins authentiques ces résultats, que nous étions disposés à considérer comme anormaux.

Notre examen a porté sur des vins blancs et rouges des domaines de Bir-Kassa et de Potinville, près Tunis, dont la vinification avait été rigoureusement suivie par nous. Chaque essai a été positif.

Des vins rouges du Bordelais nous ont donné des réactions aussi nettes que les vins tunisiens.

Nos analyses ont toujours été effectuées en double par deux méthodes différentes : la méthode officielle à la flamme et une deuxième méthode au curcuma, aussi sensible, mais plus rapide et qui a été publiée dans ce Recueil (janvier 1910) pour les laits et les beurres. Cette méthode peut s'appliquer aux vins en opérant sur les cendres ; la seule modification à apporter consiste à substituer à l'eau de baryte une solution de chlorure de baryum à 10 p. 100.

Dans tous les cas, ces deux méthodes nous ont conduits aux mêmes résultats, constamment positifs.

Ces constatations sont donc en parfaite concordance avec les résultats qu'au nom de M. Dugast, M. Muntz a signalés dans une récente communication à l'Académie des sciences pour les vins algériens.

L'acide sulfureux dans les vins. Influence de la richesse saccharine sur la teneur en acide sulfureux combiné,

Par M. X. ROCQUES (1).

L'acide sulfureux est le seul antiseptique dont l'usage dans les vins soit licite. Il est utilisé soit au cours même de la vinification, soit pour assainir la vaisselle vinaire, soit enfin pour assurer la bonne conservation du vin. En général, il suffit de faibles quantités d'acide sulfureux pour obtenir le résultat désiré ; il est cependant un cas où la dose de cet antiseptique doit être assez importante : c'est lorsqu'il s'agit d'assurer la conservation des vins blancs liquoreux, dont le vin de la région de Sauternes est

(1) Rapport présenté à la Commission technique permanente de la répression des fraudes.

le plus apprécié. L'acide sulfureux doit alors s'opposer au développement des levures alcooliques qui feraient disparaître le sucre que le viticulteur s'est efforcé de conserver et qui donne au vin les qualités que recherche le consommateur. On conçoit qu'il faille, dans ce cas particulier, une proportion relativement notable d'acide sulfureux. La première question qui se pose est donc celle-ci : quelle est la proportion d'acide sulfureux nécessaire et suffisante pour obtenir cette action antiseptique ? A cette question s'en rattache immédiatement une deuxième, relative à la forme sous laquelle l'acide sulfureux se trouve dans le vin.

On sait que, lorsqu'on ajoute à un vin de l'acide sulfureux (que ce soit, d'ailleurs, sous la forme d'acide libre ou de sulfite alcalin), cet acide se combine partiellement aux substances aldehydiques contenues dans le vin, notamment à l'aldehyde éthylique et au sucre.

L'acide sulfureux libre et l'acide sulfureux combiné jouissent de propriétés très différentes. Au point de vue chimique, le premier agit sur la liqueur d'iode ; le deuxième est sans action sur elle. Au point de vue organoleptique, le premier se perçoit facilement à l'odorat, tandis que le deuxième est dissimulé. Enfin, au point de vue hygiénique, on a constaté que l'acide sulfureux libre produit des troubles dans l'organisme, tandis que l'acide sulfureux combiné n'exerce, à dose égale, qu'une action insignifiante.

On conçoit donc que les hygiénistes aient été naturellement amenés à proposer des réglementations tendant à limiter les doses d'acide sulfureux total, libre et combiné.

Un assez grand nombre de pays ont adopté une réglementation concernant à la fois la limitation de l'acide sulfureux libre et de l'acide sulfureux total ; d'autres pays, la France, par exemple, ont limité seulement la teneur en acide sulfureux total ; enfin, au deuxième Congrès pour la répression des fraudes, tenu à Paris en 1909, on a adopté une proposition consistant à réglementer seulement la proportion d'acide sulfureux libre.

Quelle est celle de ces réglementations qu'il convient de préconiser ? Quelle est la plus simple, la plus rationnelle et la plus efficace ?

C'est pour faciliter la solution de ces questions que nous avons fait les recherches suivantes, dans le but d'examiner l'influence de la richesse saccharine sur la teneur en acide sulfureux libre et combiné.

Partie expérimentale. — Nous avons choisi, pour faire nos essais :

1° Un vin complètement fermenté et aussi peu soufré que nous avons pu nous le procurer. Nous avons pris un vin blanc de Chablis de 1908, qui donnait à l'analyse :

Alcool	10°1	
Sucre	4 gr.	par litre
Acidité (en SO^4H^2)	5 20	—
Acide sulfureux libre	non dosable	
— combiné	0 gr.041	par litre

2° Un vin aussi liquoreux et aussi peu soufré que possible. Nous avons pris, pour cela, un vin de Muscat renfermant :

Alcool	14°7	
Sucre	201 gr.	par litre
Acidité (en SO^4H^2)	3 20	—
Acide sulfureux libre	non dosable	
— combiné	0 gr.040	par litre

3° Nous avons pris comme troisième type de vin un vin artificiel, de manière à éliminer l'influence des substances autres que le sucre qui peuvent avoir dans les vins une action sur l'acide sulfureux. Ce vin artificiel renfermait :

Alcool	14°2	
Sucre interverti	37 gr.18	par litre
Saccharose	2 20	—
Acide tartrique	7 50	—

Nous avons additionné les trois vins ci-dessus de doses variées d'acide sulfureux, et, au bout de temps variables, nous avons opéré le dosage de l'acide sulfureux total et de l'acide sulfureux libre. Les échantillons étaient conservés à la température du laboratoire (14-17°) en fioles pleines, bien bouchées et couchées ; les dosages ont été exécutés par la méthode de Ripper.

Les résultats obtenus sont représentés par les graphiques ci-contre :

Dans les essais ci-dessus, nous avons fait varier la dose d'acide sulfureux, la quantité de sucre restant constante ; dans une autre expérience, nous avons fait, au contraire, varier la richesse saccharine, en laissant constante la teneur en acide sulfureux.

On a employé, pour cela, le vin de Muscat à 200 gr. de sucre par litre, et on l'a mélangé avec une solution aqueuse renfermant 14 p. 100 d'alcool et 7 gr.5 par litre d'acide tartrique, de manière à obtenir un vin renfermant 200 gr., 400 gr., 50 gr., 25 gr., 12 gr.5 et 6 gr.2 de sucre par litre.

Les résultats obtenus dans ce dernier essai sont exprimés dans le graphique n° 4.

Les expériences ci-dessous montrent bien qu'il y a une relation entre la richesse saccharine et la proportion d'acide sulfureux combiné.

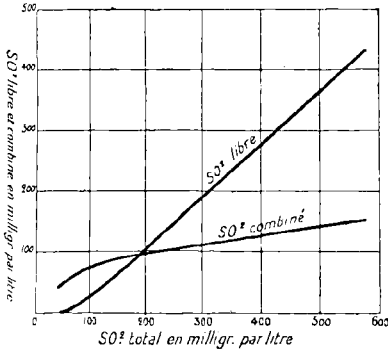


Fig. 1. — Vin de Chablis.

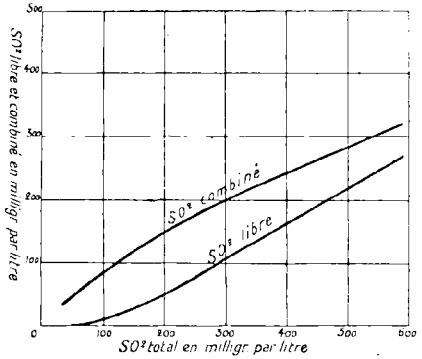


Fig. 2. — Vin de Muscat.

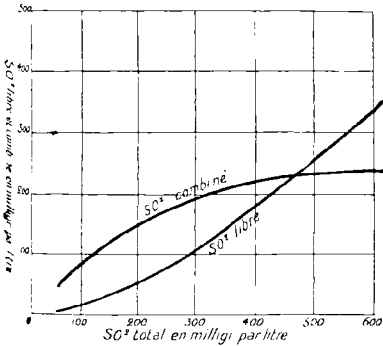


Fig. 3. — Vin artificiel.

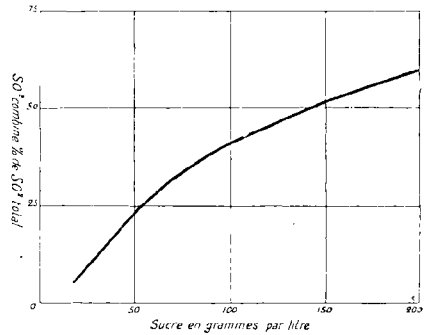


Fig. 4. — Influence de la richesse saccharine sur la proportion d'acide sulfureux combiné.

En opérant sur un vin exempt de sucre (vin de Chablis), on voit que la proportion d'acide sulfureux susceptible d'entrer en combinaison est limitée; aussi lorsqu'on fait croître au delà d'une certaine limite la proportion d'acide sulfureux total, l'accroissement ne porte pour ainsi dire que sur l'acide sulfureux libre.

Au contraire, lorsqu'on opère sur un vin riche en sucre (vin de Muscat), l'accroissement de l'acide sulfureux total se traduit par un accroissement de l'acide sulfureux combiné et de l'acide sulfureux libre.

Les renseignements donnés par les graphiques sont d'une grande netteté. Les courbes représentant l'acide sulfureux libre et l'acide sulfureux combiné se développent en sens inverse et se rencontrent en un point d'autant plus éloigné que la teneur en sucre est plus considérable.

L'influence de la richesse saccharine est donc évidente. Est-elle la seule qui intervienne ? *A priori*, on peut répondre par la négative, car le vin est, comme on le sait, un liquide très complexe.

Nous nous en sommes rendu compte en examinant les résultats obtenus dans l'analyse d'un grand nombre de vins de Sauternes. Nous avons dressé un graphique dans lequel nous avons porté en abscisses les teneurs en sucre, et en ordonnées la proportion d'acide sulfureux combiné pour 100 d'acide sulfureux total ; comme il y avait lieu de faire figurer dans ce graphique une troisième donnée : la teneur en acide sulfureux total, nous avons inscrit celle-ci au point d'intersection des lignes des abscisses et des ordonnées.

L'examen de ce graphique montre que, pour une même teneur en sucre, il n'y a pas de relation précise entre la proportion centésimale d'acide sulfureux combiné et la quantité d'acide sulfureux total.

Il faut donc admettre que, si le sucre joue un rôle très important dans la formation de l'acide sulfureux combiné, il y a d'autres substances qui agissent également. C'est ainsi que nous avons rencontré des vins blancs qui ne renfermaient pas de sucre et qui contenaient cependant des doses importantes d'acide sulfureux combiné. Il s'agissait de vins riches en produits aldéhydiques.

Conclusions. — Que peut-on conclure de ce que nous venons d'exposer, en ce qui concerne la réglementation de l'acide sulfureux dans les vins ?

Il est, d'abord, évident qu'il serait illogique de limiter l'acide sulfureux total à une dose uniforme pour tous les vins ; pour les vins liquoreux de Sauternes, une teneur relativement élevée en acide sulfureux est *utile* ; pour les vins secs de Chablis, la même dose serait *nuisible*. Si, afin de concilier tous les intérêts, on fixe une dose moyenne, on ne donne satisfaction à personne.

Si donc on veut limiter raisonnablement la dose d'acide sulfureux total, il faut établir des classifications.

Faut-il, comme l'avaient fait les Etats-Unis, prendre comme base la richesse saccharine et fixer pour chaque catégorie une teneur maxima en acide sulfureux ?

Cette manière de faire est peu pratique ; elle risque, en outre, de ne pas être exacte, puisque nous avons vu que l'action de l'acide sulfureux sur le vin n'est pas uniquement fonction de la richesse saccharine.

Est-il préférable d'établir deux classes de vin : les vins de consommation courante, pour lesquels on fixerait une teneur limite en acide sulfureux, aussi faible que possible, et les vins de luxe, pour lesquels la limite serait beaucoup plus élevée ? Mais alors la difficulté pratique est d'établir le classement. Pour différencier les vins de consommation courante d'avec les vins de luxe, on ne peut admettre qu'on puisse se contenter du prix auquel le vin est mis en vente ou de l'avis d'un dégustateur ; il est indispensable de fixer des bases plus précises ; par exemple la teneur en alcool total (alcool + alcool correspondant au sucre) ; de telles bases ne seraient-elles pas trop arbitraires ?

On arrive ainsi à envisager une autre solution de la question, qui consisterait à fixer pour tous les vins une limite à la teneur en acide sulfureux libre qu'ils pourraient contenir.

Cette solution nous semble acceptable pour plusieurs raisons :

1^o Si l'on s'en rapporte aux expériences physiologiques (1), l'acide sulfureux libre est plus nocif que l'acide sulfureux combiné.

2^o L'acide sulfureux libre est le seul qui, au point de vue œnologique, agisse avec efficacité.

3^o La limitation de l'acide sulfureux libre aurait pour conséquence la limitation de l'acide sulfureux total dans les vins secs à une dose plus faible que celle qui est admise actuellement et qui, pour ces vins, est manifestement trop considérable.

Mais une difficulté se présente, c'est de fixer la limite de l'acide sulfureux libre. Nous possédons bien, en effet, des documents sur les vins blancs du Bordelais, et notamment sur ceux de la région de Sauternes, mais nous n'avons pas une documentation aussi précise sur les vins blancs des autres régions, et il serait utile que le service de la répression des fraudes fit une enquête sur ce point.

(1) Ces expériences auraient besoin d'être reprises et développées.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai de l'essence de térébenthine par les courbes de miscibilité. — M. VÈZES (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 14 mars 1910) — M. Louïse a indiqué (1) une méthode d'essai des essences de térébenthine basée sur la solubilité réciproque de ces essences et de l'aniline. M. Vèzes a reconnu depuis longtemps que l'aniline constitue un réactif de choix pour l'essai de l'essence de térébenthine, mais il a constaté également que son emploi comporte certaines causes d'erreur qu'il importe de signaler.

La courbe de solubilité réciproque, ou courbe de miscibilité de l'essence de térébenthine, a été déterminée en 1908 par un élève de M. Vèzes, M. Queysanne, qui a opéré sur une essence landaise récemment rectifiée, non acide, de densité 0,8656 à 15°, d'indice 1,4676 à 25° pour la raie D et par rapport au vide, donnant au polarimètre une déviation de — 31°20 à 20° dans un tube de 10 centimètres et pour la raie D. L'aniline employée bouillait à 183°1, sous une pression de 759mm.3 et fondait à — 6°18; sa densité était 1,0256 à 15°, et son indice, dans les conditions ci-dessus indiquées, était 1,5826. Rapportée, comme il est d'usage, à la concentration définie par le rapport de la masse de l'un des composants à la masse totale, la courbe obtenue par M. Queysanne est sensiblement comparable: son point critique correspond à la température de 18°05 et à 45.4 p. 100 d'essence. Rapportée, comme le fait M. Louïse, à la concentration définie par le rapport des volumes des deux composants, cette courbe diffère très peu de celle que donne cet auteur pour l'essence qu'il nomme *Mont-de-Marsan pure*.

M. Vèzes a déterminé la courbe de solubilité réciproque de l'aniline et d'un white spirit commercial, non acide, de densité 0,7615 à 25° et d'indice 1,4305 et 25° pour la raie D et par rapport au vide, ainsi que celle que fournit l'aniline avec des mélanges en proportions variables d'essence de térébenthine et de white spirit.

La première de ces courbes, rapportée aux coordonnées habituelles, est non seulement déplacée, mais très déformée par rapport à la parabole précédente; son maximum de température correspond à plus de 50° et à 25 p. 100 d'essence; cette déformation concorde mal avec celle que signale M. Louïse pour la courbe fournie par le white spirit et construite avec ses solutions. Le maximum de température de cette dernière correspond à un mélange de 7cc. d'essence avec 10cc. d'aniline, soit 37 p. 100

(1) Voir plus haut, p. 170.

d'essence en poids et à une température de 47° environ. L'écart de ces résultats semble dû à la variété des produits désignés sous le nom de white spirit.

Quant aux courbes que M. Vèzes a obtenues avec des mélanges d'essence et de white spirit, elles dénotent la déformation graduelle de la parabole primitive à mesure que la dose de white spirit augmente. La courbe correspondant à un mélange à 20 p. 100 de white spirit a son maximum de température vers 25°; la courbe correspondante de M. Louise a son maximum au-dessous de 23°; on voit que le dosage du white spirit par cette méthode dépend de l'échantillon de white spirit employé.

M. Vèzes a, d'autre part, étudié l'influence exercée sur la courbe de miscibilité par les produits de la distillation sèche de la colophane (huile de résine et essence vive de résine). Une huile de résine raffinée, sensiblement neutre, ajoutée à l'essence de térébenthine dans la proportion de 5 p. 100, abaisse la courbe de miscibilité de 1° environ. Le déplacement est de 2° environ avec une essence vive de résine légèrement acide ajoutée à l'essence de térébenthine dans la proportion de 5 p. 100. Il est difficile de comparer ces résultats à ceux que donne M. Louise, car les indications que fournit son texte se rapportent à l'huile de résine, tandis que la figure qui l'accompagne ne donne que la courbe relative à l'essence vive; de plus, il ne donne aucun renseignement sur l'acidité des échantillons dont il a fait usage.

Il est à prévoir, en effet, que, à cause de l'alcalinité de l'aniline, l'acidité des essences avec lesquels on la mélange doit exercer une influence sur leur solubilité réciproque. Or c'est par leur teneur en matières acides (colophane provenant de la gemme initiale, acides volatils formés par oxydation dans les essences vieilles), en même temps que par leur teneur en carbures moins volatils que le pinène, que les essences des Landes se différencient les unes des autres.

M. Vèzes a été ainsi conduit à étudier l'influence des adjuvants normaux de l'essence de térébenthine, la colophane notamment, qui lui donne la majeure partie de son acidité. Si l'on ajoute à une essence de térébenthine 5 p. 100 de colophane ayant une acidité de 163 milligr. de KOH par gramme, la courbe de miscibilité est abaissée d'une dizaine de degrés; il se produit alors un déplacement comparable, bien que de sens inverse, à celui qui résulterait de l'addition de 40 p. 100 de white spirit employé par M. Louise.

La teneur en colophane des essences des Landes variant de 0 à 0,6 p. 100 dans les essences commercialement pures et pouvant atteindre 3 p. 100 dans les essences de qualité inférieure, on voit que la colophane peut masquer jusqu'à près de 25 p. 100 de white spirit.

Il est donc indispensable, aux yeux de M. Vèzes, pour les

essais basés sur les courbes de miscibilité, d'opérer, non sur l'essence elle-même, mais sur l'une des fractions obtenues au cours de sa distillation fractionnée et dont on aura préalablement vérifié la neutralité. Le fractionnement constitue d'ailleurs une opération à peu près indispensable pour le chimiste, car elle fournit toujours de précieuses indications.

Recherche de traces d'aldéhyde formique en présence de l'aldéhyde éthylique par le bisulfite de rosaniline. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 28 février 1910). — Lorsqu'on mélange un volume déterminé d'une solution d'éthanal suffisamment diluée avec un même volume de bisulfite de rosaniline, on obtient une coloration qui s'atténue assez vite et qui tend à disparaître au bout de plusieurs heures, tandis que celle fournie dans les mêmes conditions avec une solution de méthanal croît d'intensité avec le temps et reste très stable.

C'est surtout en milieu fortement acidifié par SO_2H^2 que les différences s'accroissent et peuvent être utilisées pour rechercher des traces de formol en présence de quantités relativement considérables d'aldéhyde éthylique.

Si l'on met, en effet, dans un tube à essais, 5 cc. d'une solution aqueuse d'aldéhyde éthylique ne renfermant pas plus de 2 p. 100 de ce produit par litre; si l'on ajoute 1 cc. 2 de SO_2H^2 ($D=1,66$) et 5 cc. de bisulfite de rosaniline, on constate, après un contact prolongé, que le liquide n'a pas pris de coloration sensible; si l'on remplace l'aldéhyde éthylique par le méthanal ou formol, il se produit une coloration violette d'autant plus intense et d'autant plus rapidement obtenue que la quantité de formol est plus abondante. Après un contact de 5 à 10 minutes, on peut déceler le formol à la dose de $1/100$ de milligr. et même moins dans la prise d'essai; on observe dans ces conditions une teinte violette et une bande d'absorption dans l'orangé; ces deux phénomènes sont très visibles en faisant les observations suivant l'axe du tube. Il en est de même en présence de l'aldéhyde éthylique, dans laquelle on peut, en se conformant au mode opératoire ci-dessus indiqué, retrouver $1/10000$ de son poids de formol.

M. Denigès a adopté la formule suivante pour la préparation du bisulfite de rosaniline: il prend 1 litre de solution de fuchsine au millième, qu'il additionne de 20 cc. de bisulfite de soude à 36-40° Baumé; après un contact de 5 à 10 minutes, il ajoute 10 cc. d'HCl pur; au bout d'une heure ou deux, le réactif est suffisamment décoloré pour l'usage.

L'aldéhyde éthylique du commerce, même réputée pure, renferme environ $1/30000$ de son poids d'aldéhyde formique et fournit une teinte bleutée extrêmement faible lorsqu'on la traite comme il est dit ci-dessus.

Tous les dérivés du formol (ses acétals, tels que le méthylal) qui sont susceptibles de régénérer aisément le formol sous l'influence de SO_2H^2 peuvent être recherchés par cette méthode. Telle est, par exemple, l'urotropine, qu'on ajoute depuis quelque temps aux vins pour les désulfiter et qu'on peut reconnaître, soit, suivant la méthode officielle, par l'essai des vapeurs de formol qu'elle dégage, mais accompagnées d'aldéhyde éthylique, par distillation en milieu acide, avec ce grand avantage sur le procédé ordinaire que l'aldéhyde éthylique ne nuit en rien à l'essai ; soit directement dans le vin.

Les différents composés organiques qui, par un traitement approprié, donnent plus ou moins aisément du formol sont justiciables de cette méthode. Tel est particulièrement l'alcool méthylique, qui, après oxydation à l'aide du permanganate de potasse, peut être décelé directement en présence de mille fois son poids d'alcool éthylique et à une dilution encore plus grande si l'on opère après distillation fractionnée ; cette dernière opération s'impose lorsque les produits alcooliques sont accompagnés de polyalcools comme la glycérine, la mannite, etc., dont les dérivés d'attaque par le permanganate de potasse, en milieu acide, agissent sur le bisulfite de rosaniline, même fortement acidulé.

Production de l'aldéhyde formique dans l'oxydation de l'alcool éthylique. — M. VOISENET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 janvier 1910) — M. Voisenet a

constaté la production de formaldéhyde à des doses souvent très minimes grâce à une réaction distincte de celles que donnent les autres aldéhydes grasses, notamment l'aldéhyde acétique ; cette réaction consiste dans l'obtention d'une coloration violette lorsqu'on traite une substance albuminoïde par SO_2H^2 légèrement nitreux ou par HCl également nitreux en présence de traces d'aldéhyde formique.

Avec cette réaction, il a observé la formation constante de la formaldéhyde dans l'oxydation ménagée de l'alcool éthylique absolument exempt d'alcool méthylique ; cette oxydation est le résultat d'une action purement chimique directe ou mise en jeu soit par un phénomène physique soit par l'intervention d'un être vivant.

Il a remarqué que tous les échantillons les plus purs d'alcool éthylique donnent, après oxydation et élimination de l'acétaldéhyde, une légère coloration violette sous l'influence du réactif albumine-acide chlorhydrique nitreux qu'on fait agir sur les premiers cc. du produit de la distillation fractionnée.

La quantité d'aldéhyde formique qui prend naissance varie suivant la cause qui le produit ; elle est faible dans l'oxydation par voie biologique.

Bien que ces quantités soient très faibles, ce cas particulier de

production de formaldéhyde est très intéressant, et le chimiste devra tenir compte de cette formation parasite dans la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, recherche fondée sur la transformation de l'alcool méthylique en aldéhyde formique, au moins lorsque cette impureté n'y figurera qu'à l'état de trace. A un autre point de vue, ce mode de production prouve qu'on doit se mettre en garde contre les dangers de la prohibition absolue de la formaldéhyde, puisque celle-ci fait partie, quoiqu'en très minime proportion, d'une matière alimentaire, le vinaigre.

Formation de composés oxygénés de l'azote et de nitrates métalliques dans la stérilisation de l'eau par l'ozone. — M. BONJEAN (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1909).

— Lorsqu'on fait barboter de l'air ozonisé dans des solutions alcalines dans le but de rechercher la production de composés oxygénés de l'azote dans l'air ozonisé en vue de la stérilisation de l'eau, on ne peut constater la présence de ces composés, mais il n'en est pas de même dans les grandes installations, tout au moins dans celles fonctionnant à des concentrations relativement élevées. Les composés oxygénés de l'azote qu'on trouve dans ces conditions se forment vraisemblablement sous l'action favorisante de la vapeur d'eau atmosphérique, qu'il est industriellement difficile de retenir en totalité. Ces composés attaquent les organes métalliques, et c'est pour cela qu'on doit employer des canalisations en poterie et en verre pour l'air ozonisé.

M. Bonjean a pu, dans une grande installation, recueillir dans les cages des batteries d'ozoneurs et dans les canalisations utilisant des plaques et des tuyaux de fonte, de grandes quantités d'un mélange d'oxyde ferrique et de nitrate ferrique. Il a suivi le mécanisme et la marche de la formation de ces composés par l'analyse des produits recueillis successivement depuis l'arrivée de l'air aux ozoneurs jusqu'au contact de l'air ozonisé avec l'eau.

Il y a d'abord, dans les batteries d'ozoneurs, une oxydation qui produit une formation d'oxyde ferrique, sans nitrification; cet oxyde constitue une poudre très fine, qui favorise la production, puis la fixation des vapeurs nitreuses dans la première partie de la canalisation. Les vapeurs nitreuses s'oxydent au fur et à mesure qu'on s'éloigne des ozoneurs et se transforment en acide nitrique; l'attaque des canalisations en ciment, en fer et en plomb est alors très intense; il y a formation d'oxyde ferrique et de nitrates de chaux, de fer ou de plomb.

Ces composés se forment en de telles proportions qu'ils peuvent paralyser la marche des diélectriques, obturer les canalisations de fonte et compromettre la stérilisation de l'eau.

Lorsque l'air ozonisé circule dans des canalisations de plomb, il se forme du nitrate de plomb, qui se fixe d'abord sur les parois des tuyaux, qui s'en détache postérieurement et peut en provoquer l'obturation ; si ces produits arrivent jusqu'à l'eau qui doit être stérilisée, soit parce qu'il y a eu entraînement par l'air ozonisé, soit parce qu'ils se sont dissous dans l'eau condensée à l'intérieur de la canalisation, il pourrait en résulter des accidents chez les consommateurs.

Ces observations prouvent qu'on doit proscrire l'emploi du ciment et des métaux (le fer et le plomb surtout) dans les organes qui doivent être en contact avec l'air ozonisé.

Action de l'eau oxygénée sur les divers alcools. — M. A.-C. CHAUVIN (*Moniteur scientifique* de janvier 1910). — L'auteur a examiné l'action de l'eau oxygénée sur l'alcool rectifié, puis sur le même alcool additionné : 1° d'aldéhyde acétique ; 2° de furfurole ; 3° d'éther acétique ; 4° d'alcool isobutylique, d'abord séparément, puis mélangés.

- Il a constaté que, sous l'influence de l'eau oxygénée,
- 1° l'acidité ne change pas ou presque pas ;
 - 2° la quantité d'aldéhyde tend toujours à augmenter ;
 - 3° le furfurole, au contraire, tend à disparaître ;
 - 4° les éthers augmentent d'une façon considérable ;
 - 5° les alcools supérieurs ont une tendance à diminuer.

Caractérisation de l'absinthe. — L'Académie de médecine a eu à s'occuper de la composition de l'absinthe. Officiellement consultée par la Commission du Sénat qui étudie la proposition de loi tendant à l'interdiction de la vente de cette liqueur, elle a adopté les conclusions suivantes de son rapporteur. M. Moureu, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris :

1° Hormis le cas de certaines liqueurs à bon marché, la présence de la thuyone est constante dans les liqueurs d'absinthe ;

2° Elle peut se rencontrer aussi, mais généralement en moindre quantité, dans d'autres liqueurs et aussi dans des amers ou spiritueux divers ;

3° On ne connaît actuellement aucun moyen *simple et rapide* permettant de la déceler avec certitude ou de la doser. Sa détermination en toute sécurité comporte des opérations longues et délicates. Ces réserves étant faites, on possède une réaction, la réaction de Legal-Cuniasse, au moyen de laquelle on peut reconnaître les liqueurs suspectes, avec un haut degré de probabilité quant à la présence ou à l'absence de thuyone

L'examen approfondi, indispensable pour la caractérisation certaine de la thuyone, ne doit être fait que sur les produits donnant nettement la réaction de Legal-Cuniasse.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du mercure dans le cinabre. — M. SCAMOM (*Eng. and min. Journal*, 1909, p. 87). — On fait digérer 0gr.5 du minéral finement pulvérisé avec 5 cc. d'HCl pendant 5 à 10 minutes à 40° ; on ajoute 3 cc. de AzO³H ; on chauffe pendant quelques minutes à la même température pour que le cinabre soit décomposé. S'il y a du plomb, on ajoute quelques gouttes de SO³H², quoique ordinairement les minerais de mercure ne contiennent pas de plomb.

Comme on ne peut pas éliminer le chlore par ébullition, à cause de la volatilité du chlorure de mercure, on ajoute goutte à goutte 5 cc. d'AzH³, puis 25 cc. d'eau ; on filtre ; on lave avec le moins d'eau possible, et le précipité est traité par 2 cc. d'AzO³H nitreux ; on refroidit, puis on prélève les deux tiers du liquide, qu'on titre avec une solution d'iode de potassium diluée, en employant l'empois d'amidon comme indicateur ; lorsqu'on a atteint le terme de la réaction, on ajoute l'autre tiers du liquide, et l'on continue jusqu'à faible coloration bleue de l'iode d'amidon.

L'iode de potassium précipite le mercure, mais, lorsqu'il est en excès, il est décomposé par l'acide nitreux, avec mise en liberté d'iode, lequel réagit sur l'amidon.

Pour titrer la solution d'iode de potassium (8gr.3 par litre), on emploie le chlorure mercurique pur. Chaque cc. correspond à 0gr.005 de mercure. Avec cette méthode, on obtient une approximation de 0,1 p. 100.

P. T.

Recherche de minimes quantités d'argent et d'or.

— MM. ARMANI et BARBONI (*Rend. del. Soc. chim. Ital.*, 1910, p. 274). — Cette méthode, basée sur le pouvoir réducteur de la formaldéhyde, s'applique à de très petites quantités d'argent et d'or contenues dans les objets dorés ou argentés.

On prépare les deux réactifs suivants : 1° *Acide sulfonitrique.* On mélange 9 parties de SO³H² (66° Baumé) et 1 partie d'AzO³H (D = 1,410) ; 2° *Réactif formaldéhyde-potasse.* On mélange 2 volumes de formaldéhyde à 30 p. 100 avec 1 volume de potasse caustique à 20 p. 100.

On lime superficiellement un peu l'objet ou l'alliage au-dessus d'une capsule ou d'un tube à essai bien secs ; on verse quelques gouttes d'acide sulfonitrique, et l'on agite sans chauffer. L'acide dissout immédiatement l'argent, mais ne touche pas le cuivre ; on verse rapidement, en décantant, 2 ou 3 gouttes dans un tube à essai ; on dilue avec 2 ou 3 cc. d'eau ; on neutralise presque com-

plètement avec l'hydrate potassique à 20 p. 100 ; on ajoute le réactif à la formaldéhyde, qui, en présence de très petites quantités d'argent, donne une coloration violette.

Recherche de l'or. — On traite l'objet à examiner par AzO^3H ; la partie qui reste non dissoute est traitée dans une petite capsule de porcelaine par l'eau régale ; on filtre après dilution ; on ajoute quelques gouttes de SO^3H^2 dilué ; on évapore presque à siccité jusqu'à élimination complète d' HCl ; on dilue avec quelques cc. d'eau ; on neutralise complètement, et l'on ajoute le réactif, lequel, en présence de l'or, colore le liquide en violet. Il est quelquefois nécessaire de chauffer le liquide à l'ébullition.

P. T.

Détermination du zinc par pesée à l'état de sulfate.

— E. C. SULLIVAN et W. C. TAYLOR (*Ind. and. engin. Chemistry.*, t. I, p. 476, d'après *Zeit. f. angew. Chemie*, 1909, p. 2380). — Ce procédé est analogue à celui qui a été appliqué avec succès par l'un des auteurs au dosage du cadmium, du manganèse, du cobalt, du magnésium et du calcium à l'état de sulfate. Le zinc est précipité à l'état de sulfure en solution chaude faiblement acidulée par SO^3H^2 ou HCl et additionnée d'ammoniaque jusqu'à réaction acide très faible. La précipitation est complète. Le précipité est facile à filtrer et on le lave à l'eau chaude. Il n'est pas nécessaire de séparer les dernières traces de sels ammoniacaux. Le sulfure de zinc est placé dans un bécher assez haut avec très peu d'eau, et l'on arrose le filtre avec HCl , afin de bien enlever tout le sulfure. Pour éviter les projections pendant l'évaporation qui suit, la solution est recouverte jusqu'à ce que tout H^2S soit chassé ; après addition de SO^3H^2 jusqu'à ce qu'il soit en faible excès et après formation de SO^3Zn , on verse dans un creuset en porcelaine taré, et l'on évapore au bain-marie ; on chasse l'excès de SO^3H^2 au bain d'air, puis on chauffe le creuset prudemment sur la flamme d'un bec Bunsen, et l'on porte finalement pendant quelques minutes au rouge ; on refroidit sous un exsiccateur, et l'on pèse. De petites quantités de chlorure d'ammonium n'influencent pas les résultats ; avec de plus grandes quantités (plus de 100 milligr.), les résultats sont trop faibles.

E. S.

Détermination du zinc dans ses minerais. — M. K. VOIGT (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1909, p. 2280, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 1253). — Si l'on ajoute du phosphate d'ammoniaque à une solution d'un sel de zinc, et que la solution soit chauffée jusqu'à la réaction amphotère, le zinc est complètement précipité sous forme de phosphate ammoniaco-zincique cristallin ; on le filtre ; on le lave à l'eau et on le sèche à 100°. Puis on le calcine, séparément du filtre, en obtenant ainsi du

pyrophosphate de zinc. On pèse et l'on calcule avec le facteur 0,4291.

L'auteur dose ainsi le zinc dans les blendes. On dissout le minerai dans l'eau régale; la silice, l'alumine, le fer et le manganèse sont séparés et dosés comme de coutume.

La chaux, cependant, est séparée par le carbonate d'ammonium au lieu de l'oxalate, et le phosphate ammoniaco-magnésien est précipité par une solution de phosphate d'ammonium à 10 p. 100, pure de sels de soude, le zinc restant en solution.

Le phosphate ammoniaco-zincique est complètement précipité en chauffant au bain-marie, puis finalement sur une plaque d'amianté, jusqu'à obtention de la réaction amphotère.

P. T.

Dosage volumétrique du tungstène. — MM. E. KNECHT et E. HIBBERT (*Chem. Soc. Proc.*, 1909, p. 227, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1909, p. 1202). — Le procédé est basé sur ce que l'acide tungstique est réduit par le zinc et HCl à l'état de bioxyde, lequel, en présence d'un excès d'acide, donne une solution brun clair. Si maintenant on ajoute une solution d'un sel ferrique, le bioxyde repasse à l'état d'acide tungstique. Le point final se manifeste par la disparition de la couleur bleue foncée du composé intermédiaire correspondant au pentachlorure de tungstène, la réaction $Fe^2O^3 + WO^2 = 2FeO + WO^3$ étant quantitative.

Le sulfocyanure de potassium peut aussi servir d'indicateur, mais n'offre pas d'avantage particulier.

P. T.

Détermination du titre du sulfure de sodium. — M. TSCHILIKIN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, p. 2048). — Le sulfure de sodium du commerce est presque toujours mélangé d'hyposulfite, qui réagit avec l'iode en même temps que Na^2S . L'auteur précipite le soufre du sulfure par le carbonate de cadmium et titre dans le filtrat l'hyposulfite resté intact. La différence entre les deux titrages correspond au sulfure de sodium.

Note du traducteur. — Le carbonate de plomb et le sulfate de zinc conviennent également pour précipiter le soufre du Na^2S . Il faut remarquer qu'on sépare aussi de cette façon le soufre des polysulfures, dont le sulfure commercial est toujours plus ou moins chargé.

E. S.

Dosage de l'iode. — MM. WINTERSTEIN et HERZFELD (*Zeit. physiol. Chem.*, 1909, p. 49, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1909, p. 1328). — On acidifie par l'acide phosphorique la solution contenant l'iode ou l'iodure; on ajoute de l'eau oxygénée, et l'on chauffe en faisant passer un courant d'air qui se

rend dans des barboteurs contenant une solution d'iodure de potassium. On le recueille ainsi et on le titre comme de coutume.

P. T.

Dosage rapide du plomb — M. J.-F. SACHER (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 47). — Pour le dosage rapide du plomb dans ses oxydes et autres sels, résidus plumbeux, soudures, etc., on peut recommander la méthode au molybdate d'ammonium pratiquée de la manière suivante : on ajoute un excès d' AzH^3 à la solution, qui est acidifiée ensuite par l'acide acétique, et la solution chaude est titrée par le molybdate d'ammonium, en employant le tannin comme indicateur.

La solution de molybdate d'ammonium est préparée en dissolvant 8gr.580 de sel pur commercial de manière à obtenir 1 litre ; la solution est titrée avec le nitrate de plomb pur.

Dans tous les titrages, on doit faire une correction pour le volume de molybdate nécessaire pour produire la coloration jaune avec le tannin. La quantité de plomb doit être de 0,15 à 1,5 p. 100 de liquide.

Une solution alcoolique de tannin peut être employée comme indicateur, ou une solution aqueuse fraîchement préparée et contenant 0,3 p. 100 de tannin.

P. T.

Dosage volumétrique du baryum. — MM. HILL et ZINK (*Eng. and min. Journal*, 1909, p. 814). — Le procédé préconisé par les auteurs est fondé sur la précipitation du baryum à l'état d'iodate et sur la mise en liberté d'iode qui se produit lorsque cet iodate est mis en présence de l'iodure de potassium.

L'iodate de baryum se précipite quantitativement en peu de minutes dans une solution neutre ou alcaline et se filtre facilement ; mais étant soluble dans l'eau, on doit le laver plusieurs fois avec AzH^3 concentrée, puis avec l'alcool à 95° ; pour la précipitation, on emploie une solution d'iodate de potassium N/6, dont on titre l'iode par l'hyposulfite de sodium N/10 ; on rend d'abord légèrement alcalin par AzH^3 ; on ajoute un excès d'iodate : on agite pendant cinq minutes ; on décante et on lave avec AzH^3 , puis avec l'alcool à 95° ; le précipité est introduit dans un vase d'Erlenmeyer avec 50 cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100 et 10 cc. d' HCl ; on laisse reposer pendant cinq minutes, puis l'iode libéré est titré par l'hyposulfite de soude ; les métaux alcalins en petite quantité ne troublent pas le dosage, mais le calcium et le strontium doivent être séparés.

P. T.

Recherche du sodium, du césium et du rubidium. — M. W. C. BALL (*Chem Soc. Proc.*, 1909, p. 284, d'après *Journ.*

of Soc. of chem. Ind.). — Une solution de nitrite double de potassium et de bismuth, à laquelle on ajoute environ 1 p. 100 de nitrite de cæsium, donne, avec des traces d'un sel de sodium, un précipité jaune cristallin :



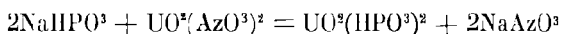
Une partie de sodium en présence de plusieurs milliers de parties de potassium peut être ainsi décelée.

Inversement, une solution de nitrite double de bismuth et de sodium est un excellent réactif pour la recherche du cæsium et du rubidium.

P. T.

Dosage simultané de l'acide hypophosphorique, de l'acide phosphoreux, de l'acide hypophosphoreux en présence de l'acide phosphorique. — MM. A. ROSENHEIM et J. PINKER (*Zeit. f. anorg. Chem.*, 1909, p. 327, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1909, p. 1312).

— L'acide hypophosphorique peut être exactement titré par le permanganate de potasse ; il réagit aussi avec le nitrate d'uranyle en donnant un précipité jaune selon l'équation :



lequel n'est pas altéré par chauffage avec une solution d'iode.

D'un autre côté, les acides phosphoreux et hypophosphoreux sont oxydés par le permanganate de potasse et par l'iode, mais ne précipitent pas le nitrate d'uranyle.

Les méthodes suivantes, d'après cela, ont donné de bons résultats.

1. *Hypophosphate, phosphite ou hypophosphite.* — Titrage avec le nitrate d'uranyle, suivi d'une oxydation au permanganate de potasse titré.

2. *Phosphite ou hypophosphite.* — Les acides sont oxydés par une solution titrée d'iode ou de permanganate de potasse, et l'on détermine ensuite le phosphate total produit par oxydation avec AzO^3H .

3. *Hypophosphate, phosphite ou hypophosphite.* — Le premier est déterminé avec la solution de nitrate d'uranyle et les autres comme en 2.

4. *Phosphate, hypophosphate, phosphite et hypophosphite.* — Le phosphore total, sous forme de phosphate, est déterminé après oxydation par AzO^3H ; les trois derniers acides sont alors oxydés sur une autre portion par le permanganate de potasse, et, dans une troisième portion, le phosphite et l'hypophosphite sont oxydés par l'iode ; puis une quatrième prise est titrée par le nitrate d'uranyle.

Représentant les quantités d'acides respectivement par x , y , z et t ;

$$x = \frac{2l + 2k - n}{2a_1} \quad y = \frac{n + 2k}{a_2}$$

$$z = \frac{k + 2m - 2l - n}{a_3} \quad t = \frac{2l + n - 2m}{2a_4}$$

où :

$$a_1 = 1/\text{H}^3\text{PO}_4; \quad a^2 = 1/\text{H}^2\text{PO}_3; \quad a^3 = 1/\text{H}^3\text{PO}^3$$

$$a^4 = 1/\text{H}^3\text{PO}^2; \quad m = 2g^1/Mg^2P^2O^7$$

g^1 = poids du pyrophosphate de magnésium obtenu ;

n = $5g^2/\text{KMnO}^4$;

g^2 = poids du permanganate employé ;

k = $g^3/2 \text{ I}$.

g^3 = poids de l'iode employé ;

l = $9\text{S}/\text{P}^2\text{O}^2$ (S = cc. de nitrate d'uranyle employés) ;

t = 9 gr. d'anhydride phosphorique.

L'oxydation par le permanganate de potasse est effectuée en acidifiant légèrement avec SO^2H^2 une solution approximativement N/10 du sel, ajoutant quelques gouttes de permanganate de potasse N/10 et chauffant à 80-90° ; la coloration rouge persistante est détruite par titrage avec l'acide oxalique ; on ajoute de nouveau du permanganate de potasse ; on chauffe et l'on titre de nouveau l'excès, le permanganate étant ajouté en quantité décroissante jusqu'à oxydation complète.

Pour l'oxydation par l'iode, une solution d'HCl à 10 p. 100 et un volume connu de solution d'iode N/20 sont ajoutés à un volume mesuré du liquide. Le mélange est chauffé pendant 2 à 3 heures au bain-marie, dans un flacon fermé, et l'excès d'iode est titré par l'hyposulfite de soude en présence du bicarbonate de sodium, après repos de la solution pendant plusieurs heures.

P. T.

Titrage du chlorure mercurique. — M. RUPP (*Drug-gist circular*, 1910, p. 65). — Les solutions neutres peuvent être titrées avec le cyanure de potassium en présence de la phénolphtaléine. Pour cela, on ajoute, à 10 cc. de solution contenant de 1 à 5 p. 100 de sublimé, 5 à 10 gouttes de solution de phénolphtaléine à 1 p. 100 et du cyanure de potassium demi-normal jusqu'à coloration rose.

1 cc. de cyanure équivaut à 0,06772 de chlorure mercurique.

Les comprimés doivent être préalablement décolorés au noir animal.

A. D.

Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau. — MM. HERMANN EMDE et R. SENST (*Zeits. für angew. Chemie*, 1909, p. 2038). — Les auteurs ont eu à faire cette recherche à propos de la pollution possible de certaines sources par les

lessives résiduaire des usines traitant la carnallite pour la fabrication du chlorure de potassium. Ils ont étudié le procédé préconisé par Pfeiffer (1). Ils trouvent tout d'abord que le bain de sable ne convient pas pour régler la température à 400-450° ; ils donnent la préférence à un moufle chauffé par l'intermédiaire d'un carton d'amiante. Ils ont constaté qu'il faut chauffer le chlorure de magnésium à 550-580° pour en chasser totalement le chlore ; mais, dans ces conditions, des mélanges synthétiques de $MgCl^2$ avec $NaCl$ et $CaCl^2$ donnent des pertes de chlore supérieures à celles qui correspondent à l'unique décomposition du $MgCl^2$.

Tout au plus peut-on, d'après la perte de Cl à la température de 400° à 450°, avoir une indication *qualitative* de la présence de $MgCl^2$, ce qui n'est pas suffisant pour des analyses d'eau.

Poussant plus loin, les auteurs ont observé qu'on peut trouver du $MgCl^2$ alors qu'on a affaire en réalité à des mélanges de sulfate de magnésium avec $NaCl$ ou $CaCl^2$.

Les auteurs accordent la préférence à l'analyse complète de l'eau, à la condition d'opérer sur des échantillons prélevés à la fois dans les puits suspects et dans des puits sains de la même nappe. La comparaison des résultats permet presque toujours de conclure.

Les auteurs citent deux eaux, dont l'une était souillée par des infiltrations de fosses d'aisance et l'autre par des eaux résiduaire de potasserie ; soumises à l'examen par le procédé Pfeiffer, les conclusions étaient absolument opposées à la réalité.

Pfeiffer ayant émis l'hypothèse que, dans le cas du mélange de $SO^4Mg + NaCl$ ou $CaCl^2$, une partie du Cl pouvait rester insoluble, parce qu'elle est retenue par le sulfate et que sa redissolution est difficile, les auteurs démontrent l'inexactitude de cette supposition.

La décomposition du $MgCl^2$ ne va pas jusqu'à la réaction : $MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$, mais il y a un résidu d'oxychlorure $MgCl^2 \cdot 5MgO$.

De plus, ils confirment par voie expérimentale que le chauffage de SO^4Mg avec $NaCl$ ou $CaCl^2$ donne naissance à du $MgCl^2$.

E. S.

Détermination des nitrates dans les eaux riches en chlorures. — M. J. PEARCE MITCHELL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, p. 2239). — L'auteur a constaté que la méthode à l'acide sulfophénique peut être appliquée si l'on évite d'évaporer complètement à siccité au bain-marie la prise d'essai ; il faut ajouter l'acide rapidement, en mettre un excès (au moins 1cc.5) et laisser suffisamment de temps à la réaction avant de diluer.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 357.

L'auteur a comparé les résultats avec la méthode par réduction; on fait agir un excès d'acide oxalique (0gr.5 pour une prise d'essai de 100 cc.) sur un couple Zn-Cu; la réaction est complète en 14 heures. L'ammoniaque est, après distillation, titrée au moyen du réactif de Nessler ou par acidimétrie, si la teneur en nitrate est élevée.

D'après les résultats de 51 échantillons d'eau potable, la méthode par réduction est plus exacte pour les faibles teneurs en nitrate.

E. S.

Dosage des substances plastiques dans les argiles.

M. K. ENDELL (*Zeit. chem. Ind. Kolloide*, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1909, p. 1250). — L'argile séchée et pulvérisée est portée à l'ébullition avec du baume du Canada, et, après refroidissement, on prépare une plaque mince, par polissage. On teint ensuite par un séjour de 12 heures dans une solution froide et concentrée de rouge Magenta, puis on lave.

Les portions plastiques du spécimen (hydrates colloïdaux de silicium, d'aluminium et de fer) sont teintées et offrent une coloration rouge clair; les autres parties sont jaunes.

On fait ensuite une microphotographie, avec un agrandissement de 280 diamètres.

Les parties plastiques peuvent être alors estimées en découpant et pesant les portions correspondantes de la photographie, par rapport à la photographie entière.

P. T.

Méthode rapide pour l'hydrolyse de l'amidon. —

M. GEO. A. OLSON (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1909, p. 2240). — La méthode officielle de Sachsse pour l'hydrolyse de l'amidon donne des résultats assez satisfaisants, mais le procédé est trop long. L'auteur propose la méthode suivante: dans une fiole Kjeldahl de 500 cc., on introduit 1 gr. du produit à analyser, finement pulvérisé, en ayant soin de ne pas en laisser adhérer aux parois; on ajoute 10 cc. d'eau distillée, et l'on tourne la fiole lentement et continuellement (une rotation par seconde); après addition de 6 cc. de SO_4H^2 ($D = 1,84$), on tourne plus rapidement, jusqu'à ce que la masse soit bien mélangée; on tient alors la fiole à la main à 5 centim. au-dessus d'une flamme, et l'on tourne d'abord avec une rapidité de un tour, puis de cinq tours par minute, jusqu'à ce que le mélange soit à peu près limpide; après addition de 10 à 15 cc. d'eau distillée, on continue à tourner et à chauffer jusqu'à ébullition; on laisse alors refroidir; on neutralise avec la soude caustique en présence de la phénolphtaléine; on refroidit encore et l'on verse le mélange dans une fiole de 250 cc.; après jaugeage, on détermine le dextrose par un des procédés ordinaires.

D'après les indications données par l'auteur, ce procédé donne des résultats qui concordent d'une façon satisfaisante avec la méthode de Sachsse. Les dosages qui demandaient précédemment 2 heures et demie ne demandent plus que quelques minutes.

E. S.

Détermination de l'acétone dans l'urine. — M. W. VAUBEL (*Zeits. für öffent. Chemie*, 1909, p. 241). — Pour déterminer l'acétone dans l'urine, on procède généralement de la façon suivante : on distille 100 à 150 cc. d'urine préalablement additionnée d'acide acétique, et l'on caractérise ensuite l'acétone dans le distillatum avec une solution d'iode, selon le procédé de Messinger. On obtient ainsi des résultats satisfaisants tant que l'urine peut être facilement distillée. Il n'en est pas de même lorsque l'urine contient de l'albumine ou du glucose. On ne peut songer à éliminer l'albumine parce que celle-ci, en se précipitant, enlève une partie de l'acétone. L'auteur a cherché à enlever l'acétone par des dissolvants et à la déterminer ensuite. Le meilleur extracteur serait le chloroforme. Une addition de 15 p. 100 de chlorure de sodium favorise l'extraction en enlevant environ 92 p. 100 de l'acétone. L'urée, l'ammoniaque, les sels phosphoriques, le sucre, l'albumine influencent sensiblement l'action extractive du chloroforme. Les quantités d'acétone extraites varient selon la quantité de ces éléments contenus dans l'urine. Il en résulte l'impossibilité de constituer des données comparatives. A. B.

Analyse et estimation des extraits de malt. — M. MAX HAMBURG (Communication faite au Congrès de chimie appliquée de Londres). — La valeur d'un extrait de malt utilisable dans un but diététique et alimentaire dépend, en premier lieu, de son action *enzymotique*, c'est-à-dire de sa teneur en diastase et de son degré de pureté.

Comme *extraits de malt*, on ne devrait pouvoir désigner que des produits préparés *exclusivement* avec du malt, *sans addition d'aucune autre sorte*, et l'on ne devrait employer pour les usages thérapeutiques que de tels extraits.

On devrait déterminer d'une manière uniforme l'action enzymotique d'un extrait de malt par la quantité de maltose qu'il peut produire aux dépens de l'amidon ordinaire, en empois, à la température ordinaire. On devrait, dans ce cas, choisir les rapports de quantité entre l'extrait et l'empois, de façon à obtenir une solution à 1 p. 100 environ de maltose.

L'analyse des matières étrangères rencontre de très grandes difficultés, et c'est là la cause de nombreuses falsifications du malt.

Un moyen pratique pour déceler l'addition du glucose et du

sucres d'amidon consiste à *déterminer l'extrait non azoté, non réducteur.*

A cet effet, on dose tout d'abord la matière sèche de l'extrait, puis sa teneur en sucres réducteurs en tant que maltose, et enfin la matière azotée ($Az = 6,25$). On fait la somme de la maltose et de la matière azotée, et l'on soustrait cette somme de la matière sèche; la différence représente l'*extrait non azoté, non réducteur.*

Une série d'extraits de malt incontestablement purs, examinés, en partie par Harrisson, en partie par l'auteur, a donné, pour cet extrait non azoté, une quantité égale à 8,2 p. 100 de la matière sèche, au minimum, et à 20,74 p. 100, au maximum.

Lorsque ce nombre descend considérablement au-dessous de la valeur minima établie ou si, même, il devient négatif, comme on l'a vu parfois, on peut conclure sûrement à une falsification par des matériaux renfermant un monosaccharide. Si la valeur maxima est fortement dépassée, on conclura à une addition de sucre de canne ou de mélasse de sucre de betterave.

Les nombreuses et toujours plus envahissantes sophistications des extraits de malt font souhaiter qu'on établisse des procédés internationaux d'analyse d'après des données identiques.

Dosage de la saccharine dans les substances alimentaires. — M. RIETER (*Schweiz. Woch. für Chem. u. Pharm.*, 1910, p. 142). — Pour la recherche qualitative de la saccharine, il existe différents procédés, permettant d'extraire des produits alimentaires cette substance à l'état de pureté. Le plus simple est l'extraction au moyen de l'éther et d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Si l'on obtient, comme résidu d'extraction, la saccharine à l'état de pureté, il est facile de l'identifier soit par sa saveur, soit par sa transformation en acide salicylique ou en SO^4H^2 par oxydation avec le nitrate de potasse et le carbonate de soude, soit encore par une condensation avec la résorcine au moyen de SO^4H^2 concentré et chaud.

Mais la saccharine ne se laisse pas toujours extraire des substances alimentaires dans un état suffisant de pureté. Souvent l'éther dissout, outre la saccharine, d'autres composés tels que des essences, des graisses, de l'acide tartrique de l'acide citrique; il peut dissoudre aussi l'acide salicylique et l'acide benzoïque qui pourraient avoir été ajoutés comme antiseptiques.

Le docteur Giuseppe Testoni a indiqué des méthodes pour la recherche de la saccharine en présence d'autres impuretés.

1. *Recherche et dosage de la saccharine en présence de l'acide benzoïque.* — L'extrait éthéré obtenu est réduit à un petit volume par distillation; on évapore complètement dans un creuset de porcelaine, et l'on chauffe ensuite à 110-115° dans une étuve à air jusqu'à poids constant, c'est-à-dire jusqu'à volatilisation

complète de l'acide benzoïque. Il reste la saccharine, qui peut être pesée. Si l'on traite des quantités relativement considérables de substance, on peut soumettre le mélange à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Du résidu de la distillation restant dans le ballon on extrait la saccharine avec le mélange étheré, après concentration convenable et addition de sulfate de soude ou de sulfate d'ammoniaque. On peut encore reprendre le résidu de la distillation par un peu d'eau, additionner la solution avec un égal volume d'alcool à 90° et précipiter la saccharine au moyen du nitrate d'argent. Après 12 heures de repos à l'abri de la lumière, le saccharinate d'argent est complètement précipité ; on le filtre sur un creuset de Gooch ; on le lave rapidement à l'alcool ; on le sèche et on le pèse.

II. — *Dosage de la saccharine dans le vin en présence de l'acide tartrique et de l'acide citrique.* — Le mélange étheré extrait du vin contient non seulement la saccharine, mais encore de petites quantités d'acide tartrique, de tannin et d'autres substances qui, avec le perchlorure de fer, donnent une coloration semblable à celle de l'acide salicylique. Ces impuretés peuvent être détruites par oxydation à froid avec une solution de permanganate de potassium. La saccharine n'est pas attaquée et peut être, après évaporation du liquide, extraite par le mélange étheré. Ce procédé peut servir également pour le dosage.

III. *Dosage de la saccharine en présence de l'acide salicylique.* — Ce dosage peut se faire de deux manières, soit en dosant l'acide salicylique par le procédé de Freyer et calculant ensuite la saccharine par différence, soit en éliminant l'acide salicylique et faisant l'extraction de la saccharine par le mélange étheré.

IV. *Dosage de la saccharine en présence d'huiles essentielles et d'huiles fixes.* — Ce dosage peut se faire par oxydation de la saccharine au moyen du nitrate de potasse et du carbonate de soude, et en dosant SO_4H^2 formé, dans le cas où la substance ne contenait pas de soufre. Avec les substances exemptes d'ammoniaque, on saponifie avec HCl, et l'on détermine l'azote ammoniacal formé. Le résidu de l'extraction par l'éther est chauffé à l'autoclave à 120-130° avec HCl ($D=1,1$) ; après refroidissement, on ajoute la quantité de lessive de potasse nécessaire, puis on recueille l'ammoniaque par distillation, et on la dose.

N. B.

Recherche de la saccharine. — M. F.-A. GENTH (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 7). — Le résidu étheré reconnu exempt d'acide salicylique est dissous dans 1 cc. d'eau faiblement ammoniacale et évaporé à siccité ; on ajoute une parcelle de soude ; le mélange est fondu avec précaution ; le résidu est dissous dans l'eau et neutralisé par HCl dilué ; on ajoute quelques

gouttes de solution d'alun de fer à 1 p. 100, et l'on neutralise exactement à l'acide dilué. La coloration violette se manifeste, même si la solution ne renfermait que 4 milligr. de saccharine par litre.

A. D.

Café et caféine. — MM. LENDRICH et NOTTBOHM (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 237). — L'analyse de 32 échantillons de café a donné de 1,05 à 2,83 p. 100 de caféine, dans le café vert, et de 1,09 à 2,95 dans le café torréfié ; ces chiffres sont calculés sur la matière sèche. C'est le moka d'Abyssinie qui est le moins riche. Le café de Canzeno et celui d'Enconge renferment moins de 2 p. 100 de caféine et proviennent de plants sauvages de l'Afrique portugaise. Le pourcentage le plus élevé dans les cafés cultivés varie de 1,65 à 1,68 p. 100 ; quelques échantillons renferment moins de 1 p. 100. La diminution de la caféine dans le café torréfié par rapport au café vert provient du départ de l'huile volatile et de l'eau, La perte est de 1,5 à 8,53 p. 100 de l'alcaloïde total.

A. D.

Pastilles de formol. — M. FERRUCCIO BIMBI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1909, p. 896). — Ces pastilles renfermaient environ 50 p. 100 d'amidon de maïs. L'incinération, très difficile à obtenir, donnait un résidu de 0,396 p. 100. Le dosage du formol, effectué par le procédé de Blank et Finkenbeiner, a donné 49,74 p. 100.

A. D.

Nouveau mode de recherche des spermatozoïdes. — M. ANGELO DE DOMINICIS (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1909, p. 1121). — L'auteur propose de rechercher les spermatozoïdes sur les tissus d'après le procédé suivant : on place sur la lame porte-objet d'un microscope une goutte d'une solution de 1 centigr. d'éosine dans 6 cc. d'ammoniaque ; on plonge un seul filament du tissu dans ce liquide ; on passe à plusieurs reprises la lame de verre au-dessus d'une flamme, et l'on effiloche le filament à l'aide de deux aiguilles ; on recouvre le filament avec une lamelle de verre ; on passe de nouveau la lame au-dessus de la flamme, jusqu'à ce que le liquide soit évaporé à moitié environ ; on remplit l'espace vide avec de l'ammoniaque pure. Les têtes des spermatozoïdes apparaissent très fortement colorées ; dans quelques cas, les queues se colorent également.

Ces préparations peuvent être conservées en recouvrant les bords de la lamelle avec du silicate de potasse.

On peut remplacer l'éosine par l'érythrosine.

Hydrates de carbone solubles des pois chiches. — M. N. CASTORO (*Gazzetta chimica italiana*, 1909, p. 608). — L'alcool à 99° permet d'isoler la lécithine et le saccharose; avec l'alcool à 90°, on peut extraire du glucose et du fructose; enfin l'alcool à 70° donne un polysaccharide dénommé provisoirement *γ* gallatane. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Substances autorisées pour la coloration des produits alimentaires. — L'Académie de médecine ayant été consultée par le gouvernement sur la question de savoir quelles sont les substances dont l'emploi peut être autorisé pour la coloration des produits alimentaires, une Commission, composée de MM. Armand Gattier, Pouchet, Thoinot, Mosny et Behal, a été chargée de préparer un rapport destiné à renseigner le gouvernement. Nous croyons devoir indiquer les conclusions du rapport de M. Behal, qui ont été adoptées par l'Académie.

L'addition de toute matière colorante dérivée de la houille est interdite dans les produits alimentaires et les boissons d'un usage journalier (pain, viande, lait, huiles, beurre, vin, cidre, poiré, bière, etc.).

Il n'y a aucun inconvénient à tolérer l'emploi du caramel, de l'orseille, de la cochenille et de la décoction de chicorée pour colorer les eaux-de-vie d'industrie, les vinaigres, les cidres et les poires.

Un certain nombre de matières colorantes dérivées de la houille peuvent être tolérées dans la pâtisserie, la confiserie et certains liqueurs qui ne sont pas consommées journellement et qu'on n'ingère qu'en petites quantités. Ces matières colorantes devront être commercialement pures; elles devront être vendues par les fabricants sous cachet, et l'étiquette devra mentionner le nom chimique à côté de la dénomination commerciale. Ces substances constituant généralement des sels qui peuvent avoir pour base la soude, la potasse ou l'ammoniaque, c'est le sel de soude qui doit être préféré.

Voici la liste des matières colorantes dérivées de la houille qui sont autorisées; le nom chimique suit la dénomination commerciale :

COLORANTS ROSES.

1. *Eosine* : tétrabromofluorescéine sodée ;
2. *Erythrosine* : tétraiodofluorescéine sodée ;
3. *Rose bengale* : tétraiododichlorofluorescéine sodée.

COLORANTS ROUGES.

4. *Bordeaux B* : α -naphtalène azo- β -naphtoldisulfonate de sodium (R) ;
5. *Ponceau cristallisé* : α -naphtalène azo- β -naphtoldisulfonate de sodium (G) ;

6. *Bordeaux S* : α -naphtalène-4-sulfonate de sodium azo- β -naphtholdisulfonate de sodium (R) ;

7. *Nouvelle cocine* : α -naphtalène-4-sulfonate de sodium azo- β -naphtholdisulfonate de sodium (G) ;

8. *Rouge solide* : α -naphtalène-4-sulfonate de sodium azo- β -naphtholsulfonate de sodium (S) ;

9. *Ponceau RR* : xylène azo- β -naphtholdisulfonate de sodium (R) ;

10. *Ecarlate R* : xylène azo- β -naphtholsulfonate de sodium (S) ;

11. *Fuchsine acide* : triparamidodiphénylcarbinoltrisulfonate de sodium.

COLORANT ORANGÉ.

12. *Orangé I* : benzène-4-sulfonate de sodium azo- α -naphthol.

COLORANTS JAUNE.

13. *Jaune naphthol S* : dinitro- α -naphtholsulfonate de sodium ;

14. *Chrysoïne* : résorcine azo-benzène-4-sulfonate de sodium ;

15. *Auramine O* : chlorhydrate de l'amidotétraméthylparadiamido-diphénylméthanol.

COLORANTS VERTS.

16. *Vert malachite* : sulfate de tétraméthyldiaminotriphénylcarbinol ;

17. *Vert acide J* : diéthylidibenzyl diparaaminotriphénylcarbinol-trisulfonate de sodium.

COLORANTS BLEUS.

18. *Bleu à l'eau GB* : triphényltriparaamidodiphényllylcarbinol-trisulfonate de sodium ;

19. *Bleu patenté* : tétraméthyl diparaamidométaoxytriphénylcarbinoldisulfonate de calcium.

COLORANTS VIOLETS.

20. *Violet de Paris* : mélange de chlorhydrines du pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol et de l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol.

21. *Violet acide GB* : diméthylaminodiéthylidibenzylaminotriphénylcarbinoldisulfonate de sodium.

Les colorants noirs (indulines et nigrosines sulfonées) ne sont pas autorisés parce qu'ils ne constituent pas des corps définis.

Dans la pâtisserie, la coloration des produits de consommation pourra être autorisée à l'aide des substances ci-dessus énumérées. Quant aux pâtes, elles ne pourront, en aucun cas, être colorées.

Les colorants jaunes sont interdits lorsqu'on les destine à simuler des œufs.

Les sirops et les confitures ne pourront être colorés avec les matières dérivées de la houille.

La coloration des coquilles d'œufs sera tolérée par les matières colorantes ci-dessus indiquées.

Les produits de charcuterie ne pourront être colorés par les substances dérivées de la houille.

L'outremer pourra continuer à être employé pour l'azurage du sucre, et le caramel pour son blondissage.

Il en est de même pour la coloration légère des pâtisseries sèches et fraîches, des biscuits, fours et gaufrettes, qui pourront être colorées par l'orseille, la cochenille ou le carmin.

Pour la coloration extérieure des fromages, on peut tolérer l'emploi des couleurs de la houille ci-dessus mentionnées, ainsi que celui de l'orseille, de la cochenille, du carmin et du rocou.

Emploi de l'acide sulfureux et des bisulfites pour la conservation des fruits secs et frais (*Annales des falsifications* de juillet 1909).

— Le Conseil supérieur d'hygiène publique de France ayant été consulté sur la question de savoir si les fruits expédiés des Etats-Unis et conservés par l'acide sulfureux pouvaient présenter quelque danger pour la santé publique, M. Bordas a rédigé un rapport qui a été adopté par ledit Conseil dans sa séance du 29 mars 1909 et que nous analysons ci-dessous.

L'Amérique du Nord expédie en France et dans d'autres pays des fruits secs qui servent à la pâtisserie et à la confiserie. De la Californie et du Canada viennent des pommes, des poires, des abricots coupés en tranches et séchés rapidement sur des claies qui sont ensuite exposées aux vapeurs d'acide sulfureux. L'emballage se fait dans des caisses en bois, et les fruits ainsi traités peuvent se conserver sans altération pendant de longs mois. Ces fruits sont d'un prix inférieur à celui des fruits récoltés en France et surtout de ceux conservés au sucre ou au naturel.

De là de vives réclamations émanant des producteurs français, qui désiraient que les pouvoirs publics prohibent, au nom de l'hygiène, l'importation de ces fruits secs.

En Allemagne, cette même question s'est posée; les avis donnés par les sociétés compétentes ont été contradictoires, et alors le gouvernement allemand a décidé qu'on pouvait tolérer l'addition d'acide sulfureux aux fruits jusqu'à la dose de 125 milligr. pour 100 gr. de fruits secs.

En Suisse, en Italie, en Belgique, en Russie et en France, on autorise l'emploi de l'acide sulfureux dans la vinification. En France, pour les vins de Sauterne, on tolère une dose de 350 milligr. d'acide sulfureux par litre. On autorise aussi l'emploi de l'acide sulfureux pour la conservation des mûts, à condition que le vin provenant de ces mûts ne contienne pas plus de 350 milligr. d'acide sulfureux total.

On permet encore l'addition de l'acide sulfureux au cidre, au poiré, à la bière, aux doses de 50 à 100 milligr. par litre. On n'interdit pas le blanchiment des champignons par l'acide sulfureux; par contre l'emploi de l'acide sulfureux n'est autorisé dans la boucherie que pour les viandes à conserver en temps de guerre.

Des expériences faites en Russie par M. Raskowitch, il résulte que l'eau de lavage de 100 gr. de fruits secs d'origine californienne n'entraîne que 6 milligr. 7 d'acide sulfureux, et que ces fruits, soumis à l'ébullition, perdent encore une partie de cet acide.

En présence de cette situation, convenait-il de tolérer l'emploi de l'acide sulfureux pour la conservation des fruits? Le Conseil supérieur d'hygiène a pensé qu'il devait éviter de prêter l'oreille aux conseils de certains industriels, qui ne seraient pas fâchés de voir repousser les

fruits californiens à titre de représailles dans le but d'obtenir des adoucissements dans les taxes douanières qui frappent certains produits français aux Etats-Unis, et il s'est prononcé pour l'affirmative. La solution qu'il a adoptée est d'autant plus rationnelle que les fruits secs conservés à l'acide sulfureux ne sont pas consommés en nature et subissent toujours, avant d'être mangés, une cuisson qui leur fait perdre la majeure partie de l'acide sulfureux dont ils étaient imprégnés.

Les opérations licites en viticulture. — Le décret du 3 septembre 1907 (1) a, dans son article 3, indiqué les opérations considérées comme licites en viticulture. Une circulaire du 26 janvier 1910, adressée par le ministre de l'Agriculture aux directeurs des laboratoires agréés, fait remarquer que cette énumération n'est pas limitative; en ce qui concerne les pratiques non mentionnées, ce sont les tribunaux qui décideront si elles doivent être considérées comme frauduleuses; toutefois, la circulaire fait observer que, en dehors de l'addition à la cuve de phosphate d'ammoniaque pur ou de phosphate de chaux pur et de l'addition de 0gr.50 au maximum par litre d'acide citrique pur au vin fait, en vue d'empêcher certaines altérations, aucune autre pratique œnologique ne peut être ajoutée à l'énumération de l'article 3 du décret de 1907. C'est ainsi qu'on doit considérer comme frauduleux les procédés tendant à désacidifier ou à dépiquer les vins et les moûts (marbre, chaux, tartrate neutre de potasse, etc.) ou à les désulfiter (permanganate de potasse, bioxyde de sodium, formol, urotropine, etc.); il en est de même de l'addition de l'acide tartrique au vin; cette addition est permise à la cuve lorsque le moût est trop sucré, en vue de permettre le développement normal des levures, mais elle n'a plus sa raison d'être dans le vin fait.

Emploi du lacto-densimètre pour le contrôle du lait. — Une circulaire du ministre de l'Agriculture du 4 février 1910 appelle l'attention des agents du service de la répression des fraudes sur la valeur des indications que peut leur donner l'emploi du lacto-densimètre pour le contrôle de la qualité du lait.

Etant donné que la densité d'un lait donné diminue lorsque ce lait est écrémé; étant donné, d'autre part, que la densité de ce lait augmente lorsqu'il est mouillé, on peut se trouver en présence d'un lait qui, bien que mouillé et écrémé, aura une densité normale au lacto-densimètre.

Les indications de cet instrument n'ont de valeur que dans les cas où il y a écrémage seul, ou mouillage seul.

Il devient donc nécessaire d'attacher une grande importance à la quantité de crème, et il ne faut pas hésiter à prélever des échantillons lorsqu'on se trouve en présence d'un lait qui paraît écrémé, ce dont on peut se rendre facilement compte par la teinte et par le goût.

D'autre part, il ne faut pas perdre de vue que la graduation du lacto-densimètre est établie pour une température voisine de 15 degrés, et que ces indications n'ont qu'une valeur relative si la température du lait est supérieure ou inférieure à 15 degrés.

(1) Voir ce décret dans les *Annales de chimie analytique*, 1907, p. 417.

Lait additionné de bicarbonate de soude. — Il n'existe pas encore de règlement d'administration publique concernant l'addition au lait du bicarbonate de soude ou de toute autre substance alcaline ; une circulaire du ministre de l'Agriculture du 24 janvier 1910 informe les directeurs des laboratoires agréés que cette pratique n'en doit pas moins être considérée comme une falsification. Sous le régime de la loi du 27 mars 1854, le Comité consultatif d'hygiène publique de France avait considéré comme une fraude l'addition du bicarbonate de soude ; or, de ce que la loi de 1854 a été abrogée par la loi du 1^{er} août 1905, il n'y a pas lieu de supposer que l'avis du Conseil supérieur d'hygiène de France se soit modifiée sur ce point. En conséquence, les laboratoires agréés qui constateraient la présence du bicarbonate de soude dans les échantillons de lait qui leur sont soumis doivent indiquer sur leurs rapports que ce fait constitue une falsification.

Arrêté agréant le Laboratoire municipal du Mans pour l'analyse des denrées alimentaires. — Par arrêté du 30 avril 1910, le laboratoire municipal du Mans est agréé pour l'analyse des échantillons de denrées alimentaires et de produits agricoles prélevés par application de la loi concernant la répression des fraudes. Le ressort de ce laboratoire comprend le département de la Sarthe.

Le même arrêté modifie le ressort du laboratoire agronomique de Chartres, qui comprend désormais les départements d'Eure-et-Loir et de l'Orne.

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).

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.

LICENCIÉ en sciences, 26 ans, désire place dans l'industrie ; pourrait s'associer ou reprendre dans la suite. Adresser les offres à M. C. Bouveret, 8 bis, rue Buffon, Dijon.

A VENDRE balance de précision de Becker'sons, en état de neuf, sensible au cinquième de milligr.; force de 200 gr. Adresser les demandes à M. Delatour, chimiste, Neufchâtel (Pas-de-Calais).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle méthode de dosage de l'acide tartrique dans les vins,

Par M. A. KLING,

docteur ès sciences,
chimiste-expert près le Tribunal de la Seine.

Le dosage de l'acide tartrique est, comme on le sait, l'un des plus délicats et des plus difficiles à effectuer avec précision par les procédés qui consistent à le précipiter à l'état de crème de tartre. Cela résulte de ce qu'un assez grand nombre de facteurs interviennent pour gêner la précipitation du bitartrate de potasse ou pour augmenter sa solubilité. Aussi diverses techniques ont-elles été indiquées en vue de corriger dans une certaine mesure les erreurs systématiques de la méthode Berthelot et de Fleurieu et, en particulier, la modification de M. Magnier de la Source a-t-elle donné au procédé de dosage de l'acide tartrique à l'état de crème de tartre le *maximum d'exactitude* que ce procédé était susceptible d'atteindre.

Il n'en subsiste pas moins que la méthode officielle adoptée en France, dérivée de la méthode Berthelot et de Fleurieu modifiée par M. Magnier de la Source, fournit à un même opérateur, pour deux analyses successives portant sur un même vin, des nombres présentant entre eux des différences de 0gr.2 à 0gr.3 d'acide tartrique et que celles-ci s'élèvent parfois à 0gr.5 ou 0gr.6 lorsqu'on compare entre eux les nombres obtenus par deux opérateurs travaillant indépendamment l'un de l'autre. Ces différences sont très appréciables, si l'on considère que la quantité totale d'acide tartrique à évaluer est en général comprise entre 3 et 4 gr.

Ce manque de précision des anciennes méthodes m'a engagé à en chercher une autre basée sur un principe différent.

J'ai choisi comme forme de précipitation de l'acide tartrique le *racémate de chaux*. L'acide *tartrique droit*, le seul qu'on rencontre dans les produits naturels, se combine molécule à molécule à l'acide *tartrique gauche* pour donner l'acide racémique, dont le sel de chaux a une insolubilité dans l'eau froide de l'ordre de celle de l'oxalate de chaux. Ce racémate calcique se dissout aisément dans les solutions d'acides minéraux, mais, comme il est insoluble dans l'acide acétique étendu, l'addition d'un excès d'acétate

Juin 1910.

de soude à ses solutions dans les acides le reprécipite intégralement de celles-ci. Enfin, en solution dans SO^2H^2 étendu et bouillant, il réduit le permanganate de potasse proportionnellement à la quantité totale d'acide tartrique qu'il renferme, c'est-à-dire au double de la quantité d'acide tartrique droit ayant servi à l'obtenir.

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE DOSAGE.

I. — SOLUTIONS NÉCESSAIRES.

A. *Solution de tartrate gauche alcalin (1)*. — Cette solution est obtenue en dissolvant environ 20 gr. de bitartrate d'ammoniaque gauche dans l'eau ammoniacale (afin d'obtenir le tartrate neutre, qui est plus soluble que le tartrate acide), puis en acidulant avec l'acide acétique et en étendant enfin à un litre avec de l'eau. Pour éviter l'envahissement de cette solution par les moisissures, il est bon de l'additionner de 4 à 5 cc. de formol commercial par litre. 25 cc. de cette solution correspondent approximativement à 25 cc. d'une solution à 16 gr. d'acide tartrique droit par litre.

Il est indispensable, lorsqu'on a préparé ce réactif au tartrate gauche, de s'assurer qu'il ne renferme pas de trace de sel droit. A cet effet, on l'additionne d'une petite quantité d'acétate de chaux pur (solution B). S'il se forme un précipité, on l'examine au microscope. Si le précipité est formé par de fines aiguilles, on en conclut qu'il est constitué par du racémate et, par conséquent, que le réactif contenait du tartrate droit comme impureté. Dans ce cas, on filtre le réactif au bout de quelques heures, et on l'additionne à nouveau de quelques cc. de la solution d'acétate de chaux ; on recommence la même série des opérations ci-dessus indiquées jusqu'au moment où le précipité qui peut se former n'est plus constitué que par des cristaux durs, brillants, trapus, de tartrate gauche de chaux, qu'un examen microscopique ne permet pas de confondre avec le racémate de chaux.

B. *Solution acétique d'acétate de chaux*. — On prépare cette solution en dissolvant, dans 120 cc. d'acide acétique cristallisable étendu d'eau, 16 gr. environ de carbonate de chaux chimiquement pur (totalement exempt d'alumine et ne laissant par con-

(1) L'acide tartrique et les tartrates gauches constituaient jusqu'ici des sels fort chers parce que, n'ayant pas d'usages, ils n'étaient pas demandés. Sur mon invitation, et d'après mes indications, les établissements Poulenc se sont mis à en produire et le mettent en vente à raison de 0fr.15 à 0fr.20 le gramme. Comme un dosage d'acide tartrique dans un vin exige au maximum 0gr.5 d'acide tartrique gauche, on voit que la dépense en réactif ne dépasse pas 0 fr. 10 par analyse.

séquent pas de résidu gélatineux dans l'attaque par l'acide acétique).

C. *Une solution d'acide chlorhydrique*, renfermant approximativement 40 gr. par litre d'HCl pur à 22° B.

D. *Une solution d'acétate de soude et de chaux*, obtenue en dissolvant, d'une part, 5 gr. de carbonate de chaux chimiquement pur dans 20 gr. d'acide acétique étendu d'eau, et, d'autre part, 100 gr. d'acétate de soude pur dans 500 gr. d'eau, mélangeant les deux solutions, amenant à un litre et filtrant.

E. *Une solution de permanganate de potasse* à 16 gr. par litre environ. Cette solution est titrée par rapport à une solution d'acide tartrique *de titre parfaitement connu* et voisin de 5p.100. Afin d'effectuer le titrage de la solution de permanganate, on prend dans une capsule de porcelaine 25 cc. de solution tartrique, qu'on additionne de 50 cc. d'eau et de 10 cc. de SO^2H^2 à 50p.100; on porte à l'ébullition, et, dans la liqueur bouillante, on fait tomber goutte à goutte le permanganate de potasse, en agitant et continuant à faire bouillir le mélange pendant toute la durée du dosage, comme s'il s'agissait d'un dosage d'acide oxalique. On évalue le volume de la solution de permanganate en poids d'acide tartrique auquel il correspond.

II. — TECHNIQUE DU DOSAGE.

On prélève 25 cc. de la solution tartrique à analyser (dont le titre doit être inférieur à 10 p. 1000); on l'étend à 200 cc. environ avec de l'eau distillée, puis on l'additionne successivement de 25 cc. du réactif tartrique gauche A et de 20 cc. de la solution d'acétate de chaux B; on mélange avec un agitateur, et l'on abandonne au repos durant 1/2 heure environ, après quoi on filtre sur un filtre sans plis, et, par addition au liquide filtré de quelques gouttes de A et de B, on s'assure que la précipitation a été complète. Le précipité est lavé à l'eau froide sur filtre; à l'aide d'un fil de platine, on perce le filtre qui le contient, et, à l'aide d'un jet de pissette, on l'entraîne dans un vase à précipité pouvant supporter le feu; on prend 20 cc. de la solution chlorhydrique C, avec laquelle on lave le filtre de façon à dissoudre les dernières traces du racémate de chaux qu'il peut encore retenir; le précipité primitivement entraîné par l'eau se dissout également au contact de l'acide; on étend la solution à 150 cc.; on l'additionne de 40 à 50 cc. de solution d'acétate de soude D, et l'on porte à l'ébullition. Dans ces conditions, on reprécipite la *totalité* du racémate de chaux, débarrassé d'une petite quantité de

tartrate gauche de chaux qu'il avait entraîné lors de la première précipitation ; après refroidissement de la liqueur, on la filtre ; on additionne le liquide filtré de quelques gouttes de solution D, et l'on attend pendant quelque temps pour s'assurer que tout le racémate de chaux a été précipité ; on lave à l'eau froide le précipité sur filtre, et, finalement, on le redissout, sur le filtre même, à l'aide d'un jet de pissette contenant une solution bouillante de SO^{H}_2 à 10 p. 100 ; lorsqu'il ne reste plus rien sur le filtre, on rince celui-ci avec quelques gouttes d'eau froide, qu'on joint à la solution du racémate de chaux ; celle-ci est additionnée de 10 cc. de SO^{H}_2 à 50 p. 100 et titrée au permanganate de potasse comme il a été dit plus haut.

Soit π le poids d'acide tartrique correspondant à 1 cc. de la solution de permanganate de potasse. S'il a fallu n cc. de celle-ci pour oxyder le racémate fourni par 25 cc. de la solution dans laquelle on dose l'acide tartrique, cela signifie que cette solution contient une quantité d'acide tartrique droit correspondant à $\frac{n}{2}$ cc. de permanganate de potasse (l'acide racémique contenant 1 molécule d'acide droit et 1 molécule d'acide gauche). Ce poids d'acide droit est donc $\frac{n \times \pi}{2}$ pour les 25 cc. de prise d'essai et $\frac{n \times \pi \times 1000}{2 \times 25}$ ou $20 n\pi$ pour un litre (1).

Un dosage effectué par cette méthode peut aisément être terminé en une demi-journée, alors que la méthode officielle demande 48 heures au minimum.

RÉSULTATS OBTENUS.

I. — Solution d'acide tartrique pur ou de tartrates alcalins purs.

	Trouvé	Employé
Acide tartrique.	3,68	3,61
Id.	1,90	1,92
Tartrate de soude	3,30	3,33

Influence des matières étrangères. — Les divers produits qu'on rencontre dans les vins : phosphates alcalins, sulfate acide de potassium, sels de chaux, alcool, acide acétique, glucose, glycé-

(1) Dans le cas où l'on exprimerait les résultats en crème de tartre, il suffirait de calculer quel est le poids π' de crème de tartre correspondant au poids π d'acide tartrique et de substituer π' à π dans la formule ci-dessus.

rine, tannin, acide succinique, matières colorantes, sont sans action sur la formation intégrale du racémate pur. L'acide malique est également sans action, même s'il existe à des doses élevées (20 gr. par litre). Les sels de fer et d'alumine, aux doses auxquelles on les trouve dans les vins (0gr.04 à 0gr.05 p. 1000), sont également sans action, mais des proportions plus élevées de ces sels gênent fortement la précipitation, par suite de la formation de combinaisons complexes tartro-aluminiques ou ferriques qui, du reste, échappent également, comme cela était à prévoir et ainsi que je l'ai vérifié, dans le dosage de l'acide tartrique par précipitation à l'état de crème de tartre. Les éthers tartriques et les éthylytartrates ne sont pas précipités davantage à froid par notre méthode que par la méthode officielle.

II. — *Vin synthétique préparé au laboratoire.*

	SO ⁴ H	Acide tartrique		
		Méthode au racémate	Méthode officielle	Introduit
Vin non plâtré. . . }	1,00	2,01	—	2,025
	1,00	2,04		2,025
Même vin plâtré . .	2,20	2,05	1,80	2,025

III. — *Vins naturels.*

J'ai commencé par m'assurer que, dans un vin naturel, ma méthode permettait de retrouver la totalité d'une dose d'acide tartrique surajoutée :

	Acide tartrique trouvé
(1) Prise d'essai d'un vin	0gr. 0410
(2) Même prise d'essai + 0gr.0184 d'acide tartrique surajouté . . .	0gr. 0600
Différence	0gr. 0190

L'ensemble de tous ces résultats m'ayant démontré que la méthode au racémate était applicable aux vins, je l'ai comparée à la méthode officielle, en opérant sur un certain nombre d'échantillons, et j'ai obtenu les résultats suivants (exprimés en acide tartrique par litre) :

Vins rouges			Vins blancs		
	Méthode au racémate	Méthode officielle		Méthode au racémate	Méthode officielle
1.	2,57	2,26	16.	1,80	1,83
2.	2,84	2,52	17.	1,64	1,62
3.	2,14	2,04	18.	2,31	2,22
4.	1,93	1,90	19.	3,42	3,12
5.	2,86	2,37	20.	2,33	2,30
6.	3,61	3,50	21.	2,50	2,00
7.	3,87	3,77	22.	2,30	1,80
8.	2,98	2,68	23.	2,85	2,64
9.	2,35	2,04	24.	2,44	2,40
10.	2,37	2,20			
11.	2,80	2,80			
12.	3,21	3,12			
13.	2,64	2,56			
14.	3,12	2,88			
15.	3,77	3,68			

On voit que les chiffres trouvés par notre méthode sont en général plus élevés que ceux fournis par la méthode officielle, qui, pour les raisons indiquées au début de cet article, donne toujours des résultats entachés d'erreurs par défaut. C'est surtout avec les vins plâtrés que cette différence s'accuse, et c'est à propos de ces vins que se manifeste surtout la supériorité de ma méthode comparée à celles actuellement en usage.

SO ₄ H ₂	Vins plâtrés	
	Acide tartrique par litre	
	Méthode au racémate	Méthode officielle
1,50	2,42	1,84
1,75	2,38	1,81

Afin de donner une idée du degré de précision qu'on peut atteindre avec ma méthode, j'indique ci-dessous les résultats que j'ai obtenus en effectuant successivement le dosage de l'acide tartrique sur des mêmes vins à quelques jours d'intervalle :

Vins rouges			Vins blancs		
1.	3,21	3,25	5.	2,50	2,53
2.	2,64	2,67	6.	2,30	2,30
3.	3,12	3,10	7.	2,85	2,80
4.	3,77	3,70	8.	2,44	2,40

Conclusion. — La méthode nouvelle que je propose pour le dosage de l'acide tartrique a donc le triple avantage d'être simple, d'être rapide et de fournir des résultats très précis, aussi bien pour les solutions pures de tartrates que pour les vins. J'ai l'intention d'en étendre l'application aux cidres, aux vinaigres et autres produits alimentaires, ainsi qu'aux tartres et aux lies.

Sur les matières azotées des superphosphates d'os,

par M. GASTON CHARDET.

Les matières azotées des superphosphates d'os proviennent de l'hydratation des substances albuminoïdes; parmi celles-ci, on peut distinguer le groupement colloïde formé par la gélatine et l'osséine, qui constituent la majeure partie des produits azotés mis en œuvre, et le groupement des albuminoïdes vrais, constitué par la fibrine, l'élastine, la kératine; ce groupe provient des débris de viande et des tendons qui restent toujours attachés à l'os; il ne constitue qu'une faible partie des matières azotées premières.

Lors de l'attaque par SO_4H^2 , toutes ces matières s'hydratent selon la règle générale des albuminoïdes et donnent les produits habituels de cette hydratation :

- 1^o Azote humique;
- 2^o Azote des acides amidés (glycocolle, leucine, alanine);
- 3^o Azote des bases hexoniques (arginine, lysine, histidine);
- 4^o Azote ammoniacal;
- 5^o Azote des albuminoïdes inattaqués.

Il existe, pour séparer ces différents groupements, des méthodes scientifiques permettant l'isolement non seulement des groupes, mais encore de chaque corps produit par la réaction.

Ces méthodes étant d'une manipulation très délicate dans un laboratoire industriel, nous en avons cherché une plus simple et permettant la séparation rapide de tous ces corps. Cette méthode est applicable à tous les engrais azotés d'origine protéique (avec des modifications que nous publierons prochainement) dont les matériaux ont subi un traitement pour rendre leur azote plus assimilable et dont un dosage d'azote total ne rend pas suffisamment compte.

En effet, dans l'engrais azoté protéique, les albuminoïdes non transformés sont, au point de vue fertilisant, moins actifs que les autres groupements, lesquels comprennent l'azote humique, qui se trouve sous une forme analogue à celle du terreau végétal, et l'azote des bases hexoniques, dont la présence dans les grains en germination et dans différents végétaux, ainsi que leur facile transformation en urée et par suite en sels ammoniacaux, indique suffisamment l'importance.

Il est donc intéressant, pour apprécier les engrais d'une façon plus certaine, d'en faire une analyse plus détaillée. Voici comment nous opérons :

Dosage de l'ammoniaque. — L'ammoniaque existe dans le super

phosphate en très faibles quantités ; aussi doit-on opérer sur de fortes proportions de matière.

On en prend 20 gr., qu'on désagrège avec de l'eau ; on fait passer le tout dans le ballon de l'appareil Kjeldahl ; on ajoute 10 gr. de magnésie calcinée et quelques grains de pierre ponce ; on continue selon la technique habituelle des dosages d'azote, et l'on calcule les résultats en ammoniacque et en azote.

Extraction des groupes 1, 2, 3. — On pèse 50 gr. de superphosphate, qu'on introduit dans une fiole conique avec 150 cc. d'alcool à 90° et 15 cc. d'ammoniacque à 22° Baumé ; on chauffe pendant 1/2 heure au bain-marie ; on filtre dans une fiole jaugée d'un 1/2 litre ; on lave avec 250 cc. d'alcool contenant 5 cc. d'ammoniacque. L'addition d'ammoniacque a pour but de saturer l'acide sulfurique et l'acide phosphorique libre, qui forment des sels ammoniacaux insolubles dans l'alcool ; d'autre part, les acides amidés et les produits humiques sont très solubles dans l'ammoniacque.

On complète le volume à 1/2 litre avec de l'alcool ; on obtient ainsi un liquide coloré en brun clair par les produits humiques ; on en prélève 100 cc., et l'on en fait l'extrait sec au bain-marie ; on porte pendant quelques instants à l'étuve, et l'on pèse : on a ainsi le poids p. 100 des groupes 1, 2, 3.

On prélève 12 gr. de cet extrait, et l'on y dose l'azote par la méthode Kjeldahl ; on a ainsi l'azote des groupes 1, 2, 3.

Dosage de l'azote humique. — On prélève 200 cc. de la solution alcoolique, qu'on porte à l'ébullition au bain-marie pour chasser l'ammoniacque ; on ajoute de l'eau de baryte jusqu'à fin de précipitation ; on fait bouillir de nouveau pour s'assurer du départ complet de l'ammoniacque ; on obtient ainsi un précipité marron clair floconneux, qui contient tout l'azote humique ; on filtre ; on lave le précipité à l'eau distillée ; on sèche à l'étuve, et l'on enlève le filtre, qu'on traite par la méthode de Kjeldahl pour y doser l'azote humique.

Dosage de l'azote des bases hexoniques. — Le liquide provenant du traitement barytique est rendu chlorhydrique, puis précipité par l'acide phosphotungstique, qui précipite les bases hexoniques (lysine, aginine, histidine) ; on filtre, et, sur le précipité ainsi obtenu, on dose l'azote par la méthode Kjeldahl ; on a ainsi l'azote des bases hexoniques.

Dosage de l'azote des acides amidés. — Le liquide provenant du traitement à l'acide phosphotungstique est réduit au volume de 10 cc. environ par évaporation au bain-marie ; on le fait passer dans la fiole de Kjeldahl ; on ajoute 30 cc. de SO_4H^2 à 66° Baumé,

et l'on continue l'évaporation ; lorsqu'il se dégage des fumées blanches, on ajoute 2 à 3 gouttes de mercure ; on continue à chauffer jusqu'à décoloration du liquide ; on opère ensuite d'après la méthode Kjeldahl ; on a ainsi l'azote des acides amidés (glycolle, leucine, alanine et tyrosine).

Le chiffre d'azote doit correspondre à la différence entre l'azote extractif et l'azote des groupes 1 et 2.

La somme des dosages de l'azote humique, de l'azote hexonique et de l'azote mono-amidé doit correspondre au dosage de l'azote fait sur l'extrait sec du liquide extractif.

Dosage de l'azote des albuminoïdes inattaqués. — Le résidu de l'extraction à l'alcool ammoniacal ne contient plus que du superphosphate et un peu d'albuminoïdes inattaqués.

On porte à l'étuve la matière ainsi obtenue, qui est pulvérulente et plus blanche que le superphosphate initial ; si l'extraction a été complète, on ne doit plus percevoir l'odeur caractéristique des superphosphates d'os ; on pèse ; supposons qu'on trouve 94 gr. ; on en prélève 5 gr., qu'on met en suspension dans l'eau avec 5 gr. de magnésie, et l'on fait bouillir pendant 1/2 heure pour chasser l'ammoniaque et décomposer les sels ammoniacaux ; on évapore à siccité, et l'on porte à l'étuve ; on pèse de nouveau la matière sèche ; supposons qu'on trouve 9 gr.

Les 5 gr. prélevés représentent 4 gr.70 du super pur ; par conséquent les 9 gr. représentent 4 gr.70 ; on en prend 4 gr.50 représentant 2 gr.35 de super d'os ; on les traite par la méthode Kjeldahl pour doser l'azote ; on a ainsi l'azote des albuminoïdes non dissous ; la teneur doit correspondre à la différence entre le chiffre de l'azote total et la somme de l'azote de l'extrait + l'azote ammoniacal.

On dose enfin l'azote total sur une prise de 2 gr. de super d'os ; la somme des dosages des différents groupes doit correspondre au chiffre de l'azote total.

On peut mettre en évidence de la façon suivante la présence des albuminoïdes vrais inattaqués : on prend 50 gr. de superphosphate provenant de l'extraction à l'alcool ammoniacal ; on les porte à l'ébullition pendant un quart d'heure avec une lessive de soude à 10 p.100 ; on étend d'eau ; on filtre ; le résidu est traité par HCl étendu de son volume d'eau et *froid* ; le phosphate se dissout ; il reste, dans la capsule d'attaque, un résidu formé par la silice et par une matière brune dont les parties les plus légères ressemblent à des flocons d'acide humique ; cette matière, qui est très riche en azote et qui répand en brûlant l'odeur de la corne

brulée, est formée par des albuminoïdes vrais, qui ont subi une carbonisation par SO_2H^2 lors de la fabrication du superphosphate, mais l'attaque s'est arrêtée là, les albuminoïdes résistant mieux à l'action de l'acide que les colloïdes, dont la structure est moins complexe.

Interprétation des résultats. — Prenons comme exemple le superphosphate figurant sous le n° 3 dans le tableau ci-après :

	Super-	Super-	Super-	Super-
	phosph.	phosph.	phosph.	phosph.
	I	II	III	IV
<i>Azote total</i>	2,40	4,61	0,91	0,78
<i>Azote ammoniacal</i>	0,08	0,06	0,05	0,03
soit ammoniac	0,09	0,07	0,06	0,03
soit sulfate d'ammoniac	0,34	0,27	0,22	0,11
<i>Azote humique</i>	0,11	0,08	0,05	0,04
<i>Azote hexonique</i>	0,31	0,23	0,14	0,11
<i>Azote mono-amidé</i>	4,12	0,85	0,47	0,38
soit azote de l'extrait	1,54	4,16	0,66	0,53
Extrait sec de l'alcool ammoniacal	13,359	9,913	5,812	5,070
<i>Azote albuminoïde</i>	0,48	0,39	0,19	0,18
soit albuminoïdes non transformés	3,00	2,43	1,18	1,12
soit matières azotées totales	16,699	12,613	7,212	6,300
soit matières azotées solubles	13,699	10,183	6,032	5,180

Nous avons, en premier lieu, azote total . . . 0,91 p.100
 Comme azote ammoniacal, nous avons . . . 0,0475 —

ce qui fait en ammoniacque 0,057 et en sulfate d'ammoniacque 0,22p.100.

Nous avons, comme extrait ammoniacal, 5,812, et, comme matière albuminoïde inattaquée, $0,19 \times 6,25 = 1,18$ de matière protéique, soit :

Sulfate d'ammoniacque 0,220 p.100
 Extractif 5,812 —
 ce qui fait, comme matières azotées solubles . . . 6,032 —
 Albuminoïdes solubles 1,181 —
 Matières azotées totales 7,212 —

Les matières azotées solubles correspondent à 0,71p.100 d'azote ; si l'on calcule avec le coefficient des matières protéiques 6,25, on obtient 5,437 p.100 de matière mise en œuvre ; on obtient, avec l'extrait + ammoniacque, 5,869, ce qui représente une hydratation de 8p.100.

On voit que l'azote amidé forme environ 55p.100 de l'azote total ; l'azote albuminoïde 20p.100 ; l'azote hexonique 15p.100 ; l'azote humique 5p.100 ; l'azote ammoniacal 5p.100.

Comme on le voit, le superphosphate d'os constitue surtout un engrais azoté de réserve, son azote n'étant pas assimilable directement par les plantes, sauf une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Il est vrai que l'azote humique et l'azote hexonique sont sous une forme voisine des sels ammoniacaux et doivent être les premiers absorbés par les plantes; les acides amidés s'hydratent ensuite, et, en dernier lieu, les albuminoïdes.

(Travail exécuté au laboratoire d'analyses et de recherches P. Petiot, à Paris).

Dosage de l'azote nitrique à l'état d'azote ammoniacal,

PAR M. C. FRAROT.

M. Salle, dans le numéro de mars 1910 des *Annales de chimie analytique*, et M. Pozzi-Escot, dans le numéro de décembre 1909 du même recueil, ont exposé chacun une méthode de dosage des nitrates par réduction, qui viennent grossir le nombre de celles déjà proposées.

Ces méthodes de dosage ont donné lieu à de nombreuses critiques, souvent injustifiées, et, malgré le mérite incontestable de quelques-unes, elles ne sont pas employées ou sont peu employées dans les laboratoires du continent. A notre avis et d'après les nombreux résultats que nous en avons obtenus, cette suspicion est illégitime, et nous serions heureux si l'exposé de quelques-uns de ces résultats pouvait en faire développer l'emploi dans les laboratoires qui ont fréquemment l'occasion de rechercher et de doser les nitrates.

La transformation de l'azote nitrique en azote ammoniacal est d'usage courant lorsqu'on désire doser cet azote en même temps que l'azote ammoniacal et l'azote organique contenus dans un composé. Cette transformation peut se faire soit par traitement par SO^2Cu , SO^2H^2 et la poudre de zinc, soit en formant, en présence de SO^2H^2 concentré, un composé nitré avec un corps de la série aromatique (phénol, acide salicylique), qu'on traite ensuite par la poudre de zinc. Telles sont la méthode Funning modifiée et la méthode Kjeldhal-Joldbaüer.

En l'absence d'azote organique, la distillation peut avoir lieu immédiatement après la réduction des nitrates. Nombreux sont les agents de réduction qui ont été proposés, mais le choix du réducteur est un facteur excessivement important pour l'obtention de résultats exacts.

Nous citerons, parmi ces réducteurs, le fer réduit agissant en

milieu acide (méthode Ulsch et méthode Ulsch modifiée par Street); le mélange de poudre de zinc et de fer réduit, agissant en milieu alcalin; la poudre de zinc seule: le couple zinc-cuivre, agissant en milieu acide; l'aluminium en rognures, en milieu alcalin (méthode Wanklyn et Chapmann, méthode Desvardie); l'hydrate ferreux en mélange avec la poudre de zinc, en milieu alcalin (méthode Salle), et enfin l'aluminium en rognures, avec addition d'un sel mercurique (méthode Pozzi-Escot).

Nous avons eu l'occasion, bien avant les publications de MM. Salle et Pozzi-Escot, d'étudier comparativement ces diverses méthodes; le réducteur qui nous avait donné les meilleurs résultats avait été l'aluminium, et, dans nos dosages d'azote nitrique, fréquents dans une fabrique d'engrais complexes comme la nôtre, c'est toujours ce réducteur que nous employons.

La méthode Ulsch au fer réduit, agissant en milieu acide, avec distillation de l'ammoniaque en présence de la magnésie, est insuffisante. Quelles que soient les variations de poids du réactif employé, de durée du contact, de durée de la distillation, etc., les résultats obtenus ont toujours été trop faibles.

Il en est de même lorsqu'on opère la réduction par le mélange des poudres de zinc et de fer réduit en milieu alcalin.

La poudre de zinc seule, en présence de la lessive de soude, ne nous a jamais donné de résultats satisfaisants. Les quantités d'ammoniaque formées sont insignifiantes, et cette méthode est tout au plus passable pour une recherche qualitative.

Méthode à l'aluminium. — L'emploi de l'aluminium comme agent de réduction permet d'obtenir d'excellents résultats, dont l'exactitude est aussi grande qu'avec la méthode de Schläsing au protochlorure de fer. Quoiqu'en dise M. Salle, il est inutile d'opérer en deux phases successives, réduction d'abord et distillation ensuite, et l'opération n'exige pas une attention plus considérable que celle qu'on prend en général pour un dosage d'ammoniaque par distillation dans l'appareil d'Aubin ou tout autre analogue. L'aluminium en petits fragments ne provoque pas de mousse gênante, si l'on opère dans un ballon d'un litre, et jamais nous n'avons eu d'entraînement de soude, comme nous nous en sommes fréquemment assuré par sa recherche dans le distillatum.

Nous employons cette méthode depuis longtemps déjà pour le dosage des nitrates commerciaux, que nous les rencontrons seuls ou en mélange soit avec des sels ammoniacaux soit avec des composés à azote organique. On peut sans inconvénient, à l'encontre du procédé de M. Pozzi-Escot, mettre ensemble dans le ballon de

distillation la soude et l'aluminium. Voici la marche que nous suivons :

Cas d'un nitrate commercial. — On pèse 8gr.5 de nitrate de soude ou 10gr.1 de nitrate de potasse, qu'on dissout dans l'eau distillée, dans un ballon jaugé de 1 litre; après dissolution, on complète le volume à 1.000cc. à 15°; on prélève 100cc. de la solution, qu'on place dans un ballon de 1 litre à fond rond, avec 6 à 7gr. de rognures d'aluminium au moins et 50cc. de lessive de soude à 36°; on adapte immédiatement le ballon à l'appareil distillatoire, à l'extrémité duquel le tube effilé plonge dans 10cc. de SO⁴H² N/1. On chauffe lentement; il se produit un abondant dégagement d'hydrogène; après dissolution de l'aluminium, on porte rapidement à l'ébullition, et l'on distille comme d'usage; on recueille environ 40 à 50cc.; on titre en retour (en présence du méthylorange ou de la teinture de cochenille) avec une solution alcaline N/10 (on prend la solution alcaline N/10 pour obtenir plus d'exactitude). Si le nitrate était chimiquement pur, les 10cc. de SO⁴H² N/1 auraient été exactement saturés. Le nombre de cc. saturés × 10 donne donc directement le pourcentage de nitrate pur contenu dans le nitrate essayé.

Voici quelques résultats obtenus :

Nitrate de soude pur	Trouvé	Azote calculé	Azote trouvé
N ^o 1 . . .	99,85 p. 100	16,47	16,445
N ^o 2 . . .	99,50 —	16,47	16,387
N ^o 3 . . .	99,70 —	16,47	16,420
N ^o 4 . . .	99,85 —	16,47	16,445
N ^o 5 (1) . . .	100,10 —	16,47	16,480

Nitrates commerciaux	Trouvé	Méthode Schlœsing
N ^o 1 . . .	94,7 p. 100	94,88 p. 100
N ^o 2 . . .	96,3 —	96,33 —
N ^o 3 . . .	97,0 —	96,85 —

Cas d'un nitrate mélangé à un sel ammoniacal. -- Dans ce cas, on fait une première distillation sans avoir ajouté d'aluminium, afin de doser le sel ammoniacal. Ce dosage terminé, on ajoute dans le ballon les rognures d'aluminium, et l'on distille à nouveau. Ce dernier titrage donne l'azote nitrique.

Des essais faits sur une solution contenant 1gr. de chlorure

(1) Dans cet échantillon, le virage avait eu lieu, et il a fallu 0cc.1 d'acide N/10 pour ramener à la teinte rose du méthylorange.

d'ammonium et 1 gr. de nitrate de soude ont donné les résultats suivants :

	Chlorure d'ammonium	Nitrate de soude
N ^o 1	1,00045	0,9945
N ^o 2	1,007	0,9945
N ^o 3	0,99310	1,0030

Cas d'un nitrate mélangé à un sel ammoniacal et à un composé à azote organique. — On dose, d'une part, l'azote total (méthode Kjeldhal-Joldbauer) et, d'autre part, l'azote ammoniacal et l'azote nitrique par la méthode ci-dessus indiquée.

Il est à noter que, dans ce troisième cas, les dosages de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique se trouvent entachés d'une légère erreur due au dégagement d'une petite quantité d'ammoniaque résultant de la décomposition par l'ébullition en solution alcaline de certains composés azotés.

Méthode Salle. — L'hydrate ferreux bouilli en solution alcaline se transforme partiellement en oxyde magnétique en dégageant de l'hydrogène. C'est là une réaction classique, de laquelle on peut rapprocher celle de la limaille de fer agissant sur l'hydrate ferrique.

Cependant une telle réaction seule ne donnerait aucun résultat. Nous n'avons dans aucun essai pu obtenir de dégagement d'ammoniaque, tout au moins en quantité sensible, même en faisant varier les quantités de sulfate ferreux et de soude employées

Il n'en est plus de même en opérant avec le mélange de poudre de zinc et d'hydrate ferreux dont se sert M. Salle, et les résultats qu'on obtient sont excellents. Il semble curieux que deux mauvais réducteurs comme le zinc et l'hydrate ferreux combinent leur action et se complètent.

En suivant la technique indiquée par M. Salle, voici quelques résultats obtenus :

1^o Nitrate de soude pur :

	Trouvé	Azote calculé	Azote trouvé
Essai n ^o 1.	99,45 p.100	16,47	16,379
— n ^o 2.	100,30 —	16,47	16,509

2^o Mélange de 1 gr. de chlorure d'ammonium pur et 1 gr. de nitrate de soude pur :

	Chlorure d'ammonium	Nitrate de soude
Essai n° 1 . . .	1,007	1,003
— n° 2 . . .	1,007	0,99
— n° 3 . . .	1,007	0,99

Méthode Pozzi-Escot. — Les résultats obtenus avec l'aluminium seul permettaient de prévoir les bons résultats obtenus avec cette dernière méthode. Toutefois, dans tous nos essais, nous avons constaté que l'addition d'hypophosphite est absolument nécessaire.

Conclusions. — Il résulte de cette étude que le dosage des nitrates peut se faire avec une grande exactitude par réduction. L'aluminium est un excellent réducteur, et les résultats qu'on obtient ne laissent rien à désirer. La méthode Pozzi-Escot nous semble être une complication inutile du procédé primitif. Enfin, la méthode Salle donne également de forts bons résultats.

Recherche des acides sulfurique et phosphorique dans les vins,

Par MM. le Dr HUBERT et F. ALBA.

Acide sulfurique. — L'addition d'acide sulfurique au vin pourrait être révélée par une teneur anormale en sulfates, si une manipulation licite, le plâtrage, ne produisait pas un résultat identique.

Les diverses méthodes préconisées jusqu'à ce jour pour différencier les deux manipulations sont basées sur la recherche du sulfate acide de potasse, qui ne devrait pas se produire sous l'influence du plâtrage. Certains auteurs ont bien affirmé que, dans les deux cas, il y a formation de sel acide, mais les théories les plus récentes tendent à faire admettre le contraire.

Nous avons entrepris une série d'analyses de vins plâtrés et surplâtrés, sulfuriqués avant et après fermentation, afin de nous rendre compte des modifications que peuvent apporter dans leur composition ces diverses additions. Nous ne relaterons ici qu'une partie des résultats de ces expériences, desquelles il ressort que le plâtrage détermine manifestement la formation de sulfate acide de potasse.

Dans le dosage du chlore exécuté, d'une part, sur les cendres du vin tel quel, d'autre part sur celles du même vin dans lequel tout l'acide sulfurique a été exactement précipité par la baryte, il y a une différence indiquant une mise en liberté d'HCl,

	nature	100 gr. pâtre	200 gr. pâtre	400 gr. pâtre	100 gr. pâtre tartr.	400 gr. pâtre tartr.	75 gr. acide phosph.	100 gr. pâtre phosph.	200 gr. pâtre phosph.	Acide sulfurique à la vendange		Acide sulfurique sur vin fait		
										50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	
Sulfates (sur le vin)	0,10	2,12	2,95	4,38	2,89	4,42	1,38	4,42	4,42	0,95	4,84	0,98	4,89	
Sulfates (sur les cendres)	0,14	2,14	3,03	4,33	2,69	4,34	4,25	4,28	4,28	0,93	4,67	0,97	4,61	
Chlorures (sur le vin neutralisé)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,05	0,05	0,10	0,08	
Chlorures (restant après précipitation des sulfates)	0,04	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	
Chlorures (après élimination de l'acide tartrique)	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	0,01	0,05	0,07	0,07	0,04	0,03	0,04	0,03	
Alcalinité totale (en CO_2K^2)	1,85	1,24	1,40	4,27	1,27	0,69	0,63	0,30	0,30	1,48	0,85	1,48	0,41	
Alcalinité soluble (en CO_2K^2)	1,24	0,69	0,49	0,43	0,08	0,36	0,28	0,24	0,24	0,63	0,33	0,63	néant	
Chaux totale (en CaCO_3)	0,25	0,29	0,48	0,66	0,50	0,68	0,35	0,31	0,31	0,31	0,32	0,25	0,27	
Potasse totale (en K_2O)	0,93	4,04	4,42	4,52	4,31	4,25	4,04	4,50	4,50	4,01	4,03	0,95	0,80	
Cendres totales	1,92	2,26	3,28	2,34	3,37	2,64	2,54	3,44	3,44	2,24	2,44	2,43	2,00	
Cendres solubles	1,34	4,84	2,65	4,68	2,61	4,85	4,72	2,55	2,55	4,69	1,99	4,68	4,57	
Cendres insolubles	0,44	0,42	0,63	0,66	0,76	0,79	0,82	0,86	0,86	0,52	0,45	0,45	0,43	
<i>Cendres solubles</i>														
Sulfates (en SO_4K^2)	0,13	2,06	2,80	4,28	2,52	4,28	4,24	4,24	4,24	0,93	4,60	0,92	4,56	
Chlorures (en ClNa)	0,03	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	
Phosphates (en P_2O_5)	0,01	néant	néant	0,01	trace	0,41	0,08	0,07	0,07	trace	0,04	trace	trace	
Carbonate de potasse	1,24	0,69	0,49	0,43	0,08	0,36	0,28	0,24	0,24	0,63	0,33	0,63	0,63	
Potasse (en K_2O)	0,90	0,99	1,40	1,51	1,28	1,42	0,92	1,26	1,26	0,87	1,00	0,95	0,79	
Chaux (en CaCO_3)	0,04	0,02	0,08	0,04	0,13	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,01	

et cela même lorsque l'acide tartrique libre a été neutralisé. Ce déplacement d'HCl a lieu aussi bien dans les vins plâtrés que dans ceux qui sont sulfuriqués.

Une seconde preuve se retrouve dans le dosage de la potasse sous ses différentes formes. Déduisons de la potasse soluble celle qui provient du carbonate (alcalinité soluble) et appelons ce reste : *potasse restante* ; c'est celle qui est combinée à $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$.

Dans les vins riches en acide phosphorique, la potasse restante devra être diminuée également de celle correspondant à la quantité de cet acide contenue dans les cendres solubles.

Les sulfates dosés sur les cendres solubles représenteraient à eux seuls le sulfate de potasse, si ces cendres solubles ne renfermaient pas une petite quantité de sulfate de chaux. Calculons le sulfate de potasse correspondant à la chaux des cendres solubles et déduisons-le des sulfates des cendres solubles ; nous appellerons : *potasse sulfate* la potasse correspondant au sulfate de potasse réellement existant :

En divisant par 2 la *potasse sulfate*, on aura la potasse qui correspondrait au sulfate de potasse, si celui-ci se trouvait dans le vin sous forme de sel acide ; appelons ce quotient : *potasse bisulfate*.

Nous obtiendrons alors les résultats suivants :

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Potasse sulfate . . .	0,12	1,81	1,75	0,81	0,77	0,81	0,60	1,06
Potasse bisulfate . .	0,06	0,91	0,88	0,41	0,39	0,41	0,30	0,53
Potasse restante . .	0,12	1,62	1,51	0,54	0,62	0,39	0,45	0,74

On voit, par les chiffres ci-dessus, que la *potasse restante* est insuffisante pour former du sulfate neutre ; elle est toutefois en trop grande quantité pour qu'on puisse la supposer en totalité sous forme de sulfate acide.

Si, dans le plâtrage comme dans le sulfuriquage, il y a formation de sulfate acide de potasse, tous les procédés indiqués pour déceler la seconde addition sont entachés d'erreur ; sur quoi se basera-t-on alors pour la reconnaître ?

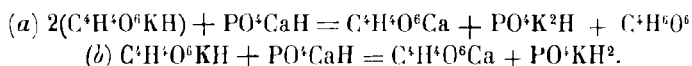
Ainsi que le prouvent nos analyses, le plâtrage amène dans le vin du sulfate de chaux qu'on retrouve soit par le dosage des sulfates sur les cendres insolubles modérément épuisées par l'eau, soit par le dosage de la chaux sur la partie soluble provenant de l'épuisement complet des cendres, le sulfate de chaux étant légèrement soluble dans l'eau.

Le plâtrage détermine aussi l'enrichissement du vin en tartrate de chaux, dont la présence est révélée par le dosage du carbonate de chaux dans les cendres ou, plus rapidement, par la

détermination de l'alcalinité insoluble; celle-ci est donnée par différence entre l'alcalinité totale (élevée dans les vins plâtrés) et l'alcalinité soluble.

Dans les vins sulfuriqués, sauf ceux sulfuriqués à la vendange, la teneur en sulfate et en tartrate de chaux est faible, et cette faiblesse est une utile indication, à laquelle vient s'ajouter celle qu'on peut retirer d'un chiffre de potasse inférieur à 1 gr. par litre.

Acide phosphorique. — Si, dans les vins plâtrés, les deux réactions indiquées par les divers auteurs ont probablement lieu simultanément, doit-on en conclure, comme certains l'ont affirmé, que le même phénomène se produit dans les vins phosphatés à la vendange au moyen du phosphate bicalcique et que les deux réactions suivantes ont lieu ou une des deux seulement :



Ainsi qu'on peut le voir par les analyses ci-contre de vins phosphatés, nous n'avons pas de dissolution de tartrate de chaux, quoiqu'on l'ait prétendu, et cela peut-être par suite de la non-augmentation de l'acidité qui ressort nettement des résultats de ces analyses.

Il faut toutefois excepter le cas de phosphatage et de plâtrage simultanés, qui donnent des vins renfermant plus de chaux que les vins témoins et même parfois que les vins simplement plâtrés.

Pendant l'incinération du résidu de l'évaporation du vin, une partie du phosphate acide de potasse se combine à la chaux du carbonate pour donner un sel double qu'on retrouve dans les cendres insolubles; une autre partie réagit sur le carbonate de potasse pour donner du phosphate de potasse PO^1K^2H . Ce sel, dont la réaction acide est relativement faible, n'arrive pas à détruire complètement l'alcalinité des cendres.

Dans les cendres insolubles, la potasse en combinaison avec l'acide phosphorique est inférieure à celle qui correspond au phosphate monopotassique; enfin, la disparition de l'alcalinité insoluble prouve l'action du phosphate sur le carbonate de chaux.

Ce serait donc l'équation (a) qui serait l'expression de la vérité, et l'examen des cendres solubles et insolubles semble le confirmer. Dans tous les cas, si l'on déduit de la potasse totale celle du

	Térom	100 gr. phosphate à l'acide phosphorique		200 gr. phosphate bicaïque		400 gr. phosphate bicaïque		200 gr. phosph. bicaic. à l'acide tartrique		400 gr. phosph. bicaic. à l'acide tartrique		50 gr. phosphate d'ammoniaque		100 gr. phosphate d'ammoniaque		50 gr. phosph. d'am. 100 gr. plâtre 200 gr. bicaïque		Acide phosphor. à la vendange		Acide phosphor. sur le vin fait		
		50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.	100 gr.	50 gr.
Acidité totale.	7,50	6,60	6,80	8,40	6,70	5,60	6,30	5,90	6,15	7,70	8,20	7,70	8,20	7,70	8,20	7,70	8,20	7,70	8,20	7,70	8,20	
Acidité phosphorique (sur les cendres)	0,11	0,41	1,88	0,90	1,60	0,40	0,38	0,39	0,85	0,48	0,74	0,48	0,74	0,48	0,74	0,48	0,74	0,48	0,74	0,48	0,74	
Alcalinité totale (en CO ² K)	1,85	0,69	0,25	0,52	0,49	0,77	0,69	0,63	0,30	0,96	0,69	0,77	0,69	0,96	0,69	0,77	0,69	0,96	0,69	0,77	0,69	
Alcalinité soluble (en CO ² K ²)	1,24	0,36	0,49	0,41	0,05	0,61	0,49	0,28	0,24	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	
Chaux totale (en CO ² Ca)	0,25	0,35	0,25	0,28	0,25	0,26	0,27	0,36	0,31	0,31	0,33	0,31	0,33	0,31	0,33	0,31	0,33	0,31	0,33	0,31	0,33	
Potasse totale (en K ² O)	0,93	1,25	1,36	1,01	1,51	0,72	0,65	1,01	1,50	0,87	1,03	0,87	1,03	0,87	1,03	0,87	1,03	0,87	1,03	0,87	1,03	
Cendres totales	4,92	2,64	3,56	2,55	3,62	1,70	1,64	2,54	3,41	2,17	2,55	2,17	2,55	2,17	2,55	2,17	2,55	2,17	2,55	2,17	2,55	
Cendres solubles	1,51	1,85	2,04	1,95	2,98	1,42	1,00	1,72	2,55	1,45	1,72	1,45	1,72	1,45	1,72	1,45	1,72	1,45	1,72	1,45	1,72	
Cendres insolubles	0,41	0,79	0,61	0,60	0,64	0,58	0,64	0,60	0,86	0,72	0,83	0,72	0,83	0,72	0,83	0,72	0,83	0,72	0,83	0,72	0,83	
<i>Cendres solubles</i>																						
Acide phosphorique (en P ² O ⁵)	0,01	0,11	1,28	0,54	1,30	0,17	0,43	0,08	0,47	0,18	0,38	0,18	0,38	0,18	0,38	0,18	0,38	0,18	0,38	0,18	0,38	
Carbonate de potasse	1,24	0,36	0,15	0,41	0,05	0,61	0,49	0,28	0,24	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	0,80	0,55	
Potasse (en K ² O)	0,90	1,05	1,33	0,87	1,34	0,70	0,62	0,92	1,26	0,83	0,91	0,83	0,91	0,83	0,91	0,83	0,91	0,83	0,91	0,83	0,91	
Chaux (en CO ² Ca)	0,01	0,01	0,07	0,04	0,06	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	

carbonate (alcalinité soluble) et celle du sulfate, le chiffre obtenu est nettement inférieur à la potasse, qui correspond au sel $\text{PO}_4\text{K}^2\text{H}$.

Nous nous retrouvons donc dans des conditions identiques dans le cas de vins phosphatés et phosphoriqués, et il ne paraît pas possible de distinguer une manipulation de l'autre, *a fortiori* lorsque le phosphoriquage est fait à la vendange ou sur le vin encore incomplètement dépouillé.

Seule l'alcalinité totale paraît un peu plus élevée dans les vins phosphoriqués que dans les vins phosphatés ; dans l'un et l'autre cas, elle est plus faible que dans les vins plâtrés.

Agitateur mécanique pour l'analyse des phosphates,

Par M. R. FRAILONG.

Dans le domaine de l'analyse des engrais phosphatés, l'agitation mécanique ne devient une réelle nécessité que lorsqu'on se trouve dans l'obligation d'avoir à effectuer rapidement une quantité assez considérable de dosages d'acide phosphorique.

Le cas, quoique peu fréquent, se rencontre quelquefois, et nous jugeons intéressant de faire connaître le dispositif que nous avons adopté pour satisfaire aux exigences de notre service.

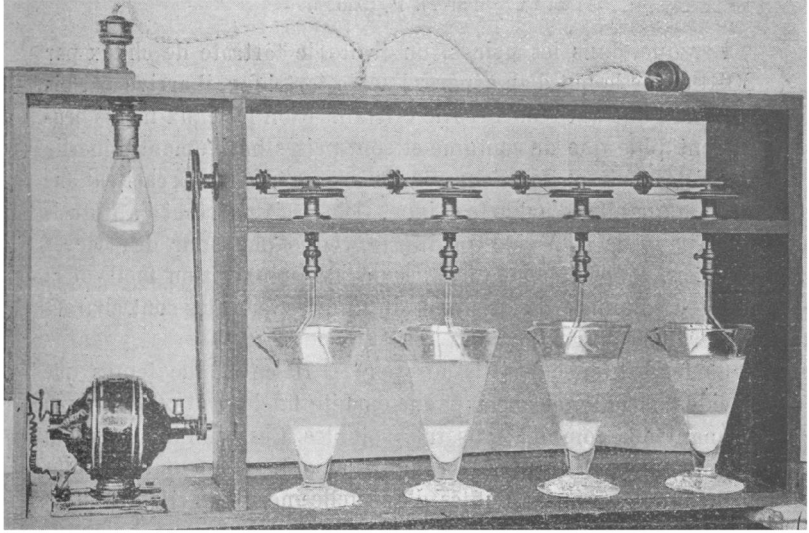
Cet appareil est mû électriquement par l'intermédiaire d'un moteur à courant continu de $\frac{1}{50}$ de cheval, tournant à 1.800 tours en charge, sous 110 volts, avec une dépense de 0,2 ampère. Le rapport des poulies est calculé de façon à ramener à 300 tours à la minute la vitesse des agitateurs.

Une résistance composée d'une ampoule à incandescence interposée sur le circuit permet de régler la rotation à 60, 100, 150, 210 et 270 tours, suivant qu'on utilise une lampe de 8, 10, 16, 20 ou 32 bougies.

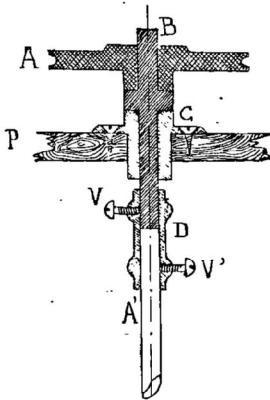
Les agitateurs coudés, en baguette de verre de 7 millimètres et au nombre de quatre, sont reliés à la partie métallique du mécanisme par des manchons d'accouplement en bronze, comportant deux vis de serrage. Le démontage en est très facile et permet, après chaque opération, de recueillir très rapidement le précipité qui adhère aux agitateurs.

Les poulies, en fibrine tournée, sont munies de gorges profondes et sont reliées entre elles par l'intermédiaire de ficelles fines et solides faisant fonction de courroies. Nous avons adopté la vitesse de 150 tours à la minute pendant une heure, et nous préférons à tout autre récipient le verre conique de 250 gr., qui force le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien à mieux se

rassembler et qui permet, par cela même, un nettoyage plus facile et une filtration plus rapide.

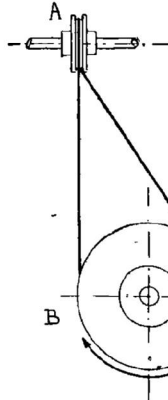


Coupe
du mouvement
de l'agitateur.



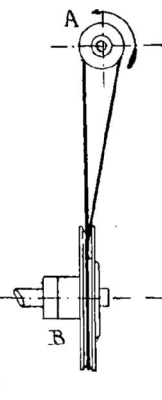
A Poulie motrice; A' Agitateur;
B Arbre en fer; C Bague en
bronze; D Manchon d'accou-
plement; P Plaque de sup-
port; V V' Vis de serrage.

Plan
du mouvement
de transmission.



Position de la poulie de commande A
par rapport à la poulie réceptrice B.

Profil
du mouvement
de transmission.



Il va sans dire que le moteur électrique peut être remplacé par une turbine à eau ou par toute autre force mécanique en accouplant l'appareil à une transmission proche.

Inertie de cristallisation des eaux mères d'acide tartrique,

PAR M. P. CARLES.

Lorsque, dans les usines, on traite le tartrate de chaux par SO^4H^2 dans le but d'en séparer l'acide tartrique, il arrive parfois qu'après quelques tournées de cristallisation les eaux mères brunissent plus que de coutume et sont prises hâtivement d'inertie de cristallisation. Sous leur volume exagéré, ces eaux cachent une grande quantité d'acide tartrique. Cela arrive surtout dans quelques pays de la région méditerranéenne où, pour des causes diverses, et spécialement à cause de la décomposition facile de la matière colorante du raisin ou du vin, les tartrates sont chargés du fer de ces pigments (1).

Ce fer est, en effet, dissous par SO^4H^2 en même temps que l'acide tartrique, et accompagne ensuite fidèlement ce dernier en formant des combinaisons très solubles. Ces combinaisons sont brunes, incristallisables individuellement, et, ce qui est plus fâcheux, elles sont atteintes d'une telle inertie de cristallisation qu'elles conservent à l'état liquide une très grande quantité d'acide tartrique. Voici un moyen de ne rien perdre : les liqueurs parfois sirupeuses sont largement étendues d'eau et additionnées de prussiate de potasse. Il est bon d'agir avec précaution, de façon à ne pas mettre un excès de ce sel. De cette façon, tout le fer passe rapidement à l'état de bleu de Prusse ; on laisse déposer et l'on décante ; on a ainsi un liquide incolore et un dépôt bleu, qu'on traite tous deux séparément.

Le liquide donne, par évaporation, de l'acide tartrique bien cristallisé ; mais on trouve souvent plus avantageux de le traiter par une proportion convenable de carbonate de potasse pour en faire du bi-tartrate riche. C'est un moyen aisé de se débarrasser sans perte du restant des impuretés.

Le dépôt, à cause de la potasse venant du prussiate, contient souvent un peu de bitartrate. Il est intéressant à retirer, moins à cause de sa valeur propre que des impuretés qu'il introduirait dans le bleu de Prusse. Ce bleu, lavé et desséché, peut facilement trouver preneur dans le commerce des couleurs.

En pratiquant cette opération, on aura soin de n'agir qu'au grand air et même en plein vent, car il se dégage toujours un peu de vapeurs d'acide prussique dangereuses à respirer.

(1) Dans ces contrées, on fabrique aujourd'hui beaucoup de tartrate de chaux en lavant à l'acide chlorhydrique les mares de vendange et même les lies pauvres, et saturant les eaux par la chaux.

Méthodes conventionnelles pour l'analyse des matières tartreuses,

ADOPTÉES PAR LE VII^e CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE,
TENU A LONDRES EN 1909 (1).

Prise de l'échantillon. — Le plus grand soin doit être apporté dans le prélèvement, de manière que l'échantillon représente vraiment la marchandise à analyser.

On prélève, sur la masse totale, un échantillon suffisant, qu'on pèse ; on élimine les corps étrangers les plus gros qui ne sont pas des matières tartreuses ; on les pèse et l'on tient compte de leur proportion dans l'échantillon ou dans le titre final. Ainsi préparé, l'échantillon est finement moulu, passé sur un tamis de un demi-millimètre d'ouverture de maille, puis bien mêlé. Une portion est envoyée au laboratoire.

Avant de procéder à ses opérations, l'analyste doit s'assurer que le tamisage a été fait ainsi qu'il vient d'être dit. Il doit éviter toute volatilisation de poussières.

Dosage du bitartrate. — 2gr.35 (2) de matière fine sont introduits dans un matras de 500cc. avec 400cc. d'eau distillée ; on chauffe et l'on maintient à l'ébullition pendant 5 minutes ; on fait refroidir ; on ajoute de l'eau pour compléter 500cc. ; on agite et l'on passe sur un filtre à plis ; on prélève 250cc. du liquide filtré ; on porte à l'ébullition dans une capsule de porcelaine, et l'on titre, en présence du papier de tournesol neutre et sensible, au moyen d'une solution N/4 de potasse contrôlée avec du bitartrate de potasse pur. On opère dans les deux cas dans les mêmes conditions.

Dosage de l'acide tartrique total. — Pour les matières riches, tartres et tartrates au-dessus de 45p.100 d'acide tartrique total, on pèse une prise d'essai de 6 gr. ; pour les matières pauvres, telles que les lies, on pèse 12gr. ; pour les tartrates de chaux, on emploie 6 gr., quel que soit le titre du produit.

On introduit cette pesée dans un gobelet d'une capacité de verre de 150 à 200cc. avec 18cc. d'HCl ($D = 1,40$) ; on mêle ; on agite avec soin à la température ordinaire, de façon que chaque parcelle de matière soit atteinte ; on malaxe avec une baguette de verre, et enfin on projette le tout dans le fond du gobelet à l'aide du jet d'eau d'une pissette ; au bout de 10 à 15 minutes de macération, la masse est délayée à l'eau distillée et entraînée entièrement avec cette eau dans un matras jaugé de 200cc. ; on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge ; on mélange intimement ; on jette le tout sur un filtre plissé sec, et l'on reçoit le filtratum dans un flacon également sec ; on mesure immédiatement 100cc. du liquide écoulé avec une pipette ou un ballon qui doivent correspondre exactement avec le ballon jaugé ; on les verse dans un vase conique ; on porte à l'ébullition, et l'on fait lentement égoutter 10cc. d'une solution de carbonate de potasse de 1,49 de densité (66gr.

(1) Comme bien des personnes nous ont instamment prié de leur communiquer ce document dès que nous l'aurions en mains, nous l'envoyons à la presse aussitôt qu'il nous parvient du siège du Congrès.

(2) Ce poids représente le $\frac{1}{8}$ de 18,8, qui est le $\frac{1}{10}$ de l'équivalent chimique du bitartrate de potasse.

de carbonate pour 100cc. de solution) dans la solution bouillante d'HCl ; on agite à la main, puis on chauffe progressivement, et enfin, on fait bouillir pendant 20 minutes, jusqu'à cessation d'effervescence et jusqu'à ce que le carbonate de chaux devenu pulvérulent se soit déposé.

Le liquide avec le précipité est versé dans un ballon jaugé de 200cc., refroidi à la température ambiante et porté à 200cc. ; après agitation, on le jette sur un filtre plissé sec ; 100cc. du liquide filtré sont versés dans une capsule de porcelaine et évaporés jusqu'à 15cc. ; on se sert avantagement, pour cela, de capsules où ce volume de 15cc. est marqué dans le fond à l'aide d'un cercle bleu ; dans le liquide chaud, on ajoute 3cc.5 d'acide acétique cristallisable, en ayant soin de le faire tomber lentement goutte à goutte sur les parois ; puis on agite avec une baguette de verre sans arrêt pendant 5 minutes ; on attend 10 minutes, et l'on ajoute 100cc. d'alcool à 95°, en agitant encore pendant 5 minutes ; enfin, après 10 minutes, on verse sur un filtre à aspiration en cellulose ; on lave 3 ou 4 fois par décantation avec un peu d'alcool neuf, puis on jette le reste du dépôt sur le filtre, et l'on continue les lavages jusqu'à ce que l'alcool ne soit plus acide.

Le filtre est remis avec le précipité dans la capsule avec 200 ou 300cc. d'eau ; on porte à l'ébullition pendant 1 minute, et l'on titre à chaud avec la potasse N/4 ou N/5, contrôlée au bitartrate chimiquement pur, en se servant, comme indicateur, du papier de tournesol neutre et sensible.

Comme, en complétant le volume du liquide jusqu'au trait de jauge, on n'a pas considéré le volume des matières insolubles, il est nécessaire de faire une correction. Pour les tartres pauvres (prise d'essai 12 gr.)

Titre 20 p. 100	on déduit 0,80
— 30 p. 100	— 0,70
— 40 p. 100	— 0,60

Pour les tartres riches (prise d'essai 6 gr.).

Titre 50 p. 100	on déduit 0,25
— 60 p. 100	— 0,15
— 80 p. 100	— 0,10

Pour copie conforme :

Dr P. CARLES

Lauréat de l'Institut,
Chimiste français de la Commission
internationale des tartres et lies
de vin.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé permettant de déceler des traces d'alcool.

— M. DE STOECKLIN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 janvier 1910). — On peut rechercher des traces d'alcool dans un liquide en ajoutant à ce liquide de l'eau oxygénée et un com-

posé organique du fer capable de réagir catalytiquement sur l'eau oxygénée pour former un système peroxydasique susceptible d'oxyder l'alcool et de le transformer en aldéhyde, qu'on met en évidence à l'aide du bisulfite de rosaniline. Cette réaction est tellement sensible qu'elle peut être obtenue avec 4 gouttes d'une solution alcoolique au dix-millième.

Les opérations à effectuer sont simples ; on doit préparer les 4 solutions suivantes, qui se conservent assez longtemps, surtout les trois premières.

1° *Quinhydrate de fer*, préparé en ajoutant un sel ferrique à une solution saturée vers 80° de quinhydrone récemment préparée ; cette solution contient 1 milligr. de fer par cc.

2° *Tannate de fer*, préparé en ajoutant un sel ferrique à une solution aqueuse de tannin à 3p.100 ; cette solution contient, comme la précédente, 1 milligr. de fer par cc.

3° *Eau oxygénée* à 5p.100, préparée avec le perhydrol de Merck.

4° *Bisulfite de rosaniline*, préparé selon les indications données dans la méthode officielle d'analyse des alcools.

On prend dans un tube 1 cc. du liquide à essayer (à la rigueur 4 ou 5 gouttes suffisent) ; on acidifie légèrement ce liquide par l'acide acétique s'il est alcalin ; s'il est très acide, on le ramène vers la neutralité à la phénolphaléine, sans l'atteindre complètement ; on ajoute alors 2 gouttes de quinhydrate de fer, puis immédiatement 3 à 4 gouttes d'eau oxygénée ; on agite et l'on ajoute 1 à 2 cc. de bisulfite de rosaniline ; on agite de nouveau et on laisse reposer. Si le liquide contient de l'alcool, on voit apparaître une coloration violacée plus ou moins intense, selon la quantité d'aldéhyde formée par oxydation de l'alcool.

On conclut de cette première opération à la présence ou à l'absence d'un alcool, cet alcool pouvant être la glycérine. Pour obtenir plus de précision, on répète l'expérience avec le tannate de fer ; une réaction positive indique la présence d'un mono-alcool normal appartenant à l'un des quatre premiers termes de la série grasse.

Cette méthode, combinée à celle de Denigès (1) pour la recherche de la glycérine, donne pour ce corps des renseignements très sûrs. Il suffit, en effet, de faire bouillir préalablement le liquide pour en chasser les alcools volatils qu'il peut contenir ; on le divise ensuite en deux portions, sur l'une desquelles on fait la réaction du bisulfite de rosaniline, qui indique la présence de l'aldéhyde glycérique ; sur l'autre portion, on applique la réaction de Denigès à la codéine. Si les deux réactions sont positives, on peut conclure avec certitude à la présence de la glycérine.

Cette méthode est simple et sensible ; elle permet de recher-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 221.

cher directement l'alcool dans les préparations pharmaceutiques, les parfums, etc. ; néanmoins, il est toujours préférable de recourir à la distillation, si l'on n'obtient pas de résultat positif en opérant directement sur le liquide ; quelques gouttes de distillatum suffisent.

Recherche de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 mars 1910). — Le procédé imaginé par M. Trillat pour la recherche de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique est très ingénieux, mais il exige beaucoup de temps ; celui que propose M. Denigès est sensible et rapide ; il repose : 1° sur la propriété qu'a le permanganate de potasse de ne donner que de l'aldéhyde éthylique avec l'alcool éthylique et de l'aldéhyde formique avec l'alcool méthylique ; 2° sur la possibilité de déceler, à l'aide du bisulfite de rosaniline des traces d'aldéhyde formique, même en présence de fortes quantités d'autres aldéhydes, notamment de l'aldéhyde éthylique, à condition d'opérer en milieu acide (1).

Méthode opératoire. — On prend dans un tube d'assez fort calibre 0cc.1 de l'alcool à essayer, qu'on additionne de 5 cc. de solution de permanganate de potasse à 1p.100 et de 0cc.2 de SO_4H^2 pur (il est important de ne pas dépasser 0cc.2 pour éviter la formation d'aldéhyde formique aux dépens de l'alcool éthylique) ; on mélange ; après un contact de 2 à 3 minutes, on ajoute 1 cc. de solution d'acide oxalique à 8p.100 ; on agite ; lorsque le mélange a pris une teinte madère, on ajoute 1 cc. de SO_4H^2 ; on agite de nouveau, et, lorsque la décoloration est complète, on ajoute 5cc. de bisulfite de rosaniline ; on mélange et on laisse reposer ; au bout de quelques minutes, apparaît une coloration violette d'autant plus intense qu'il y avait davantage d'alcool méthylique dans l'alcool essayé ; cette coloration atteint en 15 minutes son maximum d'intensité ; la teinte est appréciable même pour un alcool ne renfermant que 1/1000 d'alcool méthylique.

En distillant 10cc. de l'alcool à essayer et recueillant de 1 à 2cc. de distillatum, on peut, en prenant 0cc.1 de ce distillatum et en opérant comme il vient d'être dit, reconnaître jusqu'à 1 à 2 dix-millièmes d'alcool méthylique ; si l'on effectue la distillation dans un appareil plus perfectionné et si l'on fractionne les produits de la distillation, la limite de sensibilité peut être portée au cent-millième.

Avec l'alcool éthylique pur, il ne se produit pas de coloration sensible.

En opérant par comparaison avec des solutions contenant des

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 188.

quantités connues d'alcool méthylique, on peut exécuter des déterminations quantitatives suffisamment précises.

Le procédé se prête à la recherche et au dosage de l'alcool méthylique dans les alcools dénaturés.

Analyse des soufres destinés à l'agriculture. —

M. A. BRUNO (*Rapport à la Commission technique permanente de recherche et de contrôle des procédés d'analyse pour l'application de la loi du 1^{er} août 1905*).

Soufre sublimé ou soufre en fleur. — Le produit commercialement pur contient au moins 98,5p.100 de soufre, 0,5p.100 au plus de cendres et 0,5p.100 d'humidité. Il est formé de particules amorphes, en forme d'utricules, ainsi que de cristaux dont la proportion est d'environ 10 à 12p.100.

La partie insoluble dans le sulfure de carbone est de 12p.100 au moins ; dans les soufres sublimés de fabrication récente, cette proportion peut s'élever jusqu'à 33p.100.

Soufre trituré. — Le produit commercialement pur contient au moins 97p.100 de soufre cristallisé et, au plus, 2p.100 de cendres et 0,5p.100 d'humidité.

Soufre précipité. — Le soufre précipité est en particules très fines. Il ne renferme pas de cristaux. Sa teneur en soufre doit correspondre à celle que garantit le vendeur, avec une tolérance de 2p.100.

La garantie de teneur en soufre indiquée pour l'un quelconque de ces produits s'entend en *soufre libre*.

Finesse. — Vérifier le degré de finesse garanti par le numéro de tamis. Le produit doit passer, sans laisser de résidu notable, au travers du tamis dont le numéro est désigné. Le numéro d'un tamis indique le nombre de fils tendus dans chaque sens, dans un carré de 27 millim. de côté.

Humidité et cendres. — 5 gr. du soufre à essayer sont chauffés dans une étuve à 90-95° pendant deux heures ; on pèse après refroidissement ; la perte de poids représente l'humidité.

On incinère le soufre desséché, et une nouvelle pesée indique le poids des matières minérales qu'il contient.

Si le produit paraît notablement impur, on dose le *soufre libre*.

Dosage du soufre libre. — 1 gr. de soufre pulvérisé est attaqué dans un ballon d'un demi-litre par 10 cc. de lessive de soude à 36° Baumé, exempté de sulfates, et 20 cc. d'eau ; après 5 minutes d'ébullition, on rassemble, avec un jet d'eau bouillante, les parcelles adhérentes à la paroi du ballon, et l'on fait bouillir de nouveau pendant un quart d'heure environ ; on laisse refroidir ; on transvase dans un ballon jaugé de 100 cc., et l'on affleure ; on agite ; on filtre ; et, sur le filtratum, qui renferme tout le soufre à l'état de polysulfure et d'hyposulfite, on prélève 25 cc., qu'on oxyde à l'ébullition par cinq additions successives de 5 cc. cha-

cune d'hypobromite de soude récemment préparé d'après la formule suivante :

Brome	2 cc.
Lessive de soude	10 cc.
Eau	20 cc.

On retire du feu, et l'on ajoute peu à peu, en agitant fortement, HCl au 1/3 jusqu'à réaction fortement acide, décelée par la coloration rouge du brome libre; on fait bouillir de nouveau pour achever l'oxydation et pour chasser l'excès de brome, dont une trace pourtant ne gênerait pas le dosage; on laisse refroidir, et l'on amène à 100 cc.; on prélève 40 cc. de cette liqueur, qu'on précipite à l'ébullition par 10 cc. de solution de chlorure de baryum à 10p.100; le précipité de sulfate de baryum, qu'on recueille, qu'on calcine et qu'on pèse, correspond à 0gr.100 de la substance analysée.

Si le produit primitif renferme des sulfates, on les dose par un essai préliminaire.

Ce procédé est aussi applicable au dosage du soufre dans les sulfures, polysulfures, sulfites et hyposulfites.

Dans les cas de soufre sublimé ou soufre en fleur. Dosage de l'insoluble dans le sulfure de carbone. — Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit 1 gr. du soufre à essayer et 30 cc. de sulfure de carbone; on agite une première fois au début de l'opération, et de nouveau après 1/2 heure, 1 heure, 1 h. 1/2, et on laisse reposer jusqu'à la fin de la deuxième heure; on prélève alors, au moyen d'une pipette, 10 cc. de la solution surnageante, qu'on évapore dans un vase de Bohême taré; le résidu fixe est pesé.

Examen microscopique. — Voir le travail suivant de M. Collin.

Analyse des sulfures destinés à l'agriculture. — M. E. COLLIN (*Rapport présenté à la Commission technique permanente de recherche et de contrôle des procédés d'analyse pour l'application de la loi du 1^{er} août 1905*). — On utilise, pour les besoins de l'agriculture, deux variétés commerciales de soufre : le *soufre sublimé* et le *soufre trituré* ou *pulvérisé*.

Le *soufre sublimé* est le produit recueilli dans les chambres de condensation; il est loin d'être homogène et renferme :

1^o Du soufre sous la forme utriculaire, qui se présente en globules de grosseur variable, isolés ou réunis en chapelet; c'est la *fleur de soufre* ou le *soufre en fleurs* : les globules qui la constituent sont formés, à l'extérieur, d'une pellicule molle, tandis que l'intérieur, liquide et pouvant rester sous cette forme pendant un temps assez long, finit par cristalliser;

2^o Une poudre, d'aspect cristallin, composée de globules utriculaires agglomérés entre eux par des petits cristaux et qui constitue le *grésil*;

3^o Des masses spongieuses, légères, très friables, composées de grésil agglutiné et dont l'aspect est également cristallin : ce sont les *éponges* ;

4^o Des blocs lourds et compacts, recueillis au voisinage de l'orifice de la cornue et ne contenant aucune trace de soufre utriculaire : c'est le *candi*.

Le contenu des chambres, abstraction faite du soufre fondu, appelé *candi*, est soumis au tamisage et donne des produits dont l'état physique est différent, suivant la finesse des tamis et suivant que le résidu resté sur le tamis, composé des parties friables du grésil et des éponges, aura été écrasé ou non, pour être rendu pulvérulent.

M. Domergue (1) et M. Heckel (2) ont proposé de réserver le nom de *fleur de soufre* au soufre utriculaire ou vésiculaire pur et le nom de *soufre sublimé* à l'ensemble des produits de la sublimation, sauf le *candi*.

Sous le nom de *soufre trituré* ou *pulvérisé*, on désigne le produit provenant du broyage et du blutage des sulfures bruts de Sicile.

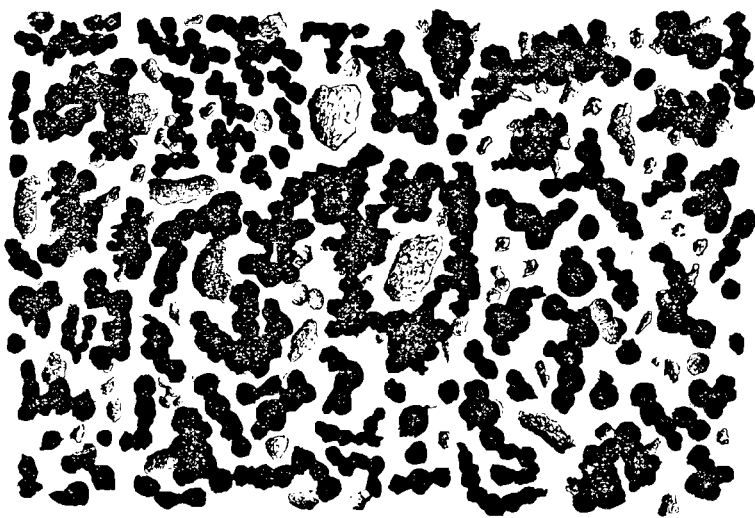


Fig. 1. — Soufre sublimé normal. Gross. 300 D.

Le *soufre sublimé* et le *soufre trituré* diffèrent l'un de l'autre au point de vue de leur *couleur*, de leur *densité*, de leur *aspect microscopique*, de leur *solubilité dans le sulfure de carbone* et de leur *valeur commerciale*.

1^o *Couleur*. — Le soufre sublimé a une belle couleur jaune

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 445

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 394.

citron et un aspect brillant ; le soufre trituré est bien plus pâle et a une teinte jaune mate.

2° *Densité apparente.* — Le soufre sublimé est notablement moins dense que le soufre pulvérisé.

3° *Aspect microscopique.* — Examinés au microscope, les trois éléments constituant le soufre sublimé (*fleur, grésil, éponges*) présentent les caractères suivants (fig. 1) :

La *fleur* se présente sous forme d'utricules ou de vésicules arrondies ou ovales, de grosseur variable, qui sont rarement isolées, mais plus souvent réunies en groupes ou chapelets plus ou moins volumineux, affectant des formes et des dispositions différentes suivant le nombre et le groupement des vésicules. De ces groupes, les uns sont droits, les autres sont incurvés ou coudés ; parfois, plusieurs d'entre eux se réunissent et acquièrent de ce fait des dimensions assez larges. Les utricules sont noires et tout à fait opaques ; leur contour est généralement très net.

Le *grésil*, examiné au microscope, se compose des mêmes utricules isolées ou réunies ; les groupes ou chapelets ont un contour moins nettement défini ; les vésicules qui les constituent sont souvent reliées l'une à l'autre par des agglomérations de fines lamelles cristallines, plus ou moins transparentes, qui sont parfois adhérentes à la surface des vésicules. Un grand nombre de ces lamelles sont libres et forment une poussière plus ou moins fine, disséminée entre les chapelets.

Les *éponges* se présentent aussi sous forme de vésicules plus ou moins larges, très variables dans leurs dimensions et leurs contours ; ces vésicules sont rarement isolées ; elles sont souvent groupées et disposées en chapelets, comme dans la fleur de soufre ; mais le plus grand nombre d'entre elles se présentent en plaques mamelonnées, très irrégulières, plus ou moins larges, formées par la réunion de plusieurs chapelets d'utricules.

Il est facile de concevoir, d'après cela, que le soufre sublimé présente au microscope des apparences qui varient avec la proportion des trois éléments qui peuvent entrer dans sa composition.

On admet généralement que le soufre sublimé commercial contient environ 10 à 12p.100 de cristallin, provenant du grésil et des éponges inséparables. Ce sublimé est conforme aux arrêts des Cours d'appel.

Le soufre trituré est caractérisé par l'absence à peu près complète de vésicules. Presque tous ses éléments sont constitués par des plaques ou des lamelles présentant les formes géométriques les plus variables : les unes ont des contours très nettement anguleux et présentent des arêtes assez vives ; d'autres sont arrondies sur leurs angles ; ces éléments sont accompagnés d'une fine poussière cristalline (fig. 2).

4° *Solubilité dans le sulfure de carbone.* — La fleur de soufre est

incomplètement soluble dans le sulfure de carbone, qui dissout seulement la partie interne liquide ou cristalline des vésicules et laisse leur enveloppe externe indissoute.

Les fines lamelles cristallisées qui, dans le grésil, sont agglomérées entre les vésicules ou éparpillées à leur surface se dissolvent complètement dans le sulfure de carbone.

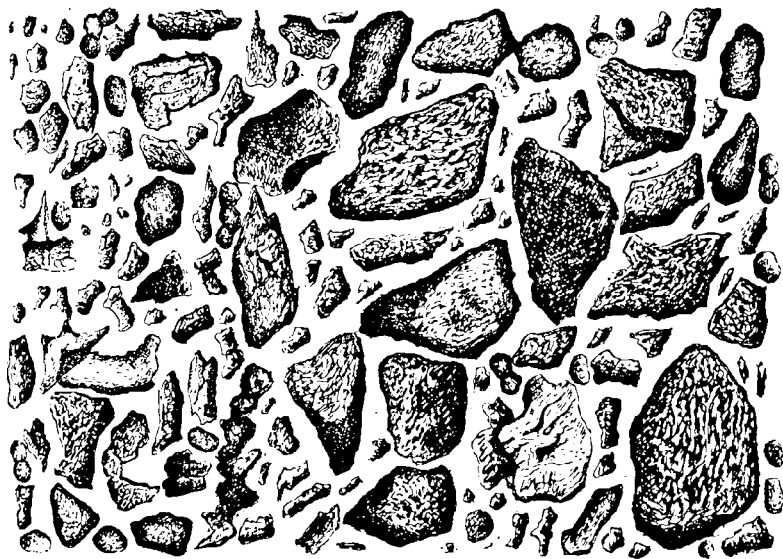


Fig. 2. — Soufre trituré. Gross. 300 D.

Après de nombreux dosages opérés sur les fleurs de soufre commerciales, M. Domergue estime que les plus pures d'entre elles laissent 33p.100 d'insoluble. Ces produits, vendus sous le nom de *soufre en fleur* pour la vulcanisation du caoutchouc, ne laissent voir au microscope que quelques cristaux très peu nombreux.

Quant aux produits commerciaux vendus sous le nom de *soufres sublimés*, les auteurs varient beaucoup sur la proportion d'insoluble qu'ils peuvent laisser. D'après Deville, elle varie de 11,30 à 24p.100 ; d'après Wurtz de 25 à 35p.100 pour les bonnes fleurs et de 14 à 18p.100 pour les fleurs grossières, et, d'après Schutzenberger, de 11 à 21p.100 ; M. Domergue l'évalue de 13 à 33p.100

Les écarts signalés par ces chimistes pourraient paraître extraordinaires si l'on ne savait que le soufre sublimé subit, sous l'influence de l'âge, une modification allotropique qui entraîne la cristallisation et la solubilité partielles de la partie amorphe des vésicules et peut ainsi abaisser à 12p.100 le poids d'insoluble des soufres sublimés.

Quoiqu'on ait dit souvent le contraire, le soufre trituré n'est pas toujours complètement soluble dans le sulfure de carbone.

5° *Valeur commerciale.* — Le soufre sublimé coûte généralement 3 francs plus cher, aux 100 kilos, que le soufre trituré. On admet que la valeur curative et commerciale des soufres sublimés est d'autant plus grande que ces soufres sont plus riches en fleur. Pour apprécier la valeur des soufres et constater la substitution assez fréquente des soufres pulvérisés aux soufres sublimés, on emploie trois procédés, dont le premier repose sur l'appréciation de la finesse du soufre ; le deuxième est basé sur l'évaluation de la partie insoluble dans le sulfure de carbone ; le troisième repose sur leur examen microscopique.

PREMIER PROCÉDÉ : *Méthode Chancel.* — On introduit 5 gr. de soufre dans un tube de 22 centim. de hauteur et de 1 centim. de largeur, fermé par un bout et portant 100 divisions, dont la somme représente 25 cc. ; on le remplit d'éther ordinaire jusqu'à son extrême graduation ; puis, fermant l'orifice du tube avec le doigt, on agite vivement pour bien mélanger le soufre à l'éther ; on laisse en repos pendant 5 minutes, et l'on voit à quelle division du tube correspond le niveau du soufre après son tassement ; le volume qu'occupe la poudre est proportionnel à sa légèreté ; plus la fleur de soufre est belle, plus elle marque un degré élevé. Les meilleures marquent de 50 à 70 divisions ; il en est qui atteignent jusqu'à 90 divisions. Les soufres sublimés de qualité inférieure et les soufres triturés ordinaires ne donnent que 36 à 40 divisions.

DEUXIÈME PROCÉDÉ : *Méthode Domergue.* — On pèse 5 gr. de soufre ; on les verse dans un petit tube à robinet avec tampon d'ouate ; on traite par le sulfure de carbone jusqu'à épuisement complet ; la solution de soufre dans le sulfure est évaporée et le résidu est pesé ; d'autre part, l'insoluble peut être recueilli, séché et pesé. Comme il est admis que la fleur de soufre pure et récente laisse 33 p. 100 d'insoluble, on peut, en multipliant par 3 le poids trouvé, apprécier la quantité de fleur de soufre contenue dans le soufre sublimé.

TROISIÈME PROCÉDÉ : *Examen microscopique.* — On délaie 50 centigr. du soufre à examiner dans 10 gr. de glycérine acétique, dans un verre de montre ; après avoir bien délayé le mélange avec le doigt, on en prélève avec un compte-gouttes 2 à 3 gouttes, qu'on place entre deux lames de verre, et l'on examine au microscope avec un grossissement de 100 diamètres. En se basant sur les caractères exposés plus haut, on peut se rendre compte de la proportion relative de vésicules et de lamelles cristallines existant dans le produit examiné et par là même apprécier sa valeur commerciale. Il est indispensable, pour ce genre d'essai, d'opérer comparativement avec du soufre sublimé de première qualité et

le même produit additionné par l'expérimentateur de proportions variables et bien définies de soufre trituré.

La figure 3 reproduit l'apparence moyenne d'un bon soufre sublimé; les figures 4 et 5 reproduisent l'apparence moyenne du même soufre additionné de 10 et de 20 p.100 de soufre trituré.

Quelle est la valeur pratique de chacune de ces méthodes?

La méthode Chancel a été souvent critiquée. M. Domergue lui reproche de ne donner que des indications très variables selon le degré de finesse et le tamisage et suivant que le soufre essayé a été plus ou moins tassé et manipulé après sa mise en sacs.

De son côté, M. Marcille a constaté (1) que la méthode Chancel donne souvent des résultats en ordre inverse de la valeur des soufres, mais que, si l'on substitue, comme véhicule, le sulfure de carbone à l'éther, le tube Chancel peut donner des résultats satisfaisants et fournir des indications confirmant assez exactement celles que donne le dosage pondéral de l'insoluble.

Les essais faits par M. Collin n'ont pas toujours confirmé la concordance des résultats fournis par les deux méthodes.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 101.

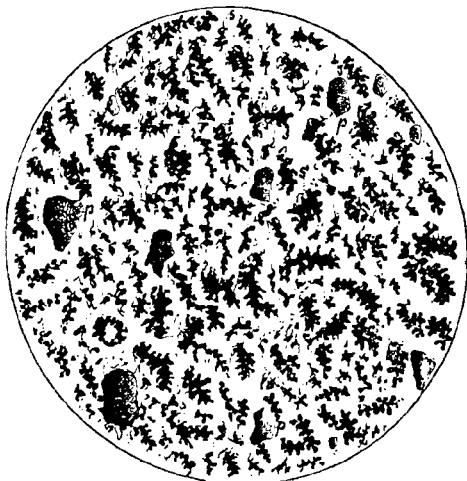


Fig. 3. — Soufre sublimé normal. 400 D.



Fig. 4 — Soufre sublimé normal additionné de 10 p.100 de soufre trituré. 400 D.

Il convient de dire que le dépôt d'insoluble qui se produit dans le tube Chancel s'effectue plus ou moins vite et que, pour rendre les observations comparables, il serait bon de fixer un délai au

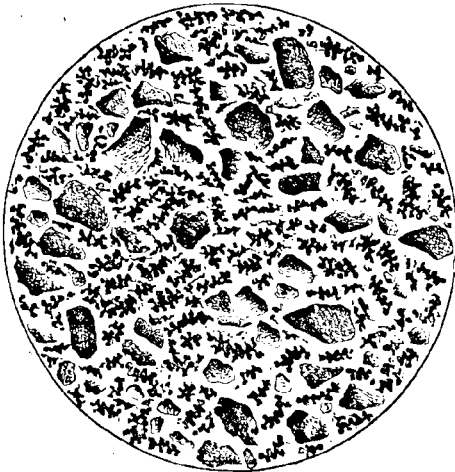


Fig. 5 — Soufre sublimé normal additionné de 20p.100 de soufre trituré. 100 D.

bout duquel doivent être notées les indications fournies par l'emploi de cette méthode.

En outre, la proportion d'insoluble varie avec la fréquence des agitations imprimées au mélange de soufre et de sulfure : de plus, la proportion de sulfure de carbone est trop faible relativement à la quantité de soufre traitée; enfin, le liquide surnageant le dépôt est rare-

ment limpide et tient presque toujours en suspension une certaine proportion de soufre indissous.

Comme le degré de finesse des soufres paraît exercer une certaine influence sur leur efficacité, on a proposé de remplacer la méthode Chancel à l'éther, qui est très infidèle, par un essai au tamis, en adoptant les bases suivantes :

Pour le soufre sublimé, maximum de refus au tamis 100	25 p. 100
Pour le soufre trituré, maximum de refus au tamis 120	35 —

Selon M. Collin, la méthode Domergue serait extrêmement pratique si elle pouvait toujours être appliquée à des soufres de préparation récente, mais le phénomène de rétrogradation que subit le soufre au bout d'un temps plus ou moins long ne peut donner aux résultats fournis par cette méthode une valeur absolue; il peut même les modifier très sensiblement; d'après les observations de MM. Huguet, Massol et Domergue, la proportion d'insoluble peut s'abaisser de 33 à 12p.100. Ce dernier chiffre peut être considéré comme la limite extrême que peut atteindre la rétrogradation. Il en résulte que tout soufre renfermant moins de 12p.100 d'insoluble dans le sulfure de carbone doit être considéré comme additionné de trituré; mais un chiffre d'insoluble supérieur à 12p.100 n'indique pas fatalement la pureté du produit.

Aussi est-il toujours indispensable de contrôler les résultats par l'examen microscopique.

Quant à celui-ci, malgré sa supériorité sur les autres méthodes, il n'a pas non plus de valeur absolue. Il permet toujours de distinguer nettement un soufre sublimé d'un soufre trituré, une fleur de soufre pure d'un soufre sublimé commercial ; mais il ne peut indiquer d'une façon précise la proportion exacte de cristaux que le soufre contient.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Les réactions thermo-chimiques comme base d'une nouvelle méthode analytique. — M. H. HOWARD (*Journ. of. Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 3). — 1^o *Essai de l'acide sulfurique fumant.* — La méthode usuelle d'analyse de SO^2H^2 fumant par titrage avec une solution alcaline N/1 n'est pas toujours satisfaisante pour l'emploi industriel, particulièrement entre les mains d'un contremaître. Il est essentiel que ces dosages soient faits par un chimiste. Le principe de la nouvelle méthode consiste à mesurer la chaleur développée par la combinaison de SO^3 libre avec l'eau. Comme le dégagement de chaleur est très grand, de très petites variations dans le pourcentage en SO^3 donnent de grands écarts dans les dégagements de chaleur produits. Afin d'éliminer autant que possible la chaleur de dilution de SO^2H^2 , l'auteur prend, au lieu d'eau, pour hydrater l'anhydride, du SO^2H^2 additionné d'une quantité d'eau telle que, lorsqu'une quantité de cet acide est mélangé avec un poids égal d'acide fumant, le mélange résultant contienne seulement légèrement plus d'eau qu'il n'est nécessaire pour produire le monohydrate. En pratique, pour essayer un acide fumant à 20 ou 25p.100 d'anhydrique libre, l'auteur emploie un acide sulfurique contenant 92p.100 de SO^2H^2 .

L'expérience est faite dans un tube à vide de Dewar, ce qui évite toute perte de chaleur par rayonnement.

Mode opératoire. — 100 gr. de l'acide fumant à essayer sont pesés dans un tube à vide de Dewar. La température *a* est notée, ainsi que la température *b* du réactif acide, après quoi 100 gr. de l'acide à 92p.100 sont versés dans le tube de Dewar et soigneusement mélangés avec l'acide fumant.

On note la température *c* du mélange. La chaleur de réaction égale $c - \frac{a + b}{2}$ en ne tenant pas compte de la capacité calorifique du tube de Dewar.

Afin d'éviter des corrections, le tableau suivant a été fait par

déterminations à l'aide d'acides fumants de composition exactement connue. Le tube à vide n° 7.145, de 100 millim. sur 45 millim. de diamètre, vendu par Einer et Amand, est convenable pour cet usage.

Chaleurs de réaction (Degrés Fahrenheit)	SO ³ libre p.100
72	21,0
73,2	21,2
74,4	21,4
75,6	21,6
76,8	21,8
78,0	22,0
79,2	22,2
80,4	22,4
81,6	22,6
82,8	22,8
84,0	23,0
85,2	23,2
86,4	23,4
87,6	23,6
88,8	23,8
90,0	24,0
91,2	24,2
92,4	24,4
93,6	24,6
94,8	24,8
96,0	25,0
97,2	25,2
98,4	25,4
99,6	25,6
100,8	25,8
102,0	26,0

On remarquera que, dans le tableau précédent, il y a 6 degrés F. pour chaque unité p. 100 en plus d'anhydride libre.

Le temps requis pour cette détermination n'excède pas 3 à 4 minutes.

Essai du monohydrate. — Le même principe peut être utilisé pour faire une détermination exacte de la force de SO³H² entre 95 et 100p.100 de SO³H², mais naturellement, en faisant cet essai, l'acide fumant doit être employé en excès et la chaleur développée est la mesure de la quantité d'eau non combinée contenue dans l'acide à essayer.

Comme réactif acide, on emploie l'acide fumant ordinaire à 24-25p.100 d'anhydride, et, avec cet acide fumant, SO³H² peut être essayé pourvu qu'il contienne de 94 à 100p. 100 de SO³H². Si

l'on emploie des acides plus faibles, un acide fumant contenant plus d'anhydride est préférable.

On pèse 100 gr. de l'acide à essayer dans un tube de Dewar, et la température a est notée; 100 gr. d'acide fumant réactif, à une température b , sont ajoutés; on agite et l'on note l'élévation de température.

La chaleur de réaction égale $c = \frac{a + b}{2}$.

Le tableau suivant donne les quantités correspondantes de SO^4H^2 .

Chaleurs de réaction (Degrés Farenheit)	SO^4H^2 p.100	Chaleurs de réaction	SO^4H^2 p.100
72,2	94,0	62,4	94,8
71,0	94,1	61,2	94,9
69,7	94,2	60,0	95,0
68,5	94,3	58,8	95,1
67,2	94,4	57,5	95,2
66,0	94,5	56,3	95,3
64,8	94,6	55,1	95,4
63,6	94,7	53,9	95,5

P. T.

Dosage du manganèse. — M. W. FISCHER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 751, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 47). — La méthode est une modification de celle de Volhardt. La solution de sel manganeux contenant HCl ou SO^4H^2 est traitée de la manière suivante: on ajoute NaOH jusqu'à légère précipitation; on redissout par quelques gouttes de SO^4H^2 , puis on ajoute 1 gr. d'oxyde de zinc fraîchement calciné et 10 gr. de sulfate de zinc, puis la solution est titrée par le permanganate de potassium à l'ébullition et en agitant fréquemment; on ajoute 1 cc. d'acide acétique cristallisable, et l'on fait bouillir; la coloration rose disparaît, et le liquide précipité devient floconneux et se dépose; on achève alors le titrage jusqu'à coloration rose permanente.

Le fer, lorsqu'il est présent, est précipité par l'oxyde de zinc, et le manganèse est déterminé dans le filtratum.

P. T.

Détermination de petites quantités de plomb en présence du fer. — M. J.-M. WILKIE (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 7). — L'auteur discute les meilleures conditions de dosage de minimes quantités de plomb contenues dans les eaux d'alimentation et dans certains produits chimiques, comme les acides citrique et tartrique les crèmes de tartre, etc. Il recommande la méthode suivante:

Une quantité donnée de la substance est dissoute dans l'eau et acidifiée à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique, si elle n'est déjà acide; on ajoute 1 cc. de cyanure de potassium à 10p.100, puis un grand excès d' AzH^3 . Si, à ce moment, la solution est incolore, il ne reste qu'à ajouter quelques gouttes de sulfure de sodium. Si la solution est colorée, c'est qu'elle peut contenir du fer. Si ce dernier est à l'état ferreux, la coloration disparaît à l'ébullition; dans le cas contraire, il est à l'état ferrique. Dans ce dernier cas, il faut procéder à un autre essai.

A la solution acide primitive, on ajoute quelques gouttes de solution d'hyposulfite de soude N/10. La quantité exacte dépend de la quantité de fer présente.

La solution est chauffée lentement jusqu'à près de l'ébullition; lorsqu'elle est décolorée, on ajoute le cyanure de potassium et AzH^3 comme il est dit plus haut.

P. T.

Distinction entre la galatithe et l'écaille. — M. WALTER (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 41). — La galatithe est obtenue par l'action du formol sur la caséine; elle ressemble beaucoup au celluloid. Lorsqu'on chauffe la galatithe avec AzO^3H , on obtient une poudre d'aspect cristallin, insoluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques.

L'écaille véritable est attaquée par AzO^3H et ne laisse qu'un squelette transparent.

Dosage du bismuth dans le xéroforme. — M. CONS-TANTIN KOLLO (*Pharmaceutische Post*, 1910, n° 526). — Pour doser le bismuth dans le xéroforme, l'auteur procède de la façon suivante: il pèse 2 gr. du produit, qu'il triture avec 20 à 25 cc. d'eau distillée; il introduit le mélange dans un vase jaugé de 100 cc., et il ajoute 10 cc. d'une solution normale de potasse; il chauffe au bain-marie, en ayant soin d'agiter le mélange jusqu'à ce que tout l'oxyde de bismuth soit complètement déposé; après refroidissement, il complète jusqu'au trait et il laisse déposer; de la solution limpide, qui contient le tribromophénylate de potassium, il prélève 50 cc., correspondant à 1 gr. de xéroforme, et, après addition de quelques gouttes de phénolphtaléine, il titre avec une solution normale d' HCl ; il arrête lorsqu'il se produit un brusque changement de couleur. Le tribromophénol se dépose sous forme de précipité caséeux; M. Kollo diminue de 5 le nombre de cc. d' HCl employés; on multiplie le chiffre obtenu par 0,331 et enfin par 100. Ce dernier chiffre indique la quantité de tribromophénol contenu dans 100 gr. de xéroforme.

On peut aussi déterminer le poids de l'oxyde de bismuth après filtration, lavage et séchage, ou après centrifugation.

Pour déterminer le xéroforme dans la gaze au xéroforme, on

opère de la façon suivante : on verse, sur 10 gr. de ladite gaze, 100 cc. d'un mélange de 99 parties d'acétone et de 1 partie d'acide azotique à 25 p. 100, et on les laisse en contact pendant une heure, en ayant soin d'agiter de temps à autre ; on prélève, à l'aide d'une pipette, 50 cc., qu'on introduit dans un flacon jaugé, et l'on évapore l'acétone sur un bain-marie. Le résidu contient de l'azotate de bismuth et le tribromophénol libre, qu'on peut doser par la méthode indiquée plus haut.

A. B.

Vanilline-acide chlorhydrique réactif du camphre naturel. — M. TUNMANN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1909, p. 692). — Au contact de la vanilline-acide chlorhydrique, le camphre naturel donne une coloration rouge, qui passe au bleu, puis au vert sous l'influence de la chaleur. Le camphre artificiel ne donnant pas cette réaction, on a pensé qu'elle était due à des impuretés contenues dans le camphre naturel, impuretés provenant des tissus végétaux avec lesquels il est en contact. On a recherché dans quelle partie du camphrier se trouve le corps donnant la réaction colorée. On a examiné les cellules à essence dans lesquelles se produit le camphre ; les expériences ont porté aussi sur le tronc ; on n'a pas réussi à obtenir la réaction colorée avec la vanilline-acide chlorhydrique. C'est dans les cellules du parenchyme et dans les rayons médullaires qu'on trouve la substance donnant la réaction en question.

Dosage colorimétrique de petites quantités de brome en présence de grandes quantités de chlore et de petites quantités d'iode. — MM. W.-J. DIBDIN et LÉONARD H. COOPER (*The Analyst*, 1910, p. 159). — La méthode est basée sur l'action du chlore libre sur les iodures et les bromures ; le brome et l'iode sont mis en liberté ; tous deux sont très solubles dans l'eau de chlore, l'iode étant le plus soluble. En liqueur fortement acide, le brome et l'iode ne sont presque plus solubles dans l'eau de chlore, mais l'iode reste toujours le plus soluble.

Pour ce dosage, les solutions suivantes sont nécessaires :

1° Solution de bromure de potassium contenant 0 gr. 001 de Br par cc.

2° Solution de SO^{H^2} contenant 50 p. 100 de SO^{H^2} en volume.

3° Solution saturée d'eau de chlore.

Mode opératoire. — On prend une quantité convenable de l'échantillon à analyser dans un grand vase cylindrique en verre (les tubes de Nessler de 100 cc. conviennent bien) ; on ajoute 10 cc. de la solution de SO^{H^2} ; on agite ; on ajoute ensuite l'eau

de chlore goutte à goutte jusqu'à ce que le maximum de coloration soit obtenu. Si l'on perçoit la coloration brune due à l'iode libre, il faut ajouter de l'eau de chlore jusqu'à disparition de celle-ci. L'intensité de la coloration due au brome libre est comparée avec la solution de bromure de potassium titrée, qu'on traite exactement de la même façon que l'échantillon à analyser.

En faisant des essais sur des liqueurs contenant, pour 0gr.1 de KBr, des quantités de KI variant de 0gr.005 à 0gr.1, l'auteur a constaté que, pour cette dernière proportion, l'erreur dans le dosage de KBr était de + 0,013.

L'erreur commise varie suivant la proportion d'iode. Lorsque celle-ci est d'environ moitié de celle du brome, les résultats sont à peu près exacts, mais lorsqu'elle n'est plus que d'un tiers, les résultats sont, au contraire, absolument exacts.

Dosage de l'iode en présence de bromures et de chlorures. — Pour ce dosage, l'iode est déplacé de l'iodure par l'eau de brome; les solutions nécessaires sont les suivantes :

1° Solution d'iodure de potassium contenant 0gr.0004 d'iode par cc.

2° Solution de SO^2H^2 contenant 50p.100 de SO^2H^2 en volume.

3° Solution d'eau de brome préparée comme suit : 2 cc. de brome pur sont dissous dans 200 cc. d'HCl pur et concentré et 20 cc. de cette solution sont amenés à 1 litre.

Mode opératoire. — On prend une quantité convenable de l'échantillon à analyser, qu'on place dans un tube de Nessler; on ajoute 10 cc. de la solution de SO^2H^2 , puis de l'eau de brome jusqu'à obtention de la coloration maxima; celle-ci est ensuite comparée avec la solution type de KI traitée de la même façon.

H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1910, par C. POULENC, J.-B. Baillièrre et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, Paris. Prix : 4 fr.

— Nous annonçons à nos lecteurs l'édition pour 1910 des *Nouveautés chimiques*. L'auteur a conservé à cet ouvrage le plan qu'il a adopté pour les éditions précédentes. Le premier chapitre comprend les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie; nous signalerons, parmi les appareils nouveaux que décrit l'auteur, le cryoscope de Dekhuyzen, le calorimètre-enregistreur qui permet d'enregistrer à tout instant le pouvoir calorifique maximum des gaz, et un autre calorimètre, celui de Boys.

Dans le deuxième chapitre, sont rangés les appareils de manipulation chimique proprement dite: on y trouve de nouveaux becs à gaz, de nouvelles étuves, parmi lesquelles celles du Dr Mahler, qu'on peut

chauffer à 400 degrés et au delà et qui permet une égale répartition de la température ; on y rencontre des appareils à extraction, entre autres celui de M. Armand Le Docte, imaginé pour le dosage du sucre dans la betterave par extraction alcoolique ; signalons encore les appareils destinés à préparer les gaz, ceux destinés à la filtration, ceux qui ont pour but de produire le vide ou l'air comprimé.

Le troisième chapitre est consacré aux appareils d'électricité applicables à la chimie ; parmi les appareils de chauffage, nous signalerons le four à induction de Dolter ; dans ce chapitre sont mentionnés les appareils destinés à l'étude de la radioactivité. Ce chapitre se termine par une étude sur le convertisseur Cooper-Hewitt à vapeur de mercure, destiné à transformer les courants alternatifs en courants continus.

Dans le quatrième chapitre sont réunis les nouveaux appareils s'appliquant à l'analyse chimique, tels que les dispositifs pour burettes etc. ; on y trouve aussi les appareils servant à l'analyse des gaz, l'appareil de M. Goutal pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air atmosphérique.

Enfin, le cinquième chapitre comprend les appareils usités pour la bactériologie, tels que l'autoclave à chauffage électrique de Lequeux, l'étuve autoclave d'Adnet, etc.

Nous sommes assuré d'avance que ce volume aura le même succès que ses devanciers.

La chimie de la matière vivante, par J. DUCLAUX, préparateur à l'Institut Pasteur. 1 vol. de 284 pages (F. Alcan, éditeur, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix : 3 fr. 50. — La chimie de la matière vivante est l'étude de l'ensemble des transformations par lesquelles la vie se maintient et se propage. Cette étude est assez avancée sur certains points pour qu'on puisse en présenter un résumé ne s'adressant pas aux seuls chimistes. Sur d'autres, les résultats acquis sont moins importants et ont permis seulement de décomposer le problème général de la vie en une série de résultats plus simples et susceptibles d'énoncés plus précis. La chimie vitale n'est pas essentiellement différente de la chimie du laboratoire : elles ont de très nombreux points communs, qui vont sans cesse en se multipliant, et l'on peut admettre dès maintenant qu'elles se réuniront bientôt en une seule. Toutes ces questions sont du domaine de l'expérience ; c'est aux doctrines philosophiques de venir s'y adapter, et les seules conclusions que veuille en tirer l'auteur sont celles qui résultent nécessairement de l'énoncé des faits.

Tabellen zum Eintauchrefraktometer (*Tables pour le réfractomètre à immersion*), par le Dr B. WAGNER, conseiller aulique. Sondershausen, 1907, chez l'auteur. Prix cartonné, 30 marks. — Les chimistes connaissent depuis longtemps la précision des méthodes optiques qui sont utilisées en chimie analytique et dont l'usage se répand de plus en plus. Pour généraliser la méthode *réfractométrique*, il était indispensable : 1° de simplifier le maniement du réfractomètre ; 2° de publier les indices d'un grand nombre de solutions aqueuses des corps les plus fréquents. La maison Zeiss a réalisé le premier desideratum par son réfractomètre à immersion, avec lequel on prend les indices aussi facilement qu'on observe les tem-

pérations avec un thermomètre. A. M. Wagner revient le mérite d'avoir publié dans le livre portant le titre ci-dessus les indices de réfraction d'environ 80 corps usuels en solution aqueuse de concentration variée, permettant ainsi d'en déterminer les titres avec une très grande précision. Les tables suivent les degrés de l'échelle spéciale adoptée par Zeiss, qu'on peut réduire en indices au moyen du tableau page 8. Une longue introduction, suivie d'une bibliographie détaillée, précède les tables et augmente notablement l'intérêt du livre, dont l'exécution matérielle est particulièrement soignée.

D. SIDERSKY.

Les sécheries agricoles, étude économique et technique de la dessiccation des produits agricoles, par D. SIDERSKY. 1 vol. de 176 pages, avec 14 fig. (Laveur, éditeur, 13, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : 3 francs. — La conservation des produits et des résidus agricoles est un problème économique d'une très grande portée, dont la solution pratique est de nature à assurer l'équilibre du marché agricole par la stabilisation relative des cours des récoltes. La dessiccation des produits et des résidus de la ferme facilitera non seulement leur conservation, mais aussi leur transport, par la réduction au minimum de leur teneur élevée en eau. Des progrès énormes ont été réalisés, depuis quelques années, dans la dessiccation des matières premières et des résidus des industries agricoles. On a d'abord surmonté toutes les difficultés mécaniques ; ensuite, on a réussi à abaisser au minimum pratique le prix de revient de la dessiccation dans les applications les plus variées.

Le livre de M. Sidersky expose tout ce qui a été réalisé, dans cet ordre d'idées, en France et à l'étranger. Après un bref exposé de la question économique, l'auteur passe en revue toutes les applications déjà réalisées de la dessiccation des produits agricoles les plus variés, tels que *pulpes de sucrerie, betteraves, pommes de terre, topinambours, marcs de raisin, pulpe de féculerie, drèches de brasserie, lait et sous-produits de laiterie, bagasses de cannes à sucre, résidus d'abattoir, gadoues des villes*, en donnant partout tous les renseignements pratiques et les résultats d'observations. Il étudie ensuite, dans un chapitre spécial, les divers systèmes mécaniques proposés et utilisés pour la dessiccation, leurs modes d'emploi et les prix de revient dans les cas variés. Le dernier chapitre est consacré à l'organisation des sécheries agricoles et à la création des sécheries coopératives, avec, comme annexes, les documents sur la législation des sociétés coopératives.

C'est la première fois que la question de la dessiccation agricole est traitée dans toute son ampleur. L'auteur, qui s'adresse surtout aux agriculteurs, s'est efforcé d'en dégager le côté pratique et économique, ce qui ne manquera pas d'être apprécié par le public agricole à qui ce livre sera des plus utiles.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse. — Le n° 10 de la 2^e série (octobre 1909) renferme une étude de l'action d'HCl sur le linalol, le géraniol, l'alcool cinnamique.

Le n° d'avril 1910 commence la 3^e série de ce *Bulletin*. Nous y

trouvons des études sur les nouveaux tarifs de douane concernant les produits de la parfumerie, sur l'essence de fleur d'oranger, sur l'essence de criste marine, sur l'essence d'Ylang-Ylang.

La partie industrielle et la revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles renferment également des renseignements très utiles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Deuxième Congrès international du froid. — Le deuxième Congrès international du froid aura lieu à Vienne (Autriche) du 6 au 11 octobre 1910.

Le taux de la souscription est de 20 francs pour toutes les personnes assistant au Congrès ; il n'est que de 10 francs pour les membres de l'*Association internationale du froid*.

Pour les membres associés, c'est-à-dire les membres de la famille des congressistes, la cotisation est également fixée à 10 francs. Ces membres bénéficient, comme les congressistes, de la réduction des transports jusqu'à Vienne.

Les adhésions doivent être adressées à M. J. de Loverdo, secrétaire général de l'Association internationale du froid, 10, rue Denis-Poisson, à Paris.

Le Congrès comportera six sections : 1^{re} section, la science du froid ; 2^e section, production internationale du froid ; 3^e section, application du froid à l'alimentation ; 4^e section, application du froid aux autres industries ; 5^e section, application du froid aux transports ; 6^e section, administration et législation. Dans chacune de ces sections doivent être discutées des questions qui se trouvent indiquées dans le programme du Congrès. Le nombre de ces questions forme un total de 44, et nous regrettons de ne pouvoir les énumérer dans ce recueil, mais M. de Loverdo s'empressera d'envoyer le programme à tous ceux qui lui en feront la demande.

La vente des cacaos alcalinisés. — M. le ministre de l'Agriculture ayant demandé au Conseil supérieur d'hygiène son avis sur la question de savoir si l'on pouvait tolérer la vente des poudres de cacao additionnées de carbonate de potasse, qui font l'objet, en France, d'un commerce considérable, cette assemblée a été saisie d'un long rapport d'un de ses membres, M. Bordas, qui a fait une étude complète de la question envoyée à son examen. Il a rappelé qu'en Belgique, on ne tolère la mise en vente des cacaos traités chimiquement que sous les noms de *cacao alcalinisé*, *cacao soluble alcalinisé*, *cacao rendu soluble par un traitement au moyen d'un composé alcalin*, et sans que cette substance alcaline, calculée en carbonate de soude anhydre, puisse dépasser 3p.100 de la substance sèche. On a interdit formellement la vente des cacaos contenant une proportion supérieure à 3p.100 de carbonate de potassium.

En Roumanie, on ne peut vendre, sous la dénomination de *poudre*

de cacao soluble, que la poudre de cacao torréfiée renfermant au maximum 2p.100 de carbonate de potasse ou de soude.

En Italie, les cacaos solubles traités par les alcalis ne doivent pas contenir plus de 3p.100 de carbonate de potasse et ne doivent pas donner plus de 8p.100 de cendres.

En Suisse, l'addition de potasse ne doit pas dépasser 3p.100 de la poudre débeurrée.

En Autriche et aux Etats-Unis, on interdit la vente des cacaos additionnés d'alcalis.

En France, le Conseil supérieur d'hygiène avait à choisir entre deux solutions : soit interdire l'emploi du carbonate de potasse, soit obliger les fabricants à donner aux cacaos additionnés de carbonate de potasse une dénomination indiquant cette addition ; c'est cette dernière solution qu'il a adoptée, sur la proposition de son rapporteur, et il a décidé que les cacaos traités par les sels alcalins devraient être vendus sous le nom de *cacaos alcalinisés*.

ERRATUM

Dans le numéro de mai 1910, p. 207, nous avons publié une note intitulée : *Emploi du lacto-densimètre pour le contrôle du lait* ; dans le deuxième paragraphe de cette note, qui est ainsi conçu : « *Etant donné que la densité d'un lait donné diminue lorsque le lait est écrémé ; étant donné, d'autre part, que la densité de ce lait augmente lorsqu'il est mouillé, etc.* », une interversion s'est produite, et nos lecteurs ont d'eux-mêmes rectifié l'erreur commise en remplaçant le mot *diminue* par le mot *augmente*, et réciproquement.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 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

Procédé rapide de dosage du vanadium dans les minéraux et les produits industriels vanadifères,

par M. E. PINERUA-Y. ALVAREZ,
professeur à la Faculté des sciences de Madrid.

La détermination quantitative du vanadium dans les minéraux et produits industriels, tels que les alliages ferro-vanidifères, a été l'objet d'incessantes études, depuis Berzelius et Rose, par MM. Gerland, Goldschmidt, Roscoe, Norblad, Gooch et Gilbert, Gooch et Stockey, Hillebrand, Browning, Truchot, Maillard, Levisato, Hauser et beaucoup d'autres chimistes.

Quelques-uns des procédés imaginés sont très recommandables, mais nous croyons que le nôtre est plus avantageux à cause de sa rapidité et de son exactitude. On peut aussi l'appliquer avec de légères variantes à l'évaluation du molybdène et du tungstène ou wolframium dans leurs minerais ou produits métallurgiques.

Le procédé consiste à fondre de 0 gr. 50 à 1 gr. de minerai porphyrisé ou de substance vanadifère réduite en poudre très fine avec 7 ou 8 fois son poids de bioxyde de sodium très sec et pur, et de maintenir le mélange en fusion à la température du rouge pendant 15 ou 20 minutes ; lorsque la masse est refroidie, on la soumet à l'action de l'eau bouillante, et l'on sépare par filtration le résidu insoluble, qu'on lave soigneusement sur le filtre ; le filtratum alcalin est acidifié avec SO^2H^2 ; on ajoute de l'alcool, et, sans séparer le précipité, s'il y en a, on fait passer dans le liquide un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à saturation.

Il est convenable de prolonger l'action du gaz réducteur pendant assez longtemps, surtout si la substance analysée contient de l'arsenic.

On filtre, si c'est nécessaire, le liquide bleu obtenu, et l'on élimine par la chaleur l'alcool et le gaz sulfureux, en favorisant, à la fin, l'expulsion de ce gaz au moyen d'un courant d'anhydride carbonique.

Si le minerai ou la substance vanadifère contient de l'arsenic comme par exemple l'endlichite (1), la chiléite (2), l'aréoxène (3),

(1) GENTH et COLLIE, *J. prakt. Chem. Soc.*, 1899, 55, 94.

(2) DOMEYKO. *An. Min.*, 1848, 74, 150.

(3) BERGMANN, *Jahrbuch Mineral*, 1857, 397.

l'ensynchite (1) et le chloro-arsenico-vanadate de plomb de Santa Marta (mine Clemente) de la province de Badajoz (Espagne), on soumet de nouveau le liquide bleu, après avoir expulsé le gaz sulfureux, à un courant d'hydrogène sulfuré, de manière à obtenir le précipité jaune de trisulfure d'arsenic (2).

Celui-ci est séparé par filtration; on élimine le gaz sulfhydrique en faisant bouillir le liquide, et enfin l'on évalue le vanadium dans la solution bleue au moyen du permanganate de potassium en solution à 1 p. 1000; on titre la solution de permanganate avec une solution à 1 p. 1000 de métavanadate ammonique bouillie avec la lessive de soude jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque; on la réduit par le gaz sulfureux après l'avoir acidifiée fortement par SO^2H^2 , en opérant à chaud et dans les mêmes conditions de concentration, d'acidité et de température qu'avec la substance analysée; l'opération est terminée lorsque le liquide bleu se décolore, par suite de la transformation du sel hypovanadique en vanadique qui présente une légère teinte rose permanente.

En procédant comme nous l'avons indiqué, on obtient des résultats très exacts et plus rapidement qu'avec d'autres procédés.

En opérant sur la vanadite de Santa Marta, nous avons trouvé une quantité d'arsenic à l'état d'orthoarséniate qui coïncide presque exactement avec la formule $(\text{VaO}^4)^2(\text{AsO}^4) \text{Pb}^4 (\text{ClPb})$, de sorte qu'on doit la considérer comme un *chlorarsénivanadate -o- de plomb*.

Appareil pour le dosage de la cellulose,

Par M. Ach. GRÉGOIRE, directeur *ad interim* de la station de chimie et de physique agricoles à Gembloux, et M. E. CARPIAUX, assistant.

On entend, par cellulose, en alimentation, un mélange très complexe de cellulose proprement dite, de pentosanes, de substances incrustantes et spécialement de lignine.

La détermination de cette substance est une opération fréquente dans les essais de produits destinés à l'alimentation. De plus, les recherches de ces dernières années, particulièrement celles de O. Kellner (3) ont montré que l'utilisation des fourrages fibreux par les animaux est fortement influencée par la teneur de ces aliments en cellulose. Conséquemment, le dosage de la

(1) RAMMELSBERG. *Sitz. preust. Akad.*, 1864, 40.

(2) La quantité d'arsenic trouvée a été de 5,24 p. 100.

(3) O. KELLNER. *Die Ernährung der landw. Nutztiere*, 5^e édition, p. 161.

cellulose dans ces fourrages est indispensable pour la détermination de leur valeur alimentaire. Il est donc à prévoir qu'avec l'application pratique des données nouvelles, la détermination de la cellulose deviendra une opération de plus en plus fréquente dans les laboratoires agricoles.

La méthode élaborée par Henneberg et Stohmann à la station agronomique de Weende consiste à traiter la substance à analyser, successivement par SO_4H^2 à 1,25p.100, par une lessive de potasse à 1,25p.100, par l'alcool et par l'éther, dans le but d'enlever les hydrates de carbone solubles ou facilement hydrolysables, les acides organiques, les substances protéiques, les matières grasses et cireuses et les cendres. Le mode d'exécution indiqué par ces auteurs exige un temps considérable, beaucoup de travail, et, en même temps, il n'assure pas un grand degré d'exactitude.

Un premier perfectionnement y a été apporté par Holdefleiss (1), qui opère les décoctions nécessaires et les filtrations consécutives dans une poire en verre fermée à sa partie inférieure par un tampon-filtre en asbeste ; le chauffage se fait dans la poire même par injection de vapeur. Stift (2) a ensuite transformé la poire de Holdefleiss en la divisant en deux parties, la poire elle-même et le filtre, qui se réunissent par un joint rodé.

Ces modifications n'étaient pas encore suffisamment pratiques, et la Commission franco-belge-hollandaise les a repoussées récemment. Nous trouvant en présence d'un grand nombre de dosages de cellulose à effectuer, nous avons été tout naturellement amenés à examiner le problème à nouveau.

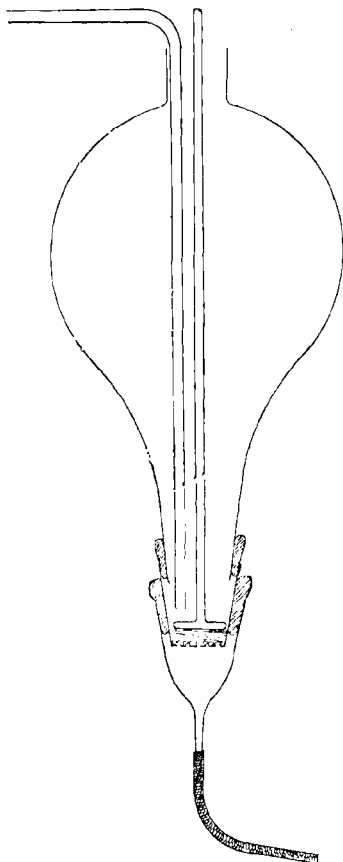
Remarquons d'abord que la solution acide et la solution alcaline qu'on doit employer sont de très faible concentration, et que, pour ce motif, il ne semble exister aucune objection à l'emploi d'un appareil avec joint en caoutchouc. Notons ensuite que la décoction sur le filtre en asbeste, telle que l'indiquent Holdefleiss et Stift, présente des difficultés par suite de la dilatation de l'air dans le flacon à vide sur lequel la poire est montée ; d'autre part, la filtration devient impossible pour certaines substances, telles que les tourteaux de lin, les crottins, etc.

Ces points étant établis, nous avons imaginé l'appareil représenté par la figure ci-contre. Comme filtre, nous employons un creuset de Gooch en porcelaine, grand modèle ; sur ce creuset,

(1) *Landw. Jahrbücher*, 1877, p. 403.

(2) *Oester. Ung. Zeitschr. für Zuckerindustrie*, 1896. Tiré à part, p. 41.

nous montons, au moyen d'un joint en caoutchouc, une poire d'une capacité d'un litre environ ; d'autre part, le creuset est



fixé, par un joint en caoutchouc, sur un entonnoir, et celui-ci reçoit un tuyau en caoutchouc de 0m.50 de longueur environ.

Le filtre est constitué par une mince couche de fragments de quartz, puis par un lit d'asbeste à longues fibres d'environ 1 centimètre d'épaisseur. Pour empêcher qu'il soit dérangé par les remous du liquide, on le charge avec une bague en verre à large tête plate. Le chauffage est effectué par une injection de vapeur amenée par un tube en verre.

Cet appareil est monté sur un support en bois qui peut en recevoir un certain nombre. Une chaudière en cuivre, munie d'un tube de sûreté et d'un tube de distillation, porte des prises de vapeur avec robinet. Pour empêcher le filtre de fonctionner, il suffit de relever à hauteur convenable l'extrémité du tuyau en caoutchouc. Comme

le volume d'air emmagasiné dans l'entonnoir est faible, il n'y a pas à craindre un dérangement du filtre par suite de la dilatation de cet air.

Le mode opératoire est très simple : l'appareil étant monté comme on vient de le voir, on verse dans la poire la prise d'essai, puis la solution bouillante d'acide ou de potasse ; on introduit ensuite la vapeur, et l'on règle le dégagement de celle-ci de manière à obtenir une ébullition bien franche ; après une demi-heure d'ébullition, on supprime l'arrivée de vapeur, et l'on abaisse l'extrémité du tuyau en caoutchouc ; la filtration s'opère alors naturellement et généralement avec une rapidité assez grande. Ce n'est que lorsqu'on traite certaines substances (tourteau de lin, de coton, etc.) qu'elle est assez lente. L'emploi du

vide pour l'accélérer n'est cependant pas à conseiller ; il produit un tassement de la matière qui arrête souvent tout écoulement.

Le résidu est lavé à l'eau chaude dans la poire même. Après le traitement par la potasse, on l'introduit dans le creuset au moyen d'un jet d'eau, après avoir retiré l'agitateur, puis on détache la poire. Le lavage à l'alcool et à l'éther se fait ensuite dans le creuset même et avec l'aide du vide si c'est nécessaire.

Le creuset et son contenu sont ensuite pesés après dessiccation et après calcination au moufle. La différence entre les deux pesées donne la cellulose.

Un opérateur peut aisément, en employant 6 poires, exécuter 12 dosages par jour, qui, avec l'ancien système, auraient exigé au moins 4 jours. Il faut ajouter que la concordance obtenue dans les dosages est des plus satisfaisantes (1).

Appareil pour lavage automatique,

Par M. ACH. GRÉGOIRE, directeur *ad interim* de la station de chimie et de physique agricoles de Gembloux.

Lorsqu'on doit préparer une quantité un peu considérable de certains corps, il arrive souvent que les lavages constituent une opération fastidieuse, surtout s'il s'agit de substances non cristallisées et obstruant plus ou moins les pores des filtres. Ce sont des difficultés de ce genre qui m'ont amené à construire l'appareil pour lavage automatique dont la description suit. Je crois d'autant plus utile de le faire connaître qu'il peut être construit sans frais dans tout laboratoire.

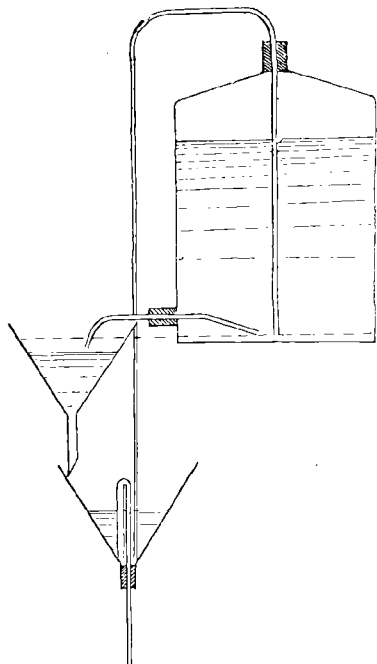
Il se compose d'un vase de Mariotte d'une capacité convenable, destiné à recevoir le liquide destiné au lavage. Il est bon que la tubulure servant à l'écoulement de ce liquide soit à une certaine hauteur au dessus du fond, sinon le tube d'écoulement doit être recourbé en col de cygne. Ce tube d'écoulement doit avoir un diamètre assez faible pour empêcher toute rentrée d'air. Le tube de rentrée d'air est recourbé en forme de siphon ; la branche intérieure doit arriver près du fond du vase et la branche extérieure doit avoir une certaine longueur.

L'entonnoir contenant la matière à laver se place de façon que son bord supérieur soit à un niveau supérieur à celui du fond du vase de Mariotte. Un second entonnoir de grandeur convenable est placé sous le premier. Sa douille est munie d'un bouchon par

(1) Ce travail a été publié antérieurement dans le *Bulletin de la Société chimie de Belgique*.

lequel passe un petit siphon en verre. Il faut que la courte branche de ce siphon ait un diamètre suffisant pour assurer le désamorçage complet lors de la vidange.

Enfin, il faut que l'extrémité du siphon par lequel l'air rentre



dans le vase de Mariotte arrive au fond de ce second entonnoir à quelques millimètres au-dessus de l'ouverture du siphon à eau. Le fonctionnement de l'appareil ainsi constitué est très simple.

On règle la quantité de liquide à amener sur le filtre en enfonçant plus ou moins le siphon dans le vase de Mariotte ; on règle ensuite le remplissage du filtre en enfonçant ou en retirant le petit siphon de vidange de l'entonnoir inférieur.

Les premières fractions de liquide filtrant, en s'accumulant dans l'entonnoir inférieur, bouchent l'ouverture du siphon de rentrée

d'air. Le vase de Mariotte se trouve fermé et ne débite plus de liquide. Lorsque le filtratum a atteint le sommet du siphon de vidange, celui-ci s'amorce ; l'entonnoir inférieur se vide et ouvre en même temps la rentrée d'air du flacon de Mariotte, qui peut ainsi fonctionner de nouveau.

Il est possible de régler le tout de façon qu'il ne reste que quelques cc. dans le filtre avant son remplissage. Le lavage est donc méthodique. Si l'on désirait plus d'exactitude, on emploierait, au lieu de l'entonnoir inférieur, un vase cylindrique. L'appareil ainsi constitué fonctionne parfaitement et ne demande aucune surveillance.

On peut couvrir les entonnoirs avec des verres de montre perforés pour éviter l'évaporation (1).

(1) Ce travail a été publié antérieurement dans le *Bulletin de la Société chimique de Belgique*.

Dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque.

Par M. Ach. GREGOIRE, directeur *ad interim* de la station de chimie et de physique agricoles à Gembloux.

Quoique les traités généraux d'analyse chimique indiquent parfaitement le titrage direct de l'ammoniaque (1), tous les ouvrages spéciaux prescrivent le titrage indirect. On reçoit le distillatum renfermant l'ammoniaque dans un excès de liqueur acide titrée, puis on titre l'excédent d'acide au moyen d'une solution alcaline.

Cette façon d'opérer offre de graves inconvénients : en premier lieu, la préparation et la conservation de la solution alcaline titrée présentent des difficultés sérieuses. Très souvent, on renonce même à préparer une liqueur d'un titre déterminé, et l'on se contente d'un titre arbitraire, ce qui allonge inutilement les calculs. En second lieu, la liqueur a toujours une tendance à se modifier soit par carbonatation, soit par l'attaque des parois en verre du flacon qui la contient. Si l'on parvient assez aisément à préserver la solution de l'action de l'acide carbonique de l'air, il est plus difficile d'écartier la seconde cause d'altération, et l'on se borne à déterminer le titre à nouveau de temps à autre. Enfin, lors du titrage en retour, le virage d'un grand nombre d'indicateurs manque de netteté par suite de la dissociation hydrolytique du sel ammoniacal formé. Ce phénomène est surtout marqué lorsqu'on opère sur des solutions d'une certaine concentration (2).

Le sulfate d'ammoniaque est scindé dans une certaine proportion en SO^+H^2 et AzH^+OH .

L'affinité chimique du premier de ces corps étant plus grande que celle du second, la liqueur a une tendance à avoir une réaction acide. Le virage, quelle que soit la liqueur alcaline employée pour le titrage, est produit par l'action de l'ammoniaque sur l'indicateur. La combinaison qui résulte de cette action est elle-même hydrolysée dans une certaine mesure, de sorte qu'en dernière analyse le virage dépend d'un équilibre entre SO^+H^2 , AzH^+OH et l'indicateur, et il est, par suite, progressif. Ce n'est qu'avec des indicateurs à caractère acide très accentué, comme le méthylorange, qu'il est bien net.

Le titrage direct écarte d'emblée tous les inconvénients de la

(1) L. L. DE KONINCK. *Traité de chimie analytique minérale*, t. I, p. 255.

(2) VAN 'T HOFF. *Leçons de chimie physique*, 1^{re} partie, p. 122.

W. OSTWALD. *Les principes fondamentaux de la chimie analytique*, p. 163.

solution alcaline et donne un virage d'une netteté remarquable, même en solution concentrée et avec des indicateurs qui, comme l'acide rosolique, sont généralement considérés comme impropres au dosage de l'ammoniaque. Les conditions sont, en effet, tout autres que dans le titrage en retour. Le virage est produit par $\text{SO}\cdot\text{H}^2$, corps doué d'une forte affinité, et cette action n'est pas contrariée par la dissociation du sulfate d'ammonium formé.

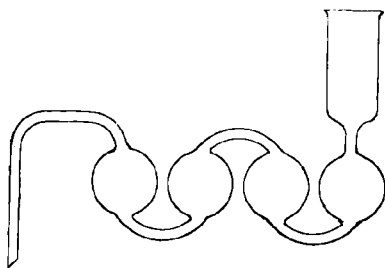
Enfin, cette façon d'opérer n'exige qu'un mesurage, d'où suppression d'une nouvelle cause d'erreur.

Ce sont ces considérations qui nous ont amené à essayer le titrage direct. Nous avons exécuté plusieurs essais de contrôle. Nous n'en rapporterons qu'un exécuté par M. Hendrick. Des prises de 50 cc. d'une solution décime-normale de chlorure d'ammonium ont été distillées avec un excès de potasse; on a obtenu :

Titrage immédiat.	25 cc. de $\text{SO}\cdot\text{H}^2 \text{ N}/5$
Titrage après 1 heure	} Le ballon étant ouvert : 24 cc. 8
Titrage après 1 heure 1/2	

Le dosage de l'ammoniaque par le chlorure de platine sur la même prise d'essai a fourni 0gr.07027 d'azote.

Pratiquement, il n'y a donc aucune perte à craindre pendant le titrage. Il faut naturellement opérer la distillation au moyen



d'un appareil muni d'un réfrigérant efficace. Il est bon que l'extrémité du tube adducteur plonge assez loin dans le récipient qui reçoit le distillatum. Il faut aussi veiller à ce que ce récipient ne soit pas chauffé par la flamme

qui se trouve sous le ballon à distiller. Comme tube de sûreté, on peut utiliser le dispositif ci-dessus, qui fonctionne d'une façon satisfaisante; les boules ont 10 à 15 cc. de capacité. Si l'on opère sur de très fortes quantités d'ammoniaque, il faut avoir soin de mettre un peu d'eau distillée dans le récipient avant la distillation de l'ammoniaque.

Moyennant ces quelques précautions, qu'il est très facile de prendre, le titrage direct de l'ammoniaque n'offre que des avantages (1).

(1) Ce travail a été publié antérieurement dans le *Bulletin de la Société chimique de Belgique*.

Etude médico-légale de la réaction à la benzidine dans la détermination des taches de sang,

Par M. F. BORDAS.

La benzidine ou diamido ϕ phényle est la base de toute une série très intéressante de couleurs.

Oskar et Rudolf Adler, en 1904, ont été les premiers à signaler la réaction caractéristique que cette substance exerce par oxydation en présence du sang.

Macweeny, professeur de bactériologie à l'Université catholique de Dublin, a repris cette application et l'a étendue à la recherche si délicate des traces de sang sur les vêtements.

Le procédé consiste à recueillir des fragments de tissu par grattage, par exemple, et à projeter la poudre dans une solution de benzidine dans l'acide acétique, additionnée d'eau oxygénée ; chaque particule qui renferme du sang se colore en bleu ; d'après Macweeny, la réaction est sensible à 1/200.000.

Ayant eu, à la suite d'une expertise médico-légale, à déterminer la nature de taches suspectes de sang répandues sur différents objets, j'ai, connaissant par expérience le peu de valeur des principaux réactifs colorés préconisés jusqu'ici, essayé le procédé indiqué par Macweeny.

Comme on le verra dans la suite, le mécanisme de cette réaction, si simple en apparence, est des plus complexes. On est obligé de faire intervenir des influences diastasiques, zymases peroxydantes, dont le rôle et peut-être même l'existence sont loin d'être parfaitement démontrés.

Je vais d'abord montrer, contrairement à l'opinion émise par Oskar et Rudolf Adler, que la benzidine oxydée n'est pas un réactif caractéristique du sang.

Il me suffira, pour le prouver, d'énumérer un certain nombre de substances qui fournissent la réaction de Macweeny ; parmi les liquides organiques autres que le sang, je citerai le pus et les sérosités ; certains jus de fruits acides (pommes, poires), sont dans le même cas ; certains sucres de plantes (épinards, oseille, cresson, carotte) donnent une réaction très nette en présence de la benzidine.

On conçoit que cette liste puisse être plus longue encore, car que faut-il pour que la réaction de Macweeny se produise ? Il faut que l'eau oxygénée soit décomposée, qu'il y ait ensuite oxydation de la benzidine en présence d'un sel de fer. Ces conditions se rencontrent très fréquemment dans les liquides appartenant

au règne animal ou végétal, Il y a plus : une foule de liquides colloïdaux, l'oxalate ferreux, l'argile colloïdale, réagissent avec une égale intensité ; les matières minérales finement pulvérisées ou poreuses, comme le talc, le tripoli, le sable, l'alumine, la pierre ponce, les matières organiques telles que la cellulose, donnent aussi une réaction bleue très vive avec la benzidine.

On le démontre très facilement de la façon suivante : on prend de la pierre ponce ordinaire ; on verse deux ou trois gouttes d'eau oxygénée sur les fragments, et l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de benzidine ; au bout de quelques minutes, les fragments de ponce se colorent en bleu d'une façon souvent inégale, suivant la répartition du fer existant dans la ponce.

Si l'on prend de la pierre ponce préalablement traitée par l'eau régale, de façon à lui enlever toute trace de fer, il ne se produit aucune coloration.

Il résulte de ces faits que tous les corps pulvérulents ou poreux qui décomposent l'eau oxygénée et qui, en outre, contiennent du fer sont susceptibles de produire la réaction bleue avec la benzidine.

Il reste maintenant à examiner ce qui se passe avec les liquides colloïdaux et avec le sang en particulier. Le sang décompose très vivement l'eau oxygénée, et le dégagement d'oxygène est tellement actif que certains auteurs ont cru nécessaire d'admettre l'existence, d'ailleurs purement hypothétique, d'une *catalase* ou diastase spéciale pour expliquer le phénomène. Cette décomposition de l'eau oxygénée est due tout simplement à l'état colloïdal, qui est d'ailleurs détruit vers 85°.

Il en résulte que du sang qui aurait été chauffé au-dessus de cette température ne donnerait plus de réaction avec la benzidine. La technique indiquée précédemment par Macweaney est donc en défaut.

Mais étant donné ce que nous savons sur le mécanisme de cette réaction colorée, on conçoit qu'il soit très facile de suppléer à ce manque de sensibilité.

Il suffira de rétablir le catalyseur détruit par la chaleur en faisant agir par exemple la cellulose pure. Cette remarque est intéressante au point de vue médico-légal, car le sang peut, en effet, avoir été répandu sur une étoffe qui aura été lavée ensuite avec de l'eau plus ou moins chaude.

Le procédé que j'indique est donc des plus simples et s'applique déjà à la recherche du sang avec la teinture de gaïac, etc.

On fait une empreinte humide de la tache suspecte, en ayant la précaution de n'employer à cet effet que du papier à filtrer

lavé aux acides, sans quoi les traces de fer qui existent dans le papier ordinaire suffiraient à donner une réaction bleue ; on verse ensuite sur cette empreinte une goutte ou deux d'eau oxygénée, puis quelques gouttes d'une solution de benzidine.

Dans ces conditions, la réaction se produit presque instantanément avec du sang porté même à 410°.

Que doit-on conclure au point de vue médico-légal de l'ensemble des faits que je viens d'exposer ?

Je considère que l'expert doit, dans le cas d'une réaction positive avec la benzidine, rechercher la nature des taches suspectes par des *procédés plus rigoureux avant de conclure*. Au contraire, et c'est là, à mon avis, le principal avantage de la méthode, lorsque la réaction aura été négative, il pourra se dispenser de poursuivre plus loin ses investigations.

Les huiles de graissage pour automobiles et leurs fraudes.

Par M. P. CARLES.

Lorsqu'on songe au nombre d'autovéhicules de toute espèce qui ont été créés depuis vingt ans (automobiles de route, canots, aréoplanes), lorsqu'on se souvient que tous ont des machines des plus délicates dont les rouages, minutieusement ajustés, demandent à être continuellement lubrifiés, on comprend que les huiles fines de graissage soient de plus en plus demandées, et l'on s'explique l'intérêt que présente leur pureté.

On exige d'elles qu'elles ne contiennent aucune substance solide en suspension (1) ; qu'elles soient neutres, de façon à ne pas attaquer les métaux ; qu'elles puissent résister sans s'altérer à de hautes températures ; enfin, et par dessus tout, qu'elles ne contiennent pas d'huile de résine. Quoique cette condamnation de l'huile de résine soit générale, on n'a pu nous en donner la cause ; peut-être est-ce parce qu'elle est plus aisément volatilisable par la chaleur que celle d'usage courant ; elle a cependant une densité plus élevée (983) que les huiles minérales en question (900 à 925).

Pour déterminer la valeur de ces huiles au point de vue de leur usage, les praticiens ne connaissent d'autre moyen que de s'en servir pendant une journée en forçant les vitesses et d'exa-

(1) Il serait prudent surtout pour les moteurs d'aéroplanes, de ne se servir que d'huiles bien filtrées et de conserver le fond du bidon pour un nouveau filtrage. S'il y a de l'eau, elle se trouve aussi dans les parties lourdes. A cause de la température surélevée des rouages, la présence de l'eau doit être évitée.

miner le soir les rouages ; ce procédé est long et coûteux ; de plus, il peut être dangereux, si l'huile a subi certaines fraudes. Il y a donc lieu de recourir à l'essai chimique.

Ces huiles, d'origine minérale, paraissent être le produit de la distillation des mazouts ou queues de distillation des pétroles russes ; elles appartiennent au groupe des paraffines ; elles sont toujours épaisses, brunes, mais de nuance variable selon l'incidence des rayons lumineux ; la chaleur les liquéfie, puis elle les réduit en vapeurs épaisses, ainsi qu'on peut s'en convaincre en en chauffant une goutte sur une feuille de papier au-dessus de la flamme d'une bougie ; elles sont très solubles dans l'éther, ce qui permet de vérifier si elles contiennent des corps en suspension et même de les doser. Tout corps insoluble est au moins suspect ; tout corps infusible est nuisible.

La plombagine, à cause de ses propriétés lubrifiantes, est seule tolérée dans certains pays. Néanmoins, il faut être circonspect à son égard, parce que d'abord il y a des espèces fort impures et ensuite parce qu'elle se prête à d'autres falsifications. En tout cas, la fraude par l'huile de résine restant toujours la plus difficile à dévoiler, nous espérons que la méthode suivante pourra rendre quelques services.

Cette méthode repose sur la réaction colorée de la colophane indiquée par M. Sans, du laboratoire des résines de Bordeaux, (*Annales de chimie analytique*, 1909, p. 140). L'auteur la décrit comme suit : « Si, dans un tube à essais, on ajoute à 1 ou 2 cc. de sulfate « neutre de méthyle et une très petite quantité de colophane et si « l'on chauffe légèrement, on aperçoit une coloration qui passe « par le rose, le violet et le violet foncé et qui disparaît lors- « qu'on augmente la température en ne laissant qu'une légère « teinte brune ».

Les moindres traces d'huile de résine donnent sensiblement les mêmes colorations, mais sans atteindre le violet. Si l'huile est émulsionnée dans l'eau, la réaction se fait très bien surtout à froid. Mais si l'essence est dissoute dans l'alcool, la coloration ne se produit pas.

Pour faire l'essai, on opère de la manière suivante : dans un tube bouché, on emploie de 3 à 5 gr. d'huile suspecte, qu'on additionne d'environ 5 fois autant d'alcool à 60° ; on chauffe au bain-marie à 40-50°, de façon à fluidifier l'huile, et l'on détermine par agitation violente une véritable émulsion ; on refroidit dans l'eau. Dans ce milieu, les globules gras se ressolident, et, si l'on retourne le tube doucement 3 ou 4 fois, ils reforment une seule masse, qui surnage ou non l'alcool suivant la den-

sité de l'huile ; on jette le tout sur un filtre ; le filtratum limpide est recueilli dans une capsule et porté au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'alcool seul ; on laisse refroidir ; si l'on ajoute au liquide aqueux du sulfate de méthyle goutte à goutte, l'apparition de la couleur rouge trahit la présence de l'huile de résine. Cette couleur disparaît assez rapidement avec les premières gouttes, mais les suivantes, jusque vers 2 ou 3 cc., augmentent l'intensité et la durée de la coloration.

On doit se souvenir que la réaction est nulle avec l'extrait obtenu à l'aide de l'alcool à 90-95° ; on notera encore qu'elle est bien moindre avec le résidu laissé par l'alcool à 60° et qu'elle est nulle si la dessiccation de cet extrait est absolue. L'emploi de l'alcool à 60° s'impose pour ne pas toucher aux huiles paraffinées ; la conservation de l'eau de cet alcool, après évaporation à moitié, est nécessaire pour arriver au maximum de sensibilité.

Des essais synthétiques nous ont permis de constater qu'on trouve aisément par ce moyen 1p.100 d'huile de résine et même moins.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Altération des capsules recouvrant les récipients contenant des produits alimentaires à base de vinaigre. — MM. PERRIER et FOUCHET, du laboratoire municipal de Rennes (*Annales des falsifications* d'octobre 1909). — On se sert de capsules en plomb étamé (soit par placage, soit par galvanoplastie) pour recouvrir l'orifice des vases renfermant des eaux minérales, des cornichons, de la moutarde, etc.

En 1881, on a constaté, en Algérie, sur les bouchons de certaines eaux minérales gazeuses, la présence d'un dépôt blanchâtre, qui n'était autre chose que du carbonate de plomb, formé aux dépens du gaz carbonique contenu dans l'eau ; la dose de ce sel était de 10 centigr. par bouteille ; comme il se pouvait que, lors du débouchage de la bouteille, le carbonate de plomb tombât dans le liquide, le Conseil d'hygiène d'Alger émit l'avis que tout récipient renfermant une substance alimentaire ne pourrait porter une capsule de plomb étamé que si la capsule était isolée du bouchon par un enduit protecteur, du silicate de potasse par exemple. Cet avis reçut l'approbation du Conseil supérieur d'hygiène de France, et un arrêté ministériel rendit obligatoire sur tout le territoire français la pratique du silicatage.

Cette opération a donné de bons résultats pour les eaux minérales, mais non pour les moutardes et les autres conserves au

vinaigre. En effet, les capsules qui recouvrent les bouchons des flacons contenant ces produits s'altèrent rapidement et se recouvrent intérieurement d'un dépôt blanchâtre qui pénètre dans les fissures du bouchon de liège. L'analyse de ce dépôt a prouvé qu'il était constitué par un mélange de carbonate et d'acétate de plomb. Le mécanisme de la formation du carbonate de plomb est évidemment le même que celui de la formation de la céruse par le procédé hollandais : plomb en présence de vapeurs d'acide acétique (qui traversent facilement le bouchon et ne sont pas arrêtées par la couche de silicate de potasse) et de l'acide carbonique de l'air.

Au moment du débouchage des récipients, il peut y avoir projection involontaire de composés plombiques dans la substance alimentaire, et la quantité de ces composés atteint quelquefois 30 centigr. Il est vrai que le consommateur qui mange de la moutarde ou un cornichon n'absorbe qu'une très minime proportion de plomb ; néanmoins, MM. Perrier et Fouchet estiment qu'il y a intérêt à ce que le Conseil supérieur d'hygiène prenne de nouvelles mesures et réglemente à nouveau le capsulage des produits à base de vinaigre.

L'enduit silicaté est insuffisant ; il en est de même pour le plâtre que certains fabricants ont employé et qui se laisse traverser aussi par les vapeurs acétiques. MM. Perrier et Fouchet émettent l'avis que la fermeture qui semble présenter les meilleures conditions d'imperméabilité est celle dans laquelle le bouchon, entouré d'un papier paraffiné qui l'isole du liquide, est ensuite enduit d'une couche de paraffine par immersion du flacon bouché dans un bain de ce produit.

Recherche de l'urotropine dans les mouts et les vins. — M. VOISENET. — Depuis quelque temps, on se sert de l'urotropine ou hexaméthylène-tétramine pour désulfiter les vins, surtout les vins blancs. Indépendamment des procédés officiels qui sont pratiqués pour rechercher l'urotropine, d'autres moyens ont été préconisés, en particulier ceux basés sur l'emploi du bisulfite de rosaniline, qu'on fait agir soit directement sur le vin fortement acidifié, soit sur le produit de la distillation du vin acidulé par SO^2H^2 . Le réactif se colore en violet si le vin a été additionné d'urotropine.

Cette réaction n'est pas spécifique pour la formaldéhyde, puisqu'elle se produit avec toutes les aldéhydes, notamment avec l'aldéhyde acétique, qu'on rencontre dans tous les vins, surtout dans les vins vieux.

Pour rechercher sûrement l'urotropine, une méthode ne peut donner des résultats certains que si elle se traduit par une régénération de la formaldéhyde, qu'on sépare par distillation et

qu'on caractérise colorimétriquement, et cette réaction colorée doit être spécifique pour la formaldéhyde.

M. Voisenet a signalé, en 1905, (1) une méthode remplissant ces conditions et consistant dans l'obtention d'une coloration violette lorsqu'on traite une substance albuminoïde par HCl légèrement nitreux en présence de traces d'aldéhyde formique. Dans les mêmes circonstances, les autres aldéhydes grasses donnent des réactions incolores ou de coloration différente.

Pour appliquer cette réaction, on prépare HCl nitreux en ajoutant à 200 cc. d'HCl pur et concentré ($D = 1,18$) 0 cc. 4 d'une solution de nitrite de potasse à 3,6 p.100.

On prépare le réactif albumineux en battant un blanc d'œuf avec 5 à 7 cc. d'eau distillée; on filtre sur une toile en exprimant; on obtient ainsi une solution d'albumine à 10 p.100 environ.

Mode opératoire. — On prend 25 cc. de vin, qu'on acidifie avec 2 gouttes de SO^{H}_2 ; on introduit ce vin dans un ballon muni d'un tube de condensation entouré d'un réfrigérant sur une longueur de 20 centim.; on distille lentement; on reçoit le distillatum dans une éprouvette graduée de 50 cc.; on rejette les 5 premiers cc. et l'on recueille les 5 cc. suivants; on ajoute à ces 5 cc. 1 cc. de réactif albumineux, puis 3 volumes ou 18 cc. de réactif chlorhydrique nitreux; on agite; on transvase le liquide dans un tube à essai, qu'on chauffe au bain-marie à 50°; il se produit une coloration violette si le vin contenait de l'urotropine. Un vin contenant seulement 1 centigr. de ce corps et 50 centigr. de SO^{H}_2 donne une coloration intense.

Cette méthode permet de déceler l'urotropine dans un vin n'en contenant que 1 milligr. par litre, même en présence de 50 centigr. d'acide sulfureux; or les quantités de cet anti-soufre qu'on ajoute au vin sont toujours supérieures à ce chiffre, attendu qu'elles sont toujours proportionnelles à la quantité d'acide sulfureux qu'elles doivent dissimuler.

Un vin fortement sucré (100 ou 150 gr. de sucre par litre), soumis à la distillation en présence de l'acide sulfurique dans les conditions précédentes, ne donne de formaldéhyde décelable par le réactif albumine-acide chlorhydrique nitreux que dans les fractionnements qui suivent les 10 premiers centimètres cubes.

Cette méthode peut se prêter à un dosage colorimétrique à condition d'acidifier suffisamment le vin pour dégager toute l'aldéhyde formique combinée et d'utiliser, pour la préparation de l'échelle, un vin à teneurs sulfiteux et sucrée équivalentes à celles du vin incriminé; ce dosage sera avantageusement contrôlé par celui de l'ammoniaque existant dans le liquide non distillé.

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

La formation de l'aldéhyde formique dans l'action des acides sur les solutions de sucre est un fait que M. Voisenet se propose de préciser ; si l'on tient compte de sa présence parmi les produits d'oxydation de l'alcool éthylique, la question de l'urotropine dans les vins présente un autre problème intéressant, à savoir si des traces d'aldéhyde formique ne prendraient pas naissance à côté de l'aldéhyde éthylique dans les vins et les eaux-de-vie, surtout pendant leur vieillissement.

Recherche de l'urotropine dans les vins. — M. CH. BLAREZ (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1910). — On se sert, depuis quelques temps, de l'urotropine ou hexaméthylène-tétramine pour désulfiter les vins ; c'est une opération frauduleuse sur laquelle l'attention a été appelée par une circulaire de M. le ministre de l'Agriculture, qui recommande de rechercher l'urotropine par les deux procédés suivants :

1° Acidifier fortement à l'aide de SO^2H^2 quelques cc. de vin et ajouter un égal volume de bisulfite de rosaniline ; on obtient une coloration violette intense si le vin est additionné d'urotropine ;

2° Distiller 20 cc. de vin, après acidulation par 2 à 3 gouttes de SO^2H^2 ; recueillir les 5 premiers cc. distillés, y ajouter 1 cc. de SO^2H^2 , puis 5 cc. de bisulfite de rosaniline ; on obtient la même coloration violette que dans le premier essai, si le vin est additionné d'urotropine.

Ces deux réactions sont très sensibles, mais si le vin n'est pas suffisamment acidifié, elles peuvent n'être pas spécifiques de l'urotropine ou du moins de la formaldéhyde qui en dérive ; en effet, on obtient la même coloration avec l'aldéhyde éthylique, qui se trouve dans tous les vins et qui se trouve en assez grande proportion dans les vins blancs vieux, surtout ceux du Sauternais.

M. Blarez a fait de très nombreux essais, qui lui ont permis de constater qu'en opérant comme il l'a fait, on peut retrouver 1 centigr. d'urotropine par litre de vin ; la réaction qu'il utilise est la coloration rouge-groseille obtenue en ajoutant du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique à une solution très étendue de chlorhydrate de phénylhydrazine.

Lorsqu'on distille un vin additionné d'urotropine, après addition de SO^2H^2 , les premières portions du distillatum contiennent, avec l'alcool, l'aldéhyde éthylique, l'acide sulfureux et un peu de formol ; or, l'aldéhyde éthylique et surtout l'acide sulfureux sont un obstacle à la réaction du formol ; mais ce dernier corps ne passe pas intégralement dans les premières portions du distillatum ; il passe pendant tout le temps que dure la distillation.

Voici le procédé que suit M. Blarez : il prend 50cc. de vin, qu'il additionne de 10 gouttes de SO^2H^2 ; il distille et il fractionne le distillatum ; il reçoit les 30 premiers cc. en trois fractions de 10 cc., et la quatrième fraction est de 5cc. Il divise en deux portions la première fraction ; dans l'une, il fait la réaction avec le bisulfite de rosaniline après acidification ; l'autre portion est traitée par 2 à 3 gouttes de solution étendue de chlorhydrate de phénylhydrazine préparée extemporanément ou depuis peu de temps ; il ajoute 1 goutte de perchlorure de fer officinal et 5 à 6 gouttes d'HCl. Le liquide devient jaune et reste jaune dans la plupart des cas, même lorsque le vin est additionné d'urotropine, si ce vin renferme en même temps de l'acide sulfureux. La coloration rouge-groseille se produit néanmoins si la proportion d'urotropine est de 50centigr. par litre de vin.

La fraction n° 2 est additionnée comme précédemment de chlorhydrate de phénylhydrazine, de perchlorure de fer et d'HCl ; si le vin est additionné d'urotropine, la coloration rouge-groseille se produit assez rapidement ; quelquefois elle n'apparaît qu'après 5, 10 ou 15 minutes.

Les 3^e et 4^e fractions sont traitées de la même manière que la deuxième.

Voici les résultats observés pour des vins renfermant des doses décroissantes d'urotropine :

Vin à 10centigr. d'urotropine par litre :

1^{re} fraction. Couleur généralement jaune, quelquefois rosée avec des vins pauvres en acide sulfureux.

2^e fraction. Couleur groseille très accentuée, apparaissant au bout de quelques minutes.

3^e fraction. Couleur groseille s'accroissant pendant 10 à 15 minutes.

4^e fraction. Comme pour la 3^e fraction.

Vin à 5centigr. d'urotropine par litre :

1^{re} fraction. Couleur jaune.

2^e fraction. Couleur groseille presque immédiate.

3^e et 4^e fractions. Comme pour la 2^e fraction.

Vin à 2centigr. d'urotropine par litre :

1^{re} fraction. Couleur jaune.

2^e fraction. Couleur groseille au bout de 5 à 10 minutes.

3^e et 4^e fractions. Couleur comme pour la 2^e fraction.

Vin à 1centigr. d'urotropine par litre :

1^{re} fraction. Couleur jaune.

2^e fraction. Couleur groseille faible, augmentant pendant 15 minutes.

3^e et 4^e fractions. Comme pour la 2^e fraction.

Avec des vins secs, non additionnés d'urotropine, les quatre fractions donnent une couleur jaune.

Avec des vins très sucrés, non urotropinés, les 3^e et 4^e fractions donnent parfois une couleur jaune-rougeâtre, mais cette couleur ne peut être confondue avec la couleur groseille caractéristique du formol.

On peut opérer directement sur le vin lorsqu'il contient plus de 2centigr.1/2 d'urotropine par litre; mais il faut que ce vin soit peu coloré et qu'il ne rougisse pas par l'action seule de l'acide chlorhydrique.

Jaunes d'œufs artificiels.— MM. BORDAS et TOUPLAIN (*Annales des falsifications* d'août 1909). — Les œufs étant éminemment altérables, on a eu recours à la dessiccation pour en faciliter le transport à grande distance; depuis longtemps, on a préparé l'albumine desséchée, résultant de la dessiccation du blanc d'œuf dans le vide. Plus récemment, on a trouvé sur le marché des jaunes d'œufs granulés ou porphyrisés, et cette nouvelle industrie devait tout naturellement inciter certains individus peu scrupuleux à imiter les jaunes d'œufs en poudre.

MM. Bordas et Touplain ont eu entre les mains des échantillons de produits mis en vente sous le nom de *poudre de jaunes d'œufs* et n'ayant rien de commun avec les jaunes d'œufs naturels.

Ces produits artificiels se présentaient sous forme d'une poudre fine, bien sèche, possédant la couleur du jaune d'œuf; l'analyse de deux échantillons examinés a donné les résultats suivants :

	N° 1	N° 2
Cendres solubles	1,75	3,45
Cendres insolubles	4,75	6,50
Matières solubles dans l'éther.	2,55	0,10
Matières solubles dans l'alcool à 95°.	4,00	4,55

Après avoir été traités par l'éther et l'alcool, ces deux échantillons ont laissé un résidu insoluble ayant les caractères des substances albuminoïdes et contenant la presque totalité du colorant jaune.

Cette substance albuminoïde colorée s'est dissoute partiellement dans l'eau; la solution ainsi obtenue a précipité par la chaleur et par addition d'un acide, et le précipité formé a entraîné avec lui la matière colorante.

On sait que les jaunes d'œufs naturels sont riches en matière grasse; ils cèdent à l'éther 51,45 p.100 d'huile d'œuf, et ils fournissent ensuite 14 p. 100 de matières solubles dans l'alcool à 95°; après ces deux épuisements, toute la matière colorante de l'œuf est enlevée; tel n'était pas le cas pour les jaunes d'œufs artificiels qu'ont examinés MM. Bordas et Touplain,

Après avoir incinéré le résidu de l'évaporation des liqueurs éthérées et alcooliques obtenues avec ces deux échantillons de jaunes d'œufs artificiels, MM. Bordas et Touplain ont constaté que les cendres ne contenaient pas de phosphore.

Portant leurs recherches sur la matière colorante, ils ont observé qu'elle formait des laques avec les matières albuminoïdes; ils ont décomposé ces laques en faisant agir l'acide chlorhydrique pur sur les parties insolubles dans l'éther et l'alcool, et ils ont obtenu ensuite, par addition d'alcool, la dissolution complète de la matière colorante, qui, en bain alcalin, a teint la soie en jaune.

La couleur jaune de la poudre n° 1 n'a changé ni par addition d'acide, ni par addition d'alcali, tandis que la couleur de la poudre n° 2 a viré au rouge-orangé par les acides et est redevenue jaune par les alcalis. Cette dernière matière colorante présentait donc les caractères d'une tropéoline; la faible quantité de produit composant l'échantillon n° 1 n'a pas permis de caractériser nettement la composition de la matière colorante employée.

Les cendres des deux échantillons étaient constituées en majeure partie par du phosphate de chaux et du chlorure de sodium; les cendres solubles étaient franchement alcalines.

En définitive, les échantillons analysés étaient constitués par de la caséine, colorée à l'aide d'une matière colorante dérivée de la houille.

MM. Bordas et Touplain indiquent un moyen bien simple permettant de procéder à un essai sommaire de produits analogues: si l'on chauffe à une douce chaleur la poudre d'œuf naturelle, en ayant soin de la mettre dans un flacon bouché à l'émeri, on constate qu'elle dégage une odeur *sui generis*; les poudres artificielles comme celles que MM. Bordas et Touplain ont eues entre les mains dégagent une odeur caractéristique de lait aigri.

Présence du bore dans les vins d'Algérie. — M. DUGAST (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 mars 1910). — On a déjà signalé la présence du bore dans des vins de diverses provenances; M. Dugast a fait la même constatation dans des vins d'Algérie dont l'authenticité et la pureté n'étaient pas discutables. Il a reconnu également la présence du bore dans les divers organes de la vigne, notamment dans les cendres des sarments, des pellicules et des pépins. La proportion est relativement forte dans les pellicules et les pépins.

M. Dugast a décelé la présence du bore par le procédé suivant: on évapore 50 cc. de vin dans une capsule de platine; on incinère le résidu à basse température pour atteindre le rouge sombre; les cendres blanches ainsi obtenues sont introduites dans un ballon d'environ 100 cc. avec 2 cc. de SO_2H^2 et 8 cc. d'alcool méthylique pur, qu'on ajoute en deux fois en lavant la capsule; on

adapte le ballon à un réfrigérant, et l'on distille à feu nu jusqu'à apparition de vapeurs blanches dans la capsule de platine qui sert à recueillir le distillatum ; le bore est entraîné à l'état d'éther méthylborique ; on porte la capsule dans une pièce obscure, et l'on enflamme le liquide ; M. Dugast a observé une coloration verte de la flamme dans tous les vins d'Algérie qu'il a essayés.

M. Dugast s'est assuré préalablement par des essais à blanc que l'alcool méthylique et l'acide sulfurique ne donnaient pas de flamme verte.

L'aphrométrie pour reconnaître le mouillage des vins. — M. RINALDO-BINAGHI (*Annales des falsifications* de janvier 1910). — L'*aphrosité* est la propriété inhérente à certaines substances de produire une mousse persistante par l'agitation, et l'*aphrométrie* est la mesure de cette propriété. Une substance est plus ou moins aphreuse, suivant qu'elle produit une mousse plus ou moins forte, persistant plus ou moins longtemps. Le degré aphrométrique d'une substance est le quotient $\frac{100}{A}$, A étant le nombre de cc. de liquide nécessaire pour maintenir dans 100 cc. d'eau une mousse persistante pendant une demi-heure après une agitation d'une minute, *montre en main*.

M. Binaghi s'est livré à l'étude de cette propriété, et il a imaginé un appareil constitué par un agitateur mécanique permettant de donner aux ailettes dont est pourvu l'appareil un mouvement de rotation qui peut atteindre 570 tours à la minute. Le matériel qui accompagne l'appareil consiste en cinq récipients cylindriques dans lesquels on introduit le liquide dont on veut rechercher le degré aphrométrique, liquide qu'on mesure à l'aide de pipettes de 1, 2, 3, 4 et 5 cc.

Pour déterminer le degré aphrométrique d'un vin, on met dans chaque récipient 1, 2, 3, 4, 5 cc. de ce vin, et l'on complète 100 cc. avec une solution aqueuse de tannin à l'éther pur (1 gr. par litre pour les vins blancs, 0gr.75 pour les vins rouges). On détermine successivement le degré aphrométrique des cinq échantillons, en ayant soin de noter l'heure de la fin de chaque essai, de manière à connaître l'échantillon qui le premier donne une mousse persistant pendant une demi-heure ; si la mousse persiste dans tous les flacons, il faut recommencer l'expérience en prenant des quantités moindres de vin.

L'agitation rapide d'un liquide a pour effet de détruire l'équilibre physico-chimique des substances organiques non dialysables, et la mousse qui se forme est due à l'effort des molécules pour vaincre la tension superficielle du liquide. Cet équilibre moléculaire se rétablit lentement, et la mousse disparaît si la cause perturbatrice cesse.

Il en résulte que la mousse d'un vin est proportionnelle à sa

richesse en substances organiques non dialysables, c'est-à-dire que son degré aphrométrique est d'autant plus élevé qu'il contient plus de substances œnotanniques et qu'il est plus coloré.

M. Binaghi a constaté, après avoir expérimenté sur des vins sardes, que le degré aphrométrique, s'il est invariable pour un vin d'une région donnée, baisse lorsque ce vin est mouillé ou viné, ce qui s'explique puisque, dans ce cas, la concentration en substances organiques est diminuée. Le degré aphrométrique s'élève, au contraire, si le vin est additionné de substances colloïdes telles que gélatine, tannin, etc.

Donc, si l'on fixe, pour chaque pays, les limites entre lesquelles peut osciller le degré aphrométrique d'un vin, il est facile de reconnaître si un vin de cette région a été mouillé, viné ou additionné de substances colloïdes.

Café décaféiné. — M. BARDET (*Société de thérapeutique*, séance du 11 mai 1910. — Le café vert contient de 0,07 à 0,8 p. 100 de caféine libre, mais, après la torréfaction, qui met en liberté de la caféine par suite de la transformation du caféotannate de quinine et de potasse contenu dans le café, il en renferme de 1,2 à 2 p. 100. Or c'est là une quantité considérable pour certaines personnes, et surtout pour les artério-scléreux, à cause de l'augmentation de la tension artérielle que détermine la caféine. Il y a donc un certain intérêt pour les personnes qui aiment le parfum du café à employer un café décaféiné, d'autant plus que l'infusion obtenue avec ce café a la propriété d'activer la digestion.

Dans le courant de ces dernières années, on a mis en vente, en Allemagne, un café décaféiné qui a eu un certain succès et que les médecins eux-mêmes ont recommandé ; mais ce produit est peu connu en France ; d'ailleurs son prix est très élevé à cause des droits de douane dont il est frappé.

M. Bardet présente un café décaféiné et préparé en France par M. de Laire, qui lui a donné le nom de *Sanka*. Ce café a une odeur agréable et ne contient pas plus de 0,02 p. 100 de caféine.

Pour obtenir ce résultat, le café est d'abord soumis à un traitement chimique, qui fait gonfler la graine et qui permet ensuite la pénétration des liquides dissolvants (éther, benzine, chloroforme, etc.). Ces liquides enlèvent la caféine, et il suffit ensuite d'étuver le café pour que le liquide extracteur soit volatilisé. Lorsque le café ainsi traité est soumis à la torréfaction, il contient encore assez de caféotannate pour donner une quantité de caféone suffisante pour aromatiser le café.

A la suite de cette communication, MM. Chevalier et Perrot ont présenté quelques objections tendant à faire observer que les principes aromatiques du café possèdent des propriétés aussi excitantes que la caféine et que, par conséquent, le café décaféiné ne présente que des avantages problématiques.

M. Bardet a répondu que, depuis plusieurs années, il avait recommandé l'usage du café décaféiné à un assez grand nombre de personnes chez lesquelles le café ordinaire produisait de l'excitation et de l'insomnie et que ces inconvénients ont été supprimés par l'emploi du café décaféiné.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai des solutions de cyanure et des résidus de lavage contenant de l'or. — M. A. WHITBY (*Journ. chem. met. and. min. Soc. S. Africa*, 1909, p. 134, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 92). — 28 *essay-tons* (583cc.3) de liqueur cyanurée sont agités avec 15 à 20 cc. d'une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 15p.100 ; on acidifie avec environ 7 à 8 cc. de SO_2H^2 (1 : 5) ; on ajoute 25 à 30 cc. d'une solution de sulfate de soude cristallisé à 10p.100, et l'on agite pendant 5 à 10 minutes ; le précipité, après filtration, est séché et fondu avec 2 *essay-tons* de borax, 4 *essay-ton* de litharge et une quantité suffisante de réducteur pour donner un bouton de 20 gr.

Les eaux, les boues, les solutions contenant peu ou pas de cyanure ou de ferrocyanure sont d'abord rendues faiblement alcalines, puis on ajoute une quantité de cyanure de manière à avoir 0,1p.100 de cyanure de potassium et 5 à 6 gouttes de ferrocyanure de potassium ; l'essai est terminé comme de coutume.

La perte partielle d'or dissous, durant le séchage des boues, est évitée par un semblable traitement au cyanure exécuté préalablement au séchage.

M. H. A. White dit qu'il a obtenu des résultats satisfaisants en ajoutant quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium à 5p.100 à 80 *essay-tons* de solution, puis ajoutant une quantité suffisante de solution saturée acide de chlorure cuivreux pour décolorer le précipité de ferrocyanure cuivreux obtenu.

Après agitation vigoureuse, on ajoute encore du chlorure cuivreux, ce qui fait vivement rassembler le précipité. Le chlorure cuivreux est obtenu en saturant HCl avec du sulfate de cuivre et réduisant la solution avec du cuivre métallique.

P. T.

Dosage électrolytique du plomb. — M. H.-J.-S. SAND (*Faraday Soc.*, 1909, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 47). — L'auteur a constaté que plus la température est élevée et plus la densité du courant est petite, plus le dépôt est cohérent.

On doit éviter une trop grande quantité d'AzO³H, et il est spécialement important de chasser avant l'électrolyse tous les oxydes inférieurs de l'azote par évaporation à siccité de l'électrolyte. La température sera maintenue au-dessous de 97°. De grandes quantités de nitrate d'ammonium paraissent rendre le précipité de peroxyde non adhérent à 200° environ. Le précipité peut absorber de l'humidité dans une atmosphère humide.

La meilleure manière d'obtenir un précipité bien sec est de le laver à l'alcool et à l'éther, puis de le sécher rapidement dans la flamme d'un brûleur Bunsen.

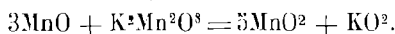
A une température de 90° et avec un courant de cinq ampères, le facteur de conversion est 0,863; avec une température de 95° à 97°, le facteur est 0,865.

P. T.

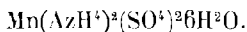
Dosage volumétrique du manganèse. — M. W. HEIKE (*Stahl und Eisen*, 1909, p. 1921, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 114). — L'auteur discute en détail les méthodes de dosage par le permanganate de potassium et par le persulfate de soude et ne trouve aucune différence appréciable dans leur exactitude.

Dans l'oxydation préliminaire par le chlorate de potassium, afin de détruire les dernières traces de chlore, il ajoute 1 ou 2 gouttes de chlorure stanneux, jusqu'à ce que l'odeur de chlore ait disparu; puis, dans le cas où un léger excès de chlorure stanneux aurait formé un sel ferreux, il ajoute de l'eau oxygénée, dont l'excès est détruit par l'ébullition.

L'auteur adopte le chiffre 0,2952 comme rapport entre le manganèse et le fer, suivant l'équation :



La solution de permanganate de potassium est titrée à l'aide du sulfate ammoniaco-manganeux recristallisé



L'exactitude du procédé dépend de l'addition d'oxyde de zinc; plus il y a d'oxyde de zinc en excès, plus faible est le chiffre de manganèse trouvé.

La solution doit être presque aussi neutre que possible, et plutôt faiblement acide qu'alcaline.

Sur un volume défini de liquide, on prélève un volume correspondant à 1 gr. pour les minerais à 3 ou 4p.100 et à 0gr.2 pour les minerais de manganèse, et des quantités correspondantes pour les alliages pauvres; on dilue à 450cc. (en cas de présence de beaucoup de fer) ou à 250cc. (lorsqu'il y a peu de fer); on ajoute assez d'oxyde de zinc dans le cas de fonte, à cause de gros flocons d'hydrate ferrique qui se forment; on essaye au papier de tournesol; on fait bouillir, puis on titre en agitant fréquemment.

P. T.

Titrage du permanganate de potassium dans le dosage du fer par la méthode de Reinhardt. — M. KINDER (*Stahl und Eisen*, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 454). — Le Comité d'analyse de l'Association allemande des aciéries et fonderies a décidé que le titrage devait être fait dans les mêmes conditions que les dosages.

Comme substance type, les sels ferreux sont rejetés à cause de la variabilité de leur eau de cristallisation et de leurs impuretés.

Les fils de clavecin peuvent ne pas être homogènes ; le carbone qu'ils contiennent est nuisible, quoique, par une oxydation préalable à l'aide d'une solution concentrée de permanganate de potassium ou de chlorate de potassium, avant la réduction par le chlorure stanneux, on puisse faire disparaître cet inconvénient.

Le fer électrolytique est difficile à préparer, mais on peut l'obtenir pur, et il donne, en solution sulfurique, avec le permanganate de potassium, des résultats identiques à ceux obtenus avec l'oxalate de sodium de Sørensen.

Le fer provenant du peroxyde de fer réduit par l'hydrogène donne aussi des résultats identiques.

Ce Comité d'analyse avait demandé à la maison Kahlbaum de préparer du peroxyde de fer pur. Les premiers échantillons contenaient 69,86 p.100 de fer, au lieu de 69,95, chiffre théorique.

D'autres échantillons, au contraire, différaient de quelques dixièmes p.100.

Le procédé suivant a été préconisé : du fer ou de l'acier aussi pur que possible est dissous dans HCl, peroxydé, puis dissous dans l'éther ; l'éther est chassé ; le chlorure ferrique est réduit par l'hydrogène sulfuré ; le soufre est séparé par filtration, puis la liqueur est portée à l'ébullition avec un excès de $\text{SO}\cdot\text{H}^2$; on laisse cristalliser ; les cristaux sont lavés à l'eau et redissous dans l'eau, puis le fer est précipité par l'oxalate d'ammonium ; l'oxalate ferreux est lavé, puis calciné jusqu'à poids constant ; on réduit ensuite par l'hydrogène ; on dissout dans $\text{SO}\cdot\text{H}^2$, et l'on obtient ainsi un oxyde de fer donnant de 69,86 à 70,00 p.100 de fer suivant les opérations.

Le même oxyde, titré par la méthode de Reinhardt, donne des résultats différents, avec le même opérateur, d'une quantité constante, mais, avec différents opérateurs, on peut obtenir 0,4 à 1,0 p.100 de différence sur le vrai pourcentage.

Les détails de la méthode de Reinhardt, telle qu'elle est employée par le Comité, sont les suivants :

Une quantité de la substance type contenant 0gr.30 à 0gr.35 de fer est dissoute dans 25 cc. d'HCl ($D = 1,19$) dans un vase de 300 cc. couvert d'un petit entonnoir ou d'un verre de montre. (Si c'est du fer métal, on ajoute assez de chlorate de potassium pour le peroxyder totalement).

La solution est évaporée à douce température à 15 cc., puis portée à l'ébullition pour chasser le chlore ; on lave l'entonnoir avec HCl (1 : 3), puis on fait bouillir, et l'on réduit par le chlorure stanneux ; après refroidissement, on ajoute 25 cc. de solution de chlorure mercurique ; après une minute de repos, la solution est versée dans une capsule de porcelaine contenant 2 litres d'eau, puis additionnée de 60 cc. de solution de sulfate manganéux qu'on a rendue juste rose par le permanganate, puis on titre jusqu'à faible coloration rose.

P. T.

Dosage du vanadium dans les produits métallurgiques. — M. H.-F. WATTS (*Trans. West. Assoc. Tech. chem. and met.* 1909, p. 1114, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 93). — Pour les produits pauvres en silice, on pèse 0 gr. 25 à 1 gr. de l'échantillon finement pulvérisé, qu'on mélange avec 3 gr. de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel, on recouvre avec 1 gr. de peroxyde, et l'on chauffe pendant 3 ou 4 minutes ; après refroidissement, on introduit le creuset et son contenu dans 250 cc. d'eau froide ; après dissolution, le creuset est enlevé, et la solution est portée à l'ébullition pendant qu'on fait passer un courant de CO² ; on filtre et on lave avec une solution diluée chaude de carbonate de sodium ; on ajoute un léger excès d'AzO³II au filtratum ; on fait bouillir et l'on neutralise par l'acétate de sodium ; le vanadium est ensuite précipité par l'acétate de plomb ; le vanadate de plomb est filtré, dissous dans une petite quantité d'AzO³II dilué, et le plomb est précipité par addition de 10 cc. de SO⁴II² concentré ; on évapore jusqu'à formation de fumées blanches ; on dilue et l'on filtre ; le filtratum est porté à l'ébullition, puis réduit par le sulfite de sodium, et SO³ est chassé par l'ébullition ; la solution chaude, exempte de SO³, est titrée par le permanganate de potassium.

Le facteur pour le vanadium est trouvé en multipliant le facteur fer par 0,196. S'il y a de l'arsenic, il est nécessaire de le séparer au préalable.

Les minerais peuvent être attaqués par l'eau régale ; la silice est filtrée, et le filtratum est versé, en agitant constamment, dans une solution chaude de soude caustique jusqu'à neutralisation à peu près complète ; on sature avec CO², et l'on continue comme précédemment.

P. T.

Analyse du silicium commercial. — MM. L. WEISS et T. ENGELHARDT (*Zeit. f. anorg. Chemie*, 1909, p. 38, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 86). — On fond 0 gr. 5 de silicium avec 10 gr. de carbonate de potassium et de sodium et 0 gr. 5 de nitrate de potassium ; la moitié de ce mélange sert à

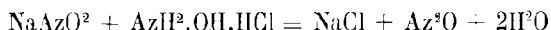
enrober les parois du creuset ; on chauffe doucement jusqu'à cessation du dégagement de gaz, puis fortement jusqu'à fusion limpide.

De cette manière, l'attaque est complète, et le creuset n'est pas sensiblement altéré.

P. T.

Analyse des nitrites. — M. A. SANIN (*Journ. Russ. phys. chem. Ges.*, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1909, p. 1248).

— La méthode est basée sur l'action des nitrites sur le chlorhydrate d'hydroxylamine :



On dissout environ 5 gr. de nitrite dans un litre d'eau, et l'on prélève 20 cc., qu'on chauffe pendant 5 à 8 minutes avec 20 cc. d'une solution titrée de chlorhydrate d'hydroxylamine (environ 40 gr. par litre) jusqu'à cessation de dégagement de gaz.

Après refroidissement, l'excès d'hydroxylamine est titré par la soude caustique N/20, en employant comme indicateur la phénolphtaléine.

P. T.

Dosage volumétrique des sulfates. — MM. A.-D. MITCHELL et C. SMITH (*Chem. Soc. Proc.*, 1909, p. 291, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 47). — La méthode consiste à ajouter un petit excès de chlorure de baryum N/5, en détruisant les acides minéraux par l'acétate de soude, ajoutant un excès de solution de bichromate d'ammonium N/10 et complétant 100 cc.

Lorsque le précipité s'est déposé, on prélève 25 cc. du liquide limpide surnageant, qu'on titre avec une solution de sulfate double de fer et d'ammonium N/20, en employant comme indicateur le ferricyanure de potassium.

P. T.

Dosage du titane dans les calcaires argilleux. — MM. H.-M. ULLMANN et J.-W. BOYER (*Chem. eng.*, 1909, p. 323, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 90). — Il est intéressant parfois de déterminer l'influence exercée sur le ciment par des éléments ordinairement négligés par l'analyste. Pour le dosage de l'acide titanique, on opère ainsi : on prend 0 gr. 5 du produit finement pulvérisé, qu'on chauffe dans un creuset de platine pendant 5 minutes, d'abord sur un bec Bunsen, puis au chalumeau, afin de détruire les matières organiques et les carbonates ; le produit grillé est écrasé au mortier d'agate, avec du pyrosulfate de potasse, puis fondu soigneusement sur un bec Bunsen pendant une heure ; la masse fondue est reprise par 150 cc. de SO^4H^2 dilué (1 : 4), puis portée à l'ébullition pendant 20 minutes ; après refroidissement, le mélange est étendu à 200 cc. avec SO^4H^2

dilué, puis agité pour séparer les cristaux de sulfate de chaux ; on prélève alors 100cc. par filtration dans un tube de Nessler.

Le titane est alors estimé par dosage colorimétrique par la méthode de Weller, en comparant la coloration jaune obtenue par addition d'eau oxygénée avec des types contenant des quantités connues d'acide titanique.

Les solutions types sont préparées à l'aide du fluorure double de potassium et de titane.

Le vanadium peut donner une coloration dans ces conditions ; dans ce cas, après que la coloration a été évaluée, on ajoute une goutte d'acide fluorhydrique dans le tube, et la coloration doit disparaître de suite ; dans le cas contraire, la coloration restante est due au vanadium.

P. T.

Nouvelle réaction du titane. — M. PICARD (*Berichte d. deuts. chem. Gesell.*, 1909, p. 4343). — On sait que les sels de titane donnent avec l'acide oxalique une coloration jaune. Cette réaction est beaucoup moins intensée avec la pyrocatechine ; même dans les solutions très étendues, elle est 15 à 20 fois plus sensible que la réaction avec l'eau oxygénée.

A. B.

Dosage de l'acide titanique dans l'ilménite. — M. ROËR (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1909, p. 1252). — On fait fondre 0gr.5 d'ilménite très finement pulvérisée avec 10 gr. de carbonate de soude, d'abord sur un bec Bunsen, puis à l'aide du chalumeau pendant une demi-heure. Le produit fondu est versé dans une capsule de platine, refroidi, puis versé dans un vase conique avec 50cc. d'eau ; on laisse en repos pendant 12 heures. Le filtratum contenant le produit insoluble, formé de titanate de soude, d'oxyde de fer, de chaux, de magnésie, est filtré et lavé à l'eau froide ; puis, en perçant le filtre, on introduit le résidu dans un vase de 1 litre.

Le vase conique et le creuset sont rincés avec un mélange chaud de $\text{SO}^2\text{H}^2 + \text{HCl}$ dilués. Le titanate de soude ou l'oxyde de fer non dissous reste dans le flacon ; on les porte à l'ébullition avec un peu de SO^2H^2 dilué jusqu'à ce que le liquide devienne limpide ou que le précipité soit blanc ; on refroidit ensuite, puis on alcalinise faiblement la solution par la soude caustique ; on la rend ensuite faiblement acide par SO^2H^2 , et enfin on ajoute 100cc. de solution saturée de SO^2 avec suffisamment d'eau bouillante pour obtenir un volume de 750cc. ; on fait alors bouillir pendant une heure, et, après addition de 20cc. d'acide sulfureux, on laisse déposer le précipité d'acide titanique ; on filtre ; on lave à l'eau bouillante ; on sèche et on incinère.

Il est essentiel que le fer soit complètement réduit par l'acide sulfureux.

P. T.

Analyses d'euxénite. — MM. O. HAUSER et F. WIRTH (*Ber.*, 1909, p. 4443, d'après *Jour. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 86). — Des échantillons d'euxénite de différentes provenances ont donné les résultats analytiques suivants :

	Eitland	Arendal	Saetersdal	Caroline du Sud
Pentoxyde de niobium	29 00	30.21	20.72	28.20
Pentoxyde de tantale.	1.01		9.35	
Oxyde de titane	24.43	26.45	31.45	17.45
Zircone	»	»	»	»
Oxyde d'étain	0.11	»	0.13	0.07
Acide tungstique	traces	»	0.09	0.11
Oxyde d'uranium	5.64	5.28	5.49	7.91
Oxyde de thorium.	4.60	3.20	3.80	2.04
Oxyde d'yttrium	27.32	28.47	25.42	22.01
Oxyde de cérium. Sa. Di.	2.45	2.05	2.58	6.90
Alumine	traces	»	»	»
Protoxyde de fer	1.37	1.89	4.94	2.04
Chaux	0.85	0.97	0.66	»
Magnésie.	0.08	»	0.14	»
Oxyde de plomb	0.43	»	0.46	0.96
Perte à la calcination	2.87	2.01	3.88	2.21

P. T.

Iodure mercurique. — M. E. MARSH (*Chemist and Druggist*, 1910, I, p. 82). — Lorsqu'on traite par l'éther un mélange en proportions moléculaires d'iodure de mercure et d'iodure de potassium, on obtient une solution incolore, qui se sépare en deux couches; l'inférieure est le composé $HgI_2 \cdot 2KI, 3(C^2H^5)^2O$; la couche supérieure est de l'éther.

En étudiant la réaction avec les autres iodures alcalins, on constate que celui de lithium donne une combinaison avec 6 molécules d'éther. Les iodures de calcium et de rubidium ne donnent pas de combinaison.

A. D.

Dosage de la créatinine par la méthode colorimétrique de Jaffé. — M. A. CHARTON CHAPMAN (*The Analyst*, nov. 1909, p. 475). — En 1886, Jaffé (1) a montré que, lorsqu'à une solution de créatinine on ajoute une solution de picrate de soude ou de potasse contenant un excès d'alcali, on obtient une coloration foncée rouge-orangé. D'après l'auteur, cette coloration serait due, non à la formation d'un picrate de créatinine, car ce composé, ainsi que les picrates doubles de créatinine de potasse ou de soude, sont des sels jaunes, mais à la réduction de l'acide picrique lui-même par la créatinine.

(1) *Zeitschr. physiol. Chem.*, 1886, n° 10, p. 391.

Dans le même travail, l'auteur signale aussi que d'autres composés peuvent donner la même coloration, par exemple l'acétone, le glucose, etc.; le tableau suivant indique ces substances, avec quelques remarques spéciales pour chacune d'elles :

Substances	Remarques
Chlorure de titane . . .	Réduction complète et instantanée à froid.
Acétone	Réduction rapide à froid.
Hydroxylamine	Réduction immédiate à froid.
Aldéhyde	id. id. id.
Glucose	{ Réduction lente à froid, mais assez rapide à chaud.
Lévulose.	
Maltose	Réduction presque immédiate à chaud, mais cependant l'action est moins active que celle du glucose ou du lévulose.
Formaldéhyde	Réduction à chaud.
Urée	id. id.
Benzaldéhyde	id. id.
Tannin	Réduction à chaud, mais ce composé doit être employé en grand excès.
Acide gallique	Réduction plus rapide que celle du tannin.
Sulfure d'ammonium	Réduction très rapide.
Hydrogène naissant.	
Etain et acide chlorhydrique. Hydrure de palladium.	{ Ces composés doivent être employés en liqueur acide, l'alcali ne devant être ajouté qu'ensuite. Dans les deux cas, la coloration rouge-orangé est rapidement produite.
Poudre d'aluminium	

La réduction de l'acide picrique peut se produire en trois étapes et donner : 1° l'amino-dinitro-phénol ou acide picramique ; 2° le diamino-nitro-phénol ; 3° le triamino-phénol. Les deux premiers corps donnent naissance à des sels alcalins très colorés, tandis que le troisième ne donne aucun dérivé coloré avec les alcalis ; c'est pourquoi il est essentiel d'opérer avec un excès d'acide picrique pour éviter la formation du triamino-phénol.

Ces faits montrant que la réaction est très complexe, Charton Chapman a repris cette étude pour déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles il est nécessaire de se placer pour obtenir des résultats comparables dans le dosage de la créatinine par cette méthode ; de plus, il a répété les expériences de Emmet et Grindley (1) et celles de Folin (2). Ce dernier a montré qu'une

(1) *Journ. biol. Chem.*, 1907, n° 3, p. 491.

(2) *Zeits. für phys. Chem.*, 1904, n° 41, p. 223.

solution de bichromate de potasse contenant par litre 24gr.54 de ce sel, examinée dans le colorimètre de Duboscq sous une épaisseur de 8 millim., correspond comme intensité à une épaisseur de 8millim.1 d'une solution de créatinine contenant 10 milligr. de ce composé par 500cc. et traitée par l'acide picrique avec excès d'alcali.

En opérant avec de la créatinine aussi pure que possible, Chapman a reconnu que les résultats indiqués par Folin étaient parfaitement exacts et qu'il est plus avantageux de prendre comme type une solution de bichromate de potasse plutôt qu'une solution de créatinine.

En résumé, voici comment on opère pour doser la créatinine dans un extrait de viande :

On prépare une solution à 10p.100 de l'extrait dans l'eau distillée ; plusieurs prises d'essai de 10 cc. de cette solution sont placées dans une série de béchers, et à chacun d'eux on ajoute 10cc. d'HCl normal, puis on chauffe pendant une demi-heure dans un autoclave à 120°, de manière à convertir la créatine en créatinine.

Au contenu de l'un des béchers, refroidi à 20°, on ajoute 30cc. d'une solution saturée d'acide picrique et 15cc. d'une solution de soude caustique à 10p 100. on attend pendant 5 minutes, et le liquide coloré est étendu à 500cc. ; on examine au colorimètre Duboscq cette solution en la comparant avec la solution de bichromate de potasse dont il a été parlé et qui est placée dans l'appareil sous une épaisseur de 8millim. De la lecture obtenue, un calcul simple détermine approximativement le volume auquel il faut diluer le contenu d'un second bécber pour que l'épaisseur de la solution obtenue se rapproche sensiblement de 7 à 10 millim. lorsqu'on l'examinera au colorimètre. De cette façon, la proportion totale de créatinine peut être déterminée rapidement.

La créatinine existant normalement dans l'extrait de viande peut être déterminée directement sur la solution aqueuse de celui-ci, et cela, comme il a été indiqué plus haut, en veillant à ce que l'épaisseur de la solution examinée au colorimètre soit toujours comprise entre 7 et 10 mm. Mellauby (1) a construit une courbe à l'aide de laquelle on peut calculer directement la teneur en créatinine d'une solution examinée sous une épaisseur quelconque.

Influence de la température. — La température est un facteur d'une grande importance, car, jusqu'à un certain point, l'intensité de la coloration augmente avec la température pour diminuer ensuite, lorsque celle-ci est trop élevée, par formation de triamino-phénol. Il est donc nécessaire d'opérer à une température constante (par exemple 20°), comme du reste l'ont déjà prouvé les travaux de Folin et Mellauby.

(1) *Jour. of Physiolog.*, 1908, n° 36, p. 447.

Influence du temps. — Des essais ont été faits pour déterminer l'action du temps sur un mélange de créatinine et de picrate alcalin.

Il a été reconnu qu'il se produit de légères variations, mais que celles-ci n'exercent aucune influence appréciable sur les résultats; ces variations suivent du reste le même stade que pour la température, c'est-à-dire augmentation de l'intensité de la coloration, puis diminution.

Pour examiner l'influence du glucose sur le dosage de la créatinine, des essais ont été faits en ajoutant ce composé à des solutions de créatinine; il a été reconnu que, dans les conditions de l'expérience, le glucose n'exerce aucune action sensible.

Pour déterminer la créatinine dans les extraits de viande, dans l'urine ou dans d'autres substances, les solutions doivent être suffisamment diluées, afin que les matières colorantes étrangères n'exercent aucune influence appréciable sur les résultats, car Van Hoogenhuyze et Verploegh (1) ont montré que, lorsque les solutions sont trop concentrées, les matières colorantes naturelles exercent une action très considérable sur les résultats et que ceux-ci sont toujours beaucoup trop élevés. De plus, ces auteurs ont montré que, lorsqu'on veut déterminer la créatine et la créatinine dans l'urine, si l'on chauffe celle-ci au bain-marie avec HCl, une forte proportion de créatinine est détruite au bout de trois heures, et ils recommandent, pour la transformation de la créatine en créatinine, d'employer la méthode de Bénédicet et Meyer (2), qui consiste à chauffer la solution à examiner avec 10 cc. d'HCl normal pendant 30 minutes dans un autoclave à la température de 117° à 120°.

H. C.

Dosage de la naphthaline dans le gaz d'éclairage. — M. W.-P. JORISSEN et J. RUTTEN (*Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1909, p. 1179). — 250 cc. d'une solution saturée d'acide picrique sont évaporés jusqu'à environ 150 cc., puis pesés, encore chauds, dans deux flacons laveurs; le gaz d'éclairage, privé au préalable de goudron, de cyanogène, d'hydrogène sulfuré et d'ammoniacque, est passé à travers les flacons laveurs, à raison de 30 à 40 litres à l'heure.

Lorsqu'une quantité suffisante de picrate de naphthaline est obtenue dans le premier flacon laveur, on note le nombre de mètres cubes ou de litres passés; on transvase la solution d'acide picrique, ainsi que le picrate de naphthaline, dans un vase de 250 cc.; on lave les flacons laveurs à l'eau; on complète 250 cc. avec de l'eau, et l'on chauffe pendant une demi-heure à 40°, en

(1) *Zeits. für phys. Chem.*, 1908, n° 57, p. 161.

(2) *Amer. Jour. physiol.*, 1907, n° 18, p. 397.

agitant de temps à autre afin de dissoudre l'acide picrique; la solution refroidie est filtrée, puis on prélève 25 cc., qu'on titre à l'aide d'une solution de potasse caustique titrée, en employant le tournesol comme indicateur.

On titre de même 25 cc. de la solution primitive. De la différence on calcule la quantité de naphthaline absorbée.

P. T.

Dosage du galactose. — M. A. FERNAU (*Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 1909, p. 284) — Pour caractériser ou doser le galactose, le procédé le plus employé consiste à traiter un poids donné de substance par un excès d' AzO^3H ($D = 4,15$), à chauffer au bain-marie jusqu'à réduction du liquide dans des proportions déterminées, puis à recueillir, à laver et à peser l'acide mucique formé.

Divers auteurs ont apporté certaines modifications au mode opératoire. Tollens (1), en particulier, admet que le poids d'acide mucique recueilli atteint 75 p. 100 du poids du galactose traité, si l'on se place dans les conditions qu'il indique.

M. Fernau a repris l'étude des divers procédés, et il apporte à la méthode de Tollens quelques modifications qui permettent d'obtenir des chiffres comparables. Voici le mode opératoire qu'il propose : 5 gr. de galactose sont introduits dans un vase de Bohême de 150 cc. et taré, avec 60 cc. d' AzOH^3 ($D = 4,15$); le mélange est chauffé au bain-marie jusqu'à ce que le résidu pèse de 15 à 16 gr.; après refroidissement, on ajoute 40 cc. d'eau, et on laisse reposer pendant 12 heures; l'acide mucique qui s'est déposé est recueilli dans un creuset de Gooch, puis lavé avec 50 cc. d'eau et finalement desséché vers 100° jusqu'à poids constant. Dans ces conditions, en partant du galactose pur, on arrive toujours à trouver au moins 70 p. 100 d'acide mucique pour 100 parties de galactose.

Un échantillon de galactose donnant 70 pour 100 de son poids d'acide mucique peut être considéré comme suffisamment pur.

On peut tenir compte de la quantité d'acide mucique soluble dans l'eau : la solubilité de cet acide étant de 1 p. 300, l'eau de lavage (50 cc.) contient 0gr.166 d'acide mucique, ce qui augmente de 3,3 p. 100 le résultat indiqué ci dessus.

Ce dosage peut, au point de vue physiologique, présenter un certain intérêt. En effet, le docteur Bauer (2) a constaté que des malades atteints de cirrhose du foie ou d'ictère catarrhal à qui on avait administré 40 gr. de galactose éliminaient environ 4 gr. de ce sucre; les personnes en bon état de santé, au contraire, assimilent complètement le galactose.

(1) *Les hydrates de carbone*, II, p. 53.

(2) *Wiener med. Wochenschrift.*, 1906, n^o 52.

Il peut résulter de cette observation un élément intéressant de diagnostic.

Eau d'amandes amères et alcaloïdes. — M. LITTERSCHEID (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 398). — M. Barillé a indiqué, en 1905, que l'eau de laurier-cerise donne des précipités dans les solutions de sels d'alcaloïdes. L'eau d'amandes amères donne le même résultat, dû à la formation d'ammoniaque par décomposition de l'acide cyanhydrique. Il se fait probablement un produit de condensation avec la benzaldéhyde. Dans le cas de l'eau d'amandes amères, l'impureté qui précipite les alcaloïdes peut être éliminée par agitation avec une petite quantité de noir animal.

A. D.

Dosage colorimétrique de l'adrénaline. — M. ZANFROGNINI (*Pharmaceutische Zeit.*, 1909, p. 889). — Le procédé proposé par l'auteur consiste à employer comme réactif le peroxyde de manganèse, qui, en présence de l'adrénaline, donne une combinaison incolore, tandis que le liquide se colore en rouge. C'est l'intensité de cette coloration rouge qui indique la richesse en adrénaline de la solution essayée. Cette réaction est très sensible, car elle permet de déceler l'adrénaline dans une solution au millionième.

On prépare le réactif en traitant 3gr. de permanganate de potasse par 24 cc. d'eau distillée et 8cc. d'acide lactique.

Il est nécessaire d'opérer sur des solutions d'adrénaline incolores. On compare la coloration obtenue sous l'influence du réactif avec celle que donne une solution d'adrénaline au millionième.

Sur la pureté de la lécithine. — M. MARIO MORIGI (*Chem. Zentralblatt*, 1909, n° 26). — Pour reconnaître la pureté de la lécithine, il suffit d'émulsionner le produit avec de l'eau. Une coloration jaune de l'émulsion est l'indice d'une impureté grasseuse qui a une grande influence sur la conservation de la lécithine. Une préparation transparente indique la présence d'une trop forte quantité de dissolvant. On trouve souvent aussi des additions de phosphates et glycérophosphates. La proportion du phosphore avec l'azote dans la lécithine correspond à peu près aux poids atomiques de ces éléments 31 : 14 = 2,21. Une lécithine qui marque une disproportion trop marquée peut donc être considérée comme sophistiquée.

A. B.

Dosage de l'acide lactique dans les lactates. — M. J. PAESSLER (*Merck's Report*, 1909, p. 302). — Le bichromate de potasse oxyde l'acide lactique suivant la formule :



Pour faire le dosage, il faut dissoudre 0gr.4 de substance dans une petite quantité d'eau, ajouter 10 cc. de SO^2H^2 au dixième et 25 cc. de bichromate de potasse demi-normal et chauffer à l'ébullition pendant une heure ; après refroidissement, on ajoute 10 cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100, et l'on titre l'excès de bichromate avec l'hyposulfite de soude, en employant l'amidon comme indicateur. 1 cc. de bichromate demi-normal correspond à 0gr.01127 d'acide lactique.

A D.

Réactions colorées de la caféine. — MM. G. ARMANI et J. BARBONI (*Rend. della Societa chim. Italiana*, 1910, p. 48) — On a souvent, dans les laboratoires des douanes, à examiner des extraits et succédanés du café (chicorée, figues, mélasse, glands, etc.). Pour les produits en poudre on peut, par l'examen microscopique, constater la présence éventuelle des éléments caractéristiques du café ; au contraire, pour les extraits, liqueurs, etc., il faut procéder à la recherche analytique de la caféine

Les auteurs procèdent ainsi : 1^o préparation du réactif phosphomolybdique (formule de Welmans) ; on dissout 5 gr. de phosphomolybdate de soude dans 100 cc. d'eau et 20 cc. d' AzO^3H à chaud ; on refroidit, on laisse reposer et l'on filtre.

2^o Préparation du réactif de Moreigne ; on fait bouillir pendant 20 minutes, en renouvelant l'eau qui s'évapore, 10 gr. de tungstate de sodium, 100 cc. d'eau et 5 gr. d'acide phosphorique ($D = 1,13$) ; après refroidissement, on acidifie nettement par HCl .

L'essai se pratique de la manière suivante : on prend dans un tube à essais une très petite quantité de caféine (1 ou 2 milligr.), à laquelle on ajoute une solution de potasse caustique ; on porte à l'ébullition pendant 2 à 3 minutes ; après refroidissement, on ajoute le réactif phosphomolybdique jusqu'à formation d'un précipité blanc, puis on ajoute petit à petit une solution de potasse caustique à 50 p. 100 jusqu'à redissolution du précipité ; il se forme alors une coloration bleue intense, qui est semblable à celle de la liqueur de Fehling et qui reste inaltérée pendant plusieurs heures ; il se dépose un précipité azuré et le liquide se décolore.

On procède à un essai semblable avec le réactif de Moreigne, lequel donne une coloration moins intense que le réactif molybdique.

Pour les produits commerciaux, on opère sur le résidu de l'extraction chloroformique de la substance rendue préalablement alcaline par la chaux.

Les succédanés du café ne donnent rien.

P. T.

Analyse d'asphaltes de Sicile. — M. COPPADORO (*Rend. della Societa chim. Italiana*, 1910, p. 92). — 5 gr. du produit pul-

vérisé et séché à l'air pendant deux heures à l'étuve à 100° sont placés sur un filtre taré et dans un appareil Soxhlet; on les épuise par le chloroforme jusqu'à obtention du dissolvant parfaitement incolore (l'auteur préfère le chloroforme au sulfure de carbone, à cause du moindre pouvoir dissolvant de ce dernier et de son inflammabilité); l'extraction terminée, on distille le chloroforme et l'on pèse l'extrait après dessiccation pendant 2 heures à l'étuve à 100°.

Quelquefois, le chiffre du bitume (extrait) obtenu peut être faussé, soit par un peu de carbonate de chaux extrêmement divisé qui passe à travers le filtre ou par une extraction incomplète, le chloroforme ayant insuffisamment pénétré la poudre.

L'analyse des constituants minéraux se fait, comme une analyse d'argile ordinaire, sur le produit de l'extraction desséché.

Le tableau suivant représente quelques échantillons de ces asphaltes, parfaitement exempts de pyrite et dont la teneur en argile (silice + oxyde de fer + alumine) est inférieure à 3 p.100, limite tolérée.

Perte à 100°	0,92	1,15	1,20	1,25	0,67	0,69
Bitume	14,05	12,40	12,30	11,60	9,00	10,40
Silice	0,73	0,80	0,77	0,78	2,35	1,64
Oxyde de fer, alumine	1,90	1,95	1,95	1,95	1,65	0,92
Carbonate de chaux	82,15	83,40	83,60	84,25	82,89	82,57
Carbonate de magnésie	—	—	—	—	2,38	3,14
Sulfate de chaux	—	—	—	—	0,57	0,43
Pertes et substances non dos.	0,25	0,30	0,48	0,17	0,49	0,21

P. T.

Recherche de la paraffine dans l'axonge. — M. H. S. SHREWSBURY (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 365). — Pour rechercher la paraffine dans l'axonge, il suffit de mesurer 5 cc. de graisse fondue dans une fiole de 200 cc. et de la saponifier avec 30 cc. de glycérine sodée. (On obtient la glycérine sodée en mélangeant 100 cc. d'une solution de soude à 453 gr. par litre avec 500 cc. de glycérine).

La masse saponifiée chaude est dissoute dans 20 cc. d'alcool méthylique ajouté goutte à goutte; on laisse refroidir.

La solution d'axonge pure est limpide. Avec 2 p. 100 de paraffine, la solution est trouble et renferme des flocons opaques. Après quelque temps, le tout se prend en masse légèrement opalescente et homogène si l'axonge est pure, tandis qu'en présence de 2 p. 100 de paraffine, des flocons opaques apparaissent dans la masse presque transparente.

A. D.

Huiles de poisson. — M. D. HOOPER (*Chemist and Druggist*, 1909, II, p. 901). — Les huiles des diverses espèces

ci-dessous énumérées ont une odeur analogue à celle de l'huile de foie de morue et une couleur variant du jaune clair au jaune-rougeâtre.

1. *Trygon microps.*
2. *Pristis Peroletii.*
3. *Stegostema tigrinum.*
4. *Rhampobotys ancylostomus.*

Voici les constantes de ces huiles :

	1	2	3	4
Densité à 50 degrés.	0,914	0,900	0,910	0,909
Point de fusion	22°	27°	26°5	25°5
Indice d'acide.	0,98	1,0	1,16	1,13
— de saponification	194,0	187,1	185,4	187,4
— d'iode	124,7	92,9	123,2	118,5
de Reichert-Meissl	0,26	0,28	0,21	0,23
Acides gras p. 100	93,2	94,7	94,2	94,6
Point de fusion des acides gras	37°5	39°	39°	39°
Indice d'acide des acides gras	203,4	192,2	189,9	190,4

Les foies de ces poissons sont de dimensions considérables et pèsent de 90 à 100 livres. Ils peuvent donner jusqu'à 71,6 p. 100 d'huile. On trouve dans toutes ces huiles de la cholestérine, qui donne, avec l'acide sulfurique, une coloration variant du rose-rouge au rouge pourpre.

A. D.

Belladone. — M. J. H. WILLIAMS (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 473). — L'analyse des fruits de l'*Atropa belladonna* a donné, pour quatre échantillons, les chiffres suivants en alcaloïdes totaux.

Fruits mûrs.	de 0.107 à 0.132	p. 100.
Fruits verts.	de 0.118 à 0.129	—

A. D.

Beurre de Karité. — M. SOUTHCORBE (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1909, p. 655). — Le corps gras connu sous le nom de *beurre de Karité* est extrait des graines de deux variétés de *Bassia Parkii* (Sapotacées); ces fruits portent les noms de *noix de Shea* et de *noix de Karité*; les deux graisses sont désignées sous les noms de *beurre de Shea* et de *beurre de Karité*; voici leurs caractères :

	Beurre de Karité (Soudan)	Beurre de Shea (Niger)
Point de fusion	de 25° à 27°	30°
Indice de saponification.	de 175,3 à 177,1	de 177,8 à 183,4
Indice d'iode	de 66 à 67,1	de 56,2 à 57,5

Un beurre de Shea préparé par les indigènes a donné les caractères suivants :

Eau	0,6p.100
Poids spécifique à 98-99°.	0,861

Point de fusion	29°
— de solidification	200 à 21°
Indice d'acidité	2,617
— de saponification	178,7
— d'iode	57,6
— d'Henner	93,8
— de Reichert-Meissl	1,15

Ce beurre contenait environ 60p.100 d'acide oléique, 30 à 35 p.100 d'acide stéarique et 3 à 4p.100 d'acide taurique et peut-être un peu d'acide linoléique.

Recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine. — MM. TORDAY et KLIER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1909, p.702). — Les auteurs ont constaté que l'urine contenant de la bile donne une coloration verte avec le bleu de méthylène, le bleu d'azur, la solution de Giemsa, le vert de méthylène, la thionine, le bleu de toluidine.

On obtient une coloration jaune avec le vert dahlia et la pyronine, et une coloration rouge avec le violet de crésyl, le violet de méthyle, le bleu de méthyle et le violet de gentiane.

On doit employer ces réactifs très dilués (1 cc. d'une solution aqueuse à 1p.100 pour 15 cc. d'urine).

D'après les auteurs, ces réactifs seraient plus sensibles que ceux usités jusqu'ici.

Dosage des chlorures dans l'urine. — M. H.-W. GOODALL (*Journal suisse de pharmacie* du 4 septembre 1909). — Le procédé proposé par l'auteur nécessite l'emploi des trois solutions suivantes :

1° Solution de 29 gr.075 de nitrate d'argent dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un litre de liquide ; 1 cc. de cette solution précipite 1 centigr. de chlorure de sodium.

2° Une solution de 12 gr.9 de sulfocyanure d'ammonium dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 1 litre de liquide ; 1 cc. de cette solution doit correspondre à 1 cc. de la solution précédente ; il est important de la vérifier.

3° Une solution saturée à froid d'alun de fer ammoniacal servant d'indicateur.

On prend 10 gouttes d'urine, qu'on additionne de 20 à 30 gouttes d' AzO^3H et de 30 à 50 cc. d'eau ; on ajoute un excès de solution argentique n° 1 (on verse de 10 à 20 cc. goutte à goutte, et en agitant, de cette solution, suivant la quantité de chlorure précipité, ce qu'on juge facilement avec un peu d'expérience) ; enfin, on ajoute 2 cc. de solution n° 3 ; on titre ensuite avec la solution n° 2, qui précipite l'excès de nitrate d'argent. Une teinte brune due au sulfocyanate de fer indique la fin de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

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. 1 vol. de 348 pages, avec 53 fig. (Dunod et Pinat, éditeurs, 47, quai des Grands Augustins, Paris). Prix : 7 fr. 50. — La chimie biologique a fait depuis quelques dizaines d'années des progrès considérables.

La création de méthodes perfectionnées d'analyse, la séparation d'une multitude de principes immédiats définis, les résultats importants, presque toujours vérifiés par la synthèse, obtenus dans l'étude de la constitution des sucres, de beaucoup d'alcaloïdes, des matières protéiques, la découverte d'un grand nombre de diastases, et surtout de nouveaux types de diastases (oxydases, zymases, etc.), l'importance reconnue de certains corps, même à l'état de traces, dans les phénomènes catalytiques naturels, ont jeté sur la composition et sur le fonctionnement chimique de la matière vivante une lumière inattendue. La chimie biologique a pu, dès lors, se constituer en une branche importante de la science, ayant ses adeptes et ses laboratoires, ses méthodes et sa littérature propres.

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 chimiques de la vie des plantes et 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* que publient 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.

Le plan suivant lequel tous ces exercices sont exposés rappelle beaucoup celui du cours de chimie biologique de la Faculté des sciences. Les principales modifications qui y ont été apportées par les auteurs tiennent, d'une part, à ce qu'ils se sont appliqués à ne pas aborder trop tôt des expériences difficiles et à ménager au contraire une certaine gradation; d'autre part, ils ont évité d'introduire, dans un ouvrage relativement élémentaire, des opérations demandant beaucoup de temps ou exigeant des connaissances techniques trop approfondies.

Des opérations telles que la volumétrie, l'examen au microscope, l'emploi du polarimètre et du spectroscope, la centrifugation, etc., sont décrites au fur et à mesure des besoins.

Les méthodes indiquées soit pour les recherches qualitatives, soit pour les dosages sont, ou bien des méthodes connues, mais alors choisies, éprouvées et quelquefois perfectionnées, ou des méthodes originales et encore inédites.

Le choix des exercices est tel qu'il permette déjà un grand nombre d'applications courantes, par exemple, à l'hygiène alimentaire (analyse du vin, du vinaigre, etc.), à la pharmacie (titrage du quinaïna, des préparations diastasiques, etc.), au diagnostic médical (analyse des urines, etc.).

Ce volume, dans lequel on retrouve les qualités de précision du savant professeur de chimie biologique, rendra de très grands services non seulement aux étudiants, mais aussi aux chimistes analystes.

Der Zuckerrübenbau und die Fabrikation des Rübenzuckers (*La culture de la betterave à sucre et la fabrication du sucre de betteraves*), par A. STIFT et W. GREDINGER. Un vol. de 688 pages, avec 273 fig. intercalées dans le texte. Editeur Hartleben, à Wien et Leipzig. Prix relié 25 francs. — Deux savants spécialistes d'Autriche, déjà bien connus dans le monde scientifique par leurs travaux antérieurs, se sont associés pour rédiger cet important traité théorique et pratique, qui sera assurément consulté avec fruit par les agriculteurs, les fabricants de sucre, les chimistes et les chefs d'usine, ainsi que par les étudiants et les maîtres de l'enseignement technologique, lesquels y trouveront le résumé des progrès les plus récents de la culture betteravière et de l'industrie sucrière.

Après avoir conçu le plan original de leur livre en partant du principe enseigné par l'expérience que, pour obtenir en sucrerie un bon résultat industriel, il faut d'abord savoir produire des betteraves riches et pures, les deux auteurs ont traité chacun une partie de leur sujet : M. STIFT, dont on n'a pas oublié les beaux travaux sur les maladies de la betterave, a rédigé toute la partie agricole de l'ouvrage, tandis que M. GREDINGER s'est chargé de la partie industrielle, en y apportant les nombreuses observations pratiques recueillies au cours de sa longue carrière.

Le livre comprend vingt-neuf chapitres importants, dont le premier (betterave), le sixième (diffusion), le dix-neuvième (évaporation), le vingtième (cuite) et le vingt et unième (turbinage), sont des véritables traités. Partout, l'exposé des principes théoriques, et la description du matériel et du procédé de fabrication sont suivis de nombreuses indications pratiques, notamment sur les difficultés qui se présentent au cours de la fabrication et sur les remèdes à y apporter. On y trouvera les calculs industriels de rendement, d'inventaires, des dimensions des appareils, etc., et plus particulièrement le mode de calcul des appareils à évaporer.

Une table alphabétique complète le volume, dont l'exécution matérielle fait honneur à l'éditeur.

D. SIDERSKY.

Recherches sur quelques plantes à saponine, par G. Masson. — L'ouvrage que publie M. Masson est la thèse qu'il a soutenue devant l'École de pharmacie de Paris pour l'obtention du grade de docteur en pharmacie. Depuis longtemps, il étudie les plantes à saponine, notamment la saponaire officinale, la saponaire d'Égypte, la semence de nielle des blés, l'écorce de bois de Panama, la racine de polygala de Virginie, la graine de marron d'Inde, les fleurs du *Sapin*

das et la racine de salsepareille, et, depuis longtemps, il s'est appliqué à jeter un peu de lumière sur la question très confuse des saponines; il fait d'ailleurs remarquer que tous les points obscurs n'ont pas encore été suffisamment élucidés par lui; toutefois il a mis en évidence certains faits jusqu'ici ignorés. Il a constaté que toutes les substances désignées sous le nom de saponine ne se ressemblent pas et n'ont pas les mêmes propriétés, que ces propriétés changent si ces substances se trouvent en présence d'un alcali. M. Masson est arrivé à établir une distinction entre deux groupes de produits: les saponines vraies et les fausses saponines ou saponoides.

Dans sa thèse, M. Masson fait connaître un procédé permettant de caractériser les saponines et les saponoides dans les végétaux, et il indique les différences qui existent entre ces deux groupes de composés chimiques.

C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 43, rue Turenne, Paris, 3^e.

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

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

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

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

CHIMISTE *Distillateur*, travaillant dans distillerie du Midi, connaissant la fabrication des absinthes, amers et liqueurs diverses, ainsi que l'analyse des spiritueux, cherche situation ou direction dans une usine similaire. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 43, rue Turenne, Paris, sous le n^o 2.320.

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. P. Licencié ès sciences, cherche situation. Irait colonies ou étranger. Très au courant industrie aurifère (prospection et traitement), Ecrire Rob-Frey, 4 bis, impasse du Maine, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'emploi des phénols pour le dosage de la chaux et de la magnésie,

Par MM. L. LINDER et BRASART.

Pour augmenter la solubilité de la chaux dans l'eau et en permettre soit le dosage alcalimétrique, soit la séparation, on a souvent recours à l'emploi du sucre; celui-ci ne dissout pas rapidement la chaux; les solutions filtrent troubles au début et peuvent contenir du surocarbonate, signalé par M. Horsin-Déon. En tout cas, le procédé n'est applicable ni à la baryte, ni à la strontiane, ni à la magnésie.

Les phénols dissolvent, au contraire, instantanément et en quantité notable les terres alcalines; quelques-uns, comme la résorcine et l'hydroquinone, se colorent en s'oxydant à l'air au contact de la chaux; mais il n'en est pas de même de l'acide phénique, qui donne des solutions limpides et stables, qu'on peut aisément titrer, de préférence au moyen de l'acide chlorhydrique normal. Nous nous sommes assurés que le dosage alcalimétrique des solutions donne exactement les mêmes résultats que l'oxalate d'ammoniaque pour la chaux, l'acide sulfurique pour la baryte, le phosphate d'ammoniaque pour la magnésie.

On peut faire usage d'une solution saturée d'acide phénique à 5 p. 100; mais, si l'on veut obtenir des liquides plus concentrés, il convient d'ajouter de l'acide phénique cristallisé ou solubilisé par l'alcool, à la condition que celui-ci rencontre, bien entendu, assez de base alcalino-terreuse pour se combiner à lui, les deux corps se dissolvant l'un par l'autre (1).

Nous donnons ci-dessous la solubilité des différentes terres alcalines dans l'acide phénique et la résorcine :

Titre de la solution du phénol	Acide phénique				Résorcine		
	CaO	BaO	SrO	MgO	CaO	MgO	
	se prend						
20 p. 100	5,32	en masse		4,51	0,60	5,46	1,68
15 »	4,68	11,67	2,31	0,58	4,81	1,22	
10 »	3,27	8,28	1,32	0,56	4,53	1,14	
5 »	1,52	4,41	0,55	0,33			

Dosage de la chaux. — Parmi les applications les plus intéres-

(1) Le phénate de calcium a été étudié par Niederhausen en 1882.

AOUT 1910.

santes de ce procédé, il convient de citer le dosage de la chaux dans les laits de chaux de sucrerie. En général, on se contente de prendre la densité de ceux-ci pour juger de la quantité qu'il en faut employer à la carbonatation; le procédé, bien que peu scientifique, est quelquefois suffisant, en ce sens que le four à chaux, bien conduit, dissocie complètement le calcaire; mais il est inexact dans la plupart des cas, parce que le fabricant fait rentrer en travail, par l'intermédiaire du lait de chaux, les petits jus des filtre-presses.

Nous avons constaté que, lorsqu'on traite un lait de chaux par la résorcine ou par l'acide phénique, la chaux, à l'état dissous, occupe très sensiblement le même volume qu'à l'état d'hydrate, et que, si l'on néglige le volume occupé par le résidu insoluble que la qualité des « pierres » employées en sucrerie et la bonne conduite du four à chaux rendent très faible, le volume de liqueur filtrée sur lequel on fait le dosage alcalimétrique peut être considéré comme un sous-multiple du volume du lait de chaux traité.

L'échantillonnage du lait de chaux constitue, pour tous les procédés, une difficulté incontestable à cause de l'adhérence du lait de chaux aux parois du verre; mais, dans le cas actuel, le rinçage de la petite éprouvette ou de la pipette employée, au moyen de l'eau phéniquée, débarrasse très aisément celle-ci de la chaux. Si l'on opère sur 10 cc. de lait de chaux industriel, il faut employer 240 cc. d'eau phéniquée saturée à 5 p. 100; la dissolution est instantanée; on filtre et l'on prélève 25 cc., c'est-à-dire la dixième partie du volume total, qu'on dose alcalimétriquement au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique normale (36gr.5 d'HCl par litre, ce qui correspond environ à 94-95 cc. d'acide pur du commerce). Le nombre de cc. employés, multiplié par 2,8, permet de calculer la quantité de CaO contenue dans 100 cc.

Nous avons montré (*Bull. de l'Ass. des chimistes de sucrerie et de distillerie*, 1909-1910, p. 933) qu'on peut simplifier encore ce dosage et le mettre à la portée de l'ouvrier chargé de la surveillance du four à chaux ou de la carbonatation.

Le procédé à l'acide phénique pourra, avec avantage, être substitué au procédé qui emploie le sucre, partout où il y a de la chaux libre, dans la distinction des chaux grasses et des chaux hydrauliques (procédé de M. Leduc), dans le dosage de la chaux libre des tourteaux d'écumes, dans l'analyse des laitiers et des scories, et spécialement des scories de déphosphoration.

Si la chaux est à l'état de carbonate, comme dans un calcaire,

dans un phosphate précipité, il est facile de la décarbonater préalablement par le chauffage, dans un four Bruno par exemple, mais à la condition, bien entendu, que le produit ne renferme que peu de silice. Nous avons analysé de cette façon une craie pauvre en silice (0,40 p. 100); le produit a été débarrassé de la chaux par l'acide phénique, et le dosage a été poursuivi sur le résidu; on a évité de cette façon de précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en présence d'une grande quantité de chaux, maintenue en solution par un excès de citrate d'ammoniaque, ce qui amène souvent une surcharge du précipité.

Dosage de la magnésie. — La magnésie calcinée du commerce, celle qu'on a le plus d'intérêt à doser pour en contrôler la pureté, est malheureusement trop compacte pour pouvoir être dissoute par l'eau phéniquée, même à chaud. Nous avons tourné la difficulté en plaçant 0 gr. 20 de magnésie calcinée dans une fiole de 100 cc.; on la dissout dans 10 cc. de SO^4H^2 ou d' HCl normal; on ajoute ensuite 10 cc. de soude normale, de sorte que la liqueur alcaline sature exactement la liqueur acide introduite. Dans ces conditions, la magnésie est susceptible d'être dissoute par l'eau phéniquée; on complète la fiole au moyen de celle-ci et l'on titre. Il est préférable d'introduire l'eau phéniquée avant l'addition des 10 cc. de soude titrée. Une bonne magnésie commerciale doit renfermer 94,95 p. 100 de MgO ; si le titre est inférieur, on devra rechercher les impuretés, l'acide carbonique par exemple, la chaux, dont le poids atomique est plus élevé, ou tout autre impureté.

Analyse de l'amblygonite.

PAR M. H. CORMMIEUX,

Chef du laboratoire de contrôle des Etablissements Poulenc frères.

L'amblygonite est un fluophosphate de lithine et de soude, contenant aussi quelquefois de la potasse; la composition centésimale de ce minéral, fait jadis par Rammelsberg et par Pisani, est donnée par le tableau suivant :

	P^2O^5	Al^2O^3	Li^2O	Na^2O	K^2O	Fl
Rammelsberg	47,58	36,88	6,88	3,29	0,43	8,11
Pisani	46,15	36,32	8,10	2,58	»	8,20

Les amblygonites qu'on trouve actuellement sur le marché ne possèdent pas toujours la composition précédente; certaines contiennent des proportions assez élevées de silice, qui s'y trouve,

soit à l'état de combinaison, soit plutôt sous forme d'inclusions quartzieuses qu'il est pour ainsi dire impossible de séparer mécaniquement. De semblables amblygonites présentent, au point de vue analytique, des difficultés assez sérieuses, et je crois intéressant d'indiquer la méthode à laquelle je me suis arrêté pour l'analyse de pareils composés et qui présente l'avantage de déterminer directement tous les éléments sur un même échantillon, sauf le fluor, qui est dosé pas différence.

Attaque du minéral. — 2 gr. du minéral bien pulvérisé et passé au tamis 120 sont mélangés intimement au mortier avec 4 gr. de chaux vive pure, et le mélange est transvasé dans un creuset de platine de grandeur convenable ; on chauffe au rouge blanc sur la lampe d'émailleur pendant un quart d'heure environ ; la masse se contracte et prend la forme d'une sorte de bouton d'aspect à demi-fondu, qui n'adhère qu'au fond du creuset. Après refroidissement, le creuset et son contenu sont traités dans une capsule de 250 cc. environ par l'eau additionnée d' AzO^3H ; on chauffe jusqu'à dissolution complète de toute la masse, ce qui demande plusieurs heures, après quoi on enlève le creuset de platine, qu'on lave à l'eau.

Dosage de la silice. — La solution obtenue est évaporée à siccité en s'aidant du bain-marie ; le résidu, repris par l'eau aiguisée d' AzO^3H , se dissout en laissant comme insoluble la *silice*, qu'on sépare et qu'on recueille sur un filtre.

Dosage de l'acide phosphorique. — Le filtratum, étendu d'eau en quantité suffisante pour faire environ 1 litre, est porté à l'ébullition et additionné de 100 cc. de la liqueur suivante :

Azotate acide de bismuth	70 gr.
Acide nitrique à 36°	70 cc.
Eau quantité suffisante pour	1 litre

L'acide phosphorique se précipite à l'état de BiPO_4 ; après quelques instants d'ébullition, on laisse refroidir ; on recueille le précipité sur un filtre ; on le lave à l'eau légèrement acidulée par AzO^3H ; on sèche à l'étuve le filtre et son contenu ; on détache aussi soigneusement que possible le précipité du filtre ; on grille celui-ci dans un petit creuset de porcelaine ; on y ajoute ensuite le précipité ; on porte pendant quelques instants au petit rouge ; on laisse refroidir ; on pèse, et le poids obtenu, multiplié par 0,2343, donne l'*acide phosphorique* à l'état de P^2O^5 .

Dosage de l'alumine. — La liqueur séparée du précipité de phosphate de bismuth est traitée par un courant d' H^2S pour enlever l'*excès* de bismuth ; on se débarrasse du sulfure de bismuth par

filtration, et, dans la liqueur filtrée, on ajoute un petit excès d'ammoniaque, qui précipite l'alumine; on recueille celle-ci sur un grand filtre; on la lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus que faiblement la réaction de la chaux.

L'alumine ainsi précipitée et lavée ne peut pas donner, par calcination, le poids exact de l'alumine que contient le minéral, car, dans les conditions de l'expérience, une certaine proportion de chaux est entraînée avec l'alumine, et il est nécessaire de redissoudre celle-ci sur le filtre dans HCl étendu, de laver le filtre avec de l'eau, puis d'amener la solution à un volume déterminé; en prenant ensuite une partie aliquote de celle-ci et précipitant par l'ammoniaque à chaud, on obtient l'alumine pure et exempte de chaux sous un volume très réduit. Après calcination et pesée de l'alumine, on obtient la proportion de Al^2O^3 que contient le minéral.

Dosage des alcalis totaux. — Le filtratum provenant de la précipitation de l'alumine totale et les eaux de lavage de celle-ci sont réunis, et le tout est porté à l'ébullition dans une grande capsule de porcelaine; on ajoute au liquide bouillant 10gr. d'oxalate d'ammoniaque cristallisé, et l'on continue l'ébullition pendant quelques instants, en ayant soin d'agiter continuellement; la chaux ayant servi à l'attaque du minéral est précipitée sous forme d'oxalate de chaux; on laisse déposer celui-ci; on décante la liqueur limpide sur un grand filtre, qui reçoit également le précipité; on lave celui-ci à plusieurs reprises à l'eau bouillante; le filtratum et les eaux de lavage sont réunis et évaporés dans une capsule de porcelaine de moyenne grandeur, après y avoir ajouté 10 à 15 cc. de SO^4H^2 concentré; le résidu sec obtenu est chauffé lentement et graduellement pour décomposer le nitrate d'ammoniaque, puis plus fortement, afin d'éliminer SO^4H^2 ; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches, on laisse refroidir. Le contenu de la capsule, qui est constitué par les sulfates de lithine et de soude, est redissous dans un peu d'eau; on rince les parois de la capsule; on ajoute à la solution, dont le volume ne doit pas dépasser 100 cc., quelques gouttes d'une solution d'oxalate d'ammoniaque, dans le but de s'assurer que toute la chaux a été précipitée; on filtre si cela est nécessaire; puis on évapore dans une petite capsule de platine tarée après addition de 0cc.5 de SO^4H^2 concentré; le résidu sirupeux obtenu est chauffé avec précaution sur un bec bunsen qu'on tient à la main et dont la flamme est promenée sur les parois de la capsule, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs blanches de SO^4H^2 ; à ce moment,

on continue à chauffer sur la flamme du chalumeau jusqu'à obtention d'une masse en fusion tranquille ; on laisse refroidir, puis on pèse ; le poids obtenu représente les sulfates de lithine et de soude ($\text{LiSO}^4 + \text{NaSO}^4$).

Dosage de la lithine. — Les sulfates ainsi obtenus sont, après pesée, redissous dans 10 à 15 cc. d'eau ; on chauffe légèrement ; on filtre si c'est nécessaire, et cette nouvelle solution, dont le volume n'excède pas 25 à 30 cc., est placée dans la capsule de platine qui a servi au dosage des sulfates alcalins totaux ; on la chauffe au bain-marie ; on y ajoute 4 gr. de phosphate de soude bibasique cristallisé, préalablement dissous dans un peu d'eau bouillante, puis quelques gouttes de lessive de soude ; on continue le chauffage au bain-marie jusqu'à précipitation du phosphate de lithine, ce qu'on reconnaît à ce que la solution s'éclaircit et qu'il n'y a plus de trouble apparent. Le contenu de la capsule est transvasé dans un petit becher et additionné du quart environ de son volume d'ammoniaque ordinaire ; on laisse au repos pendant 12 heures environ ; au bout de ce temps, on recueille le phosphate de lithine sur un petit filtre ; on le lave avec de l'eau légèrement ammoniacale ; on le sèche, et, après dessiccation, on le sépare du filtre aussi complètement que possible ; on grille celui-ci, puis on ajoute aux cendres le phosphate de lithine ; on porte pendant quelques instants au rouge ; on laisse refroidir, puis on pèse ; le poids obtenu, multiplié par 0,3879, donne Li^2O ; multiplié par 2,466, il donne Li^2CO^3 .

Dosage de la soude. — Connaissant la proportion de lithine, il est facile de déterminer celle de la soude :

Soit A le poids des sulfates totaux et a le poids trouvé de lithine, on a :

$$A - (a \times 3,666) = \text{NaSO}^4 \times 0,4366 = \text{Na}^2\text{O}$$

Dosage du fluor. — Comme je l'ai dit plus haut, le fluor est déterminé par différence en faisant la somme de tous les éléments dosés et soustrayant celle-ci de 2 gr.

Dans ce qui vient d'être dit, on ne tient pas compte du dosage de la potasse, qui se trouve rarement dans les amblygonites ou qui ne s'y rencontre qu'à l'état de traces ; du reste, le dosage de cet élément ne s'impose pas, et, en suivant la méthode précédente, pour le cas où l'on aurait affaire à des amblygonites potassifères, les résultats obtenus modifieraient très peu la teneur en soude et celle en fluor, éléments qui n'ont d'intérêt que dans des analyses scientifiques, et non dans des analyses industrielles.

Recherche du sucre interverti dans les miels commerciaux,

Par M. H. QUANTIN, du Havre.

Le procédé actuellement préconisé pour la recherche du sucre interverti dans les miels commerciaux est basé sur la réaction de Fiehe, considérée comme caractéristique de la présence du furfurole que renferme normalement le sucre interverti préparé au moyen des acides minéraux.

Il est certain que les miels en rayons et ceux qu'on prépare par expression ou essorage à la température ordinaire ne présentent pas la réaction de Fiehe et que leur extrait éthéré ne colore pas l'acétate d'aniline.

Mais si l'existence de ces réactions colorées permet de conclure à l'addition du sucre interverti dans les miels retirés à froid des rayons, il n'en est plus même dans le cas des miels commerciaux préparés à chaud, comme le sont ceux qui entrent dans la fabrication des pains d'épices.

Les miels commerciaux sont, en général, des mélanges préparés en fondant ensemble des miels de provenances très diverses, qui sont fondus à *feu nu* dans des bassines de grande dimension, circonstance essentiellement favorable à la production du furfurole.

Dans ces conditions, la réaction de Fiehe et la coloration de l'acétate d'aniline, qui indiquent la présence du furfurole, ne démontrent nullement une addition de sucre interverti.

La réaction du furfurole, qui n'est d'ailleurs qu'une preuve indirecte de la présence du sucre interverti, perd toute valeur lorsque le miel qui la présente a été chauffé au-dessus de 100°.

Appelé à étudier cette question, nous avons effectué un certain nombre d'essais que nous croyons intéressant de mettre sous les yeux des lecteurs de ce recueil et qui ont eu pour objet de déterminer dans quelles conditions peut prendre naissance le furfurole dans les miels qui n'en renferment pas.

Dans tous nos essais, nous avons employé de préférence l'acétate d'aniline, la réaction de Fiehe étant, à notre avis, moins nette.

La recherche était effectuée par agitation ménagée de 20 gr. de miel, dilué dans l'eau distillée, avec une quantité d'éther suffisante pour recueillir, après trois traitements, environ 50 cc. de liqueur éthérée, qu'on abandonnait à l'évaporation spontanée.

Pour l'essai qualitatif, on versait sur le résidu 2 à 3 gouttes d'acétique cristallisable, puis 2 gouttes d'aniline incolore. Il a été ainsi procédé à des comparaisons quantitatives au colorimètre.

A cet effet, le résidu abandonné par l'éther était dissous dans 15 cc. d'alcool à 50° ne contenant aucune trace de furfurol ; les solutions alcooliques étaient alors examinées exactement comme on le fait pour doser le furfurol dans les alcools.

Nos essais les plus intéressants ont été effectués sur deux miels authentiques et très différents, dont l'un provenait de Haïti et l'autre du Gâtinais.

L'examen direct de ces miels a donné les résultats suivants :

A. Miel d'Haïti : Coloration indécise avec le réactif de Fiehe. Coloration nulle avec l'acétate d'aniline. — Pas de furfurol.

B. Miel du Gâtinais : Coloration jaune intense avec le réactif de Fiehe. Rien avec l'acétate d'aniline. — Pas de furfurol.

Nota. — Les colorations jaunes que nous avons obtenues avec certains échantillons d'éther commercial nous ont conduit à préférer au réactif de Fiehe l'acétate d'aniline, qui réagit franchement et ne donne pas de coloration autre que celle qu'on cherche à constater.

Première série d'essais. — A. Chauffage au bain-marie bouillant ; température atteinte 98°. Après une demi-heure de chauffage : pas de coloration de l'acétate d'aniline.

B. Mêmes conditions, pas de coloration.

Ces miels ne renferment donc pas de furfurol.

A. Chauffage au bain-marie bouillant, après addition de 1/2000 d'acide formique.

Réaction intense avec l'acétate d'aniline.

Réaction de Fiehe très nette.

B. Mêmes conditions et mêmes résultats.

Ces résultats établissent nettement que l'acidité naturelle des miels peut provoquer, indépendamment de toute surchauffe, l'apparition de traces de furfurol dès que la température atteint celle de l'eau bouillante et dès que cette acidité atteint 0,5 pour 1000 et même un chiffre inférieur : 0,2 pour 1000 à 101°.

Il en ressort aussi que différents miels, chauffés à une même température, mais différents au point de vue de l'acidité, ne colorent pas au même degré l'acétate d'aniline ou même ne réagissent pas.

Une autre preuve de l'influence de l'acidité du miel sur la production du furfurol est fournie par l'essai suivant :

Chauffage à 108° au bain de chlorure de calcium de 20gr. du miel B *soigneusement neutralisé*. Pas de réaction avec l'acétate d'aniline après une demi-heure de chauffage.

Chauffage à 110° pendant 30 minutes au bain de chlorure de calcium. A et B présentent la réaction du furfurol. L'apparition

du furfurole, dans ces conditions, ne peut être attribuée à une surchauffe locale, comme il s'en produit lorsqu'on chauffe à feu nu ; mais c'est à *feu nu* que sont travaillés les miels commerciaux, et, dans ce cas, il y a inévitablement production de furfurole par suite de surchauffe se produisant en certains points ; nous l'avons constaté dans les conditions suivantes : au-dessous d'une petite rampe à gaz, nous avons disposé un récipient renfermant du miel liquide ; nous avons donné à la rampe une inclinaison telle que l'extrémité de la flamme des becs fût de plus en plus distante du fond d'un bec au suivant.

Après 20 minutes de chauffe, nous avons prélevé, immédiatement au-dessous de chaque bec, à l'aide d'une pipette, 20 cc. de miel ; sur les trois échantillons, nous avons procédé à la recherche du furfurole, mais l'expérience ayant pour objet une comparaison de quantités, nous avons modifié le mode opératoire de la manière suivante :

L'extrait éthéré des trois échantillons a été redissous dans 15 cc. d'alcool à 50°, et nous y avons dosé le furfurole au colorimètre, exactement comme dans le cas des spiritueux.

L'échantillon prélevé au-dessus du bec le plus éloigné du récipient étant vu sous une épaisseur de 10 divisions de l'instrument, les hauteurs de liquide donnant la même intensité de teinte ont été respectivement à 7 et 6.

Ainsi la proportion de furfurole produit était d'autant plus grande que la flamme était plus proche du récipient ; la masse n'ayant pas été agitée, nous avons cessé de constater la présence du furfurole dans les prises faites à 5 centim. du fond.

Les températures aux points chauffés étaient, au moment des prélèvements, 125°, 116°, 109°, et à 5 centim. du fond 80° seulement.

Dans la pratique, le miel étant brassé pendant le chauffage, le furfurole produit se répand dans toute la masse, et il arrive parfois que le miel est chauffé à une température voisine de l'ébullition.

De ces observations il y a lieu de conclure que :

1° La présence du furfurole dans un miel préparé par expression ou essorage à la température ordinaire indique la présence d'une matière étrangère.

2° La présence du furfurole dans un miel qui a été préparé à chaud n'est pas une preuve suffisante de l'addition de sucre interverti.

Une cause d'erreur concernant la recherche et le dosage de l'acide salicylique,

PAR M. H. PELLET.

On se rappelle qu'il y a quelques années on a cru à la présence de l'acide salicylique dans certains vins parce qu'on avait constaté que ces vins fournissaient avec le perchlorure de fer la réaction violette.

On ne supposait pas que le vin naturel pût renfermer de l'acide salicylique, et l'on attribuait cette coloration à des substances étrangères.

À la suite de discussions, il a été reconnu que le vin naturel pouvait contenir de l'acide salicylique, mais toujours en proportions faibles et variant autour de 1 milligr. par litre.

Nos travaux à cet égard ont démontré qu'il ne faut pas se contenter de la recherche quantitative de l'acide salicylique dans les produits alimentaires, mais qu'il faut encore le doser, afin de s'assurer que la dose est réellement supérieure à la quantité existant normalement dans la substance analysée et de savoir s'il y a eu addition de cet agent conservateur, car on a remarqué qu'on doit employer au moins 4 à 6 gr. d'acide salicylique par hectolitre de vin pour obtenir un résultat pratique, ce qui correspond à 40 ou 60 milligr. d'acide salicylique par litre, soit une quantité 40 à 60 fois supérieure à la quantité normale.

Mêmes observations ont été faites à l'égard des tomates, des fraises et de bien d'autres végétaux, dans lesquels on a trouvé de l'acide salicylique à l'état naturel. Mais récemment il s'est produit un autre cas très singulier, qui mérite d'être signalé.

En 1909, un produit alimentaire pour enfants fut confisqué par la douane de Rio-de-Janeiro, comme contenant de l'acide salicylique.

Or, le fournisseur était certain de n'avoir pas fait usage d'acide salicylique et fut fort étonné de ce qu'avait constaté la douane brésilienne.

Cependant le chimiste en chef de la maison incriminée fit quelques études, et, après quelques recherches, il constata, en effet, que le produit livré au Brésil fournissait, avec le perchlorure de fer, une coloration pouvant permettre une confusion avec la réaction de l'acide salicylique; toutefois la coloration n'était pas absolument semblable, et, en effet, la réaction de Jorissen était négative.

M. le Dr Arnold Backe fit donc des essais et constata que l'élément farineux analogue à celui qui entrerait dans le produit

expédié au Brésil, après avoir été soumis, durant sa cuisson, à une température de 150°, donnait la coloration violacée.

De plus, M. Arnold Backe a expérimenté sur le pain cuit (croûte), les biscuits, etc., et il a obtenu également la réaction violette.

Ce chimiste a envoyé un mémoire à l'Académie des sciences (28 février 1910), dans lequel il explique le phénomène qui se produit.

« Le corps se forme par une action combinée sur l'amidon d'un enzyme et de la chaleur (température supérieure à 150°). L'enzyme doit être très répandu dans la nature et est différent de l'amylase. Certains sucres forment ce même corps par une simple caramélisation, comme par exemple le sucre de canne. Cela explique l'expérience du Dr Henninger, de Rio, qui obtenait la réaction violacée en distillant du sucre de canne avec un acide minéral. Nos expériences ont montré qu'en effet le corps se forme avec le sucre de canne, même en quantité suffisante pour être isolé en cristaux, si l'on emploie assez d'acide. Ceci montre que la distillation avec l'acide caramélise le sucre interverti. Le maltose contient aussi le corps, après avoir été caramélisé par la chaleur, de même que lorsqu'il est chauffé avec une solution d'un acide minéral.

« Le corps appartient évidemment à la même classe que le maltol de Brandt, sans toutefois lui être identique. Le maltol fond à 159°, tandis que le nouveau corps fond à 96°; plusieurs autres propriétés sont aussi différentes. Les essais continuent et seront publiés ultérieurement. Vis-à-vis de la réaction de l'acide salicylique, le corps se comporte comme le maltol; la réaction de Jorissen est négative; la coloration avec le perchlorure de fer résiste dans un milieu acide, etc. Le Dr Henninger montrait que la réaction de Zipper donne aussi un bon moyen pour le séparer de l'acide salicylique. La réaction Millon est aussi suffisante; la faible coloration observée quelquefois doit provenir de causes indépendantes du corps, car celui-ci est complètement détruit par l'acide nitrique et ne pourrait déjà pour cette raison pas donner la coloration. Vis-à-vis d'autres acides, le corps est très résistant. Il y a d'autres différences, faciles à démontrer: une plus grande volatilité, destruction facile par la soude, différence entre les cristaux produits par sublimation, etc. »

Mais ce qui est de plus particulièrement curieux, c'est ce qui s'est passé à Rio-de-Janeiro.

M. Arnold Backe, connaissant bien la cause de la formation du produit donnant la coloration violette et *qui n'est pas de l'acide*

salicylique, se rend au Brésil et en fait part à M. Borges da Costa, chimiste en chef de la douane. D'après M. Arnold Backe, M. Borges da Costa a constaté lui-même que les matières contenues dans l'aliment farineux, sous l'influence de la chaleur, donnaient lieu à la formation d'un corps ayant la propriété de colorer en violet le perchlorure de fer dilué, mais n'a jamais consenti à avouer que, dans le produit examiné par la douane, il n'y avait pas d'acide salicylique.

On a été jusqu'à dire que, si le réactif de Jorissen ne fournissait pas la réaction spéciale due à l'acide salicylique, c'est qu'il y avait des impuretés masquant cette réaction.

Pendant, après bien des discussions et des essais pratiqués par différentes personnes, la justice avait déclaré le produit indemne de l'accusation, et, le ministre de la Justice ayant donné libre entrée à la marchandise importée, M. Arnold Backe pensait que l'affaire était tout à fait réglée.

Il n'en était rien, et les chimistes accusateurs obtinrent la nomination, par le ministre des Finances brésilien, d'une Commission chargée de continuer l'étude de cette question.

Or, cette Commission, au grand étonnement de tous, était composée de M. Borges da Costa, le principal intéressé et chimiste poursuivant, puis un pharmacien, ami intime du membre précédent et qui avait même déclaré qu'il était d'accord avec lui, et enfin il y avait un troisième membre qui pouvait être considéré comme impartial.

Cette Commission ne put aboutir à un résultat, ce qui est facile à comprendre. Elle fut dissoute, et ce fut le membre considéré comme impartial qui fut chargé seul du rapport. Après examen détaillé, il ne put que conclure à la non-présence de l'acide salicylique dans le produit saisi et confirmer les travaux de M. le Dr Arnold Backe.

On voit qu'au Brésil, comme dans bien d'autres pays du reste, lorsque la science officielle a commis une erreur, elle la reconnaît difficilement. On en a vu des exemples en France, où, par suite de méthodes défectueuses, on soutenait que les produits contenaient 0gr.5, 1 gr., 2 gr. d'acide salicylique par litre, alors qu'il n'y en entraient que quelques milligrammes, et cela parce qu'on dosait comme acide salicylique tous les acides solubles dans l'éther.

Nous pourrions citer bien d'autres exemples où nous avons été mêlé. Nous pourrions rappeler des beurres trouvés margarinés qui ne l'étaient pas et des beurres margarinés trouvés excellents d'après la fameuse méthode d'analyse par les acides gras;

des poivres absolument purs d'origine et trouvés falsifiés par du grignon d'olives ou autres matières, parce qu'on ne connaissait pas bien la variété de poivre incriminée, ce qui est important, étant donné que certains poivres contiennent des cellules analogues à celles du grignon d'olives (1).

Le caramel, sa pureté, son dosage et ses fraudes,

Par M. le Dr CARLES.

La région du sud-ouest de la France est certainement une de celles où l'on emploie le plus de caramel. On s'en sert pour colorer les eaux-de-vie, les liqueurs, les vinaigres, quelques sirops et des matières alimentaires fort diverses, telles que les limonades et même le lait. Il est rare que les vins blancs méditerranéens provenant de cépages rouges vinifiés en blanc n'en contiennent pas. En les jaunissant par le caramel, on se propose simplement d'atténuer la crudité de la blancheur provoquée par le noir animal. Voilà pourquoi on a souvent à déterminer sa présence dans ces matières, et quelquefois même à en déterminer les proportions.

Ce dosage est assurément fort difficile, car, pour un même poids de produit brut, la quantité de caramel pur, seul principe colorant, varie notablement. Cette irrégularité est subordonnée, d'une part, à la nature de la matière première (glucose, mélasse ou sucre cristallisable) et, d'autre part, à l'action de la chaleur à laquelle cette matière a été soumise.

Avec le glucose, on a bien souvent des produits dextrinés et du sulfate de chaux, qui se dissolvent mal ou pas du tout dans les liquides alcooliques ; avec les mélasses, le caramel renferme toujours des sels qui louchissent tôt ou tard, même après filtration ; avec le saccharose, ces inconvénients ne se présentent pas. C'est le caramel de saccharose qui donne, à poids égal, les liquides les plus colorés, les plus limpides, les plus stables. Encore faut-il, pour cela, qu'il ait été correctement préparé, c'est-à-dire que le sucre ait été suffisamment chauffé, sans dépasser toutefois la limite nécessaire.

Pour effectuer les dosages, un étalon était nécessaire ; il man-

(1) Pour les personnes que la question intéresse tout particulièrement, nous leur indiquons que l'article original de M. Arnold Backe a paru dans la *Revista de chimica pura e applicada* de M. Ferreira da Silva (de Porto, Portugal) (mai et juin 1910). Ils y trouveront l'histoire complète du fait que nous venons de signaler.

quait pour tout le monde. Au Congrès de Londres de 1909 (1), M. Ehrlich a proposé de le préparer ainsi : dans le vide, au bain-marie d'huile chauffé à 200°, il chauffe du sucre cristallisable, qui se transforme en un produit caramélisé. Pour en faire une espèce chimique pure, l'auteur épuise ce produit avec l'alcool méthylique ; l'insoluble est dissous dans l'eau ; la solution est filtrée, puis évaporée dans le vide ; l'extrait restant a la composition du saccharose ; l'auteur l'appelle *saccharane*. C'est cette *saccharane* que M. Ehrlich propose d'employer comme unité étalon internationale pour doser le caramel par comparaison à l'aide du colorimètre. Il est à noter que cette saccharane n'est pas précipitée par les sels de plomb.

Il ne faut pas toutefois se faire illusion : le caramel pur ou sirop ne contenant que de l'eau et du sucre brûlé est rare dans le commerce. Le plus souvent, il est mélangé d'autres produits destinés à le diluer et surtout à tromper l'acheteur sur la qualité de ce colorant. Le carbonate de soude est de ce nombre. Ce sel a la vertu, par son alcalinité propre, d'exalter la coloration du caramel, et, par sa grande solubilité, d'épaissir la solution de telle façon qu'en présence d'une dilution faible et étendue on croit avoir affaire à un vrai sirop. Les échantillons divers de ce genre que nous avons eus à analyser répondaient généralement à la composition moyenne suivante :

Carbonate de soude.	50 gr.
Caramel	20 —
Eau	30 —
Total.	<hr/> 100 gr.

Dans la pratique, pour faire l'essai colorimétrique de ce soi-disant caramel, on procède le plus souvent ainsi : dans un demi-verre d'eau ordinaire, on en fait couler quelques gouttes et l'on agite ; l'alcalinité du composant n'étant pas changée dans ce milieu, le dit caramel y conserve son faux pouvoir colorant. Bien mieux, la formation consécutive avec les sels de l'eau d'un peu de carbonate de chaux, en louchissant légèrement le liquide, paraît renforcer la teinte. Mais si l'on ajoute quelques gouttes d'un acide quelconque, voire même de vinaigre, le milieu s'éclaircit brusquement, et la teinte jaune diminue très notablement, quelquefois de moitié.

Cette réaction complémentaire est intéressante en ce que pareille déception arrive avec tous les liquides alimentaires, vu

(1) *Annales des falsifications*, n° 14, p. 547.

que, en dehors de l'eau potable, tous sont acides. Le fait est facile à vérifier pour les vinaigres et les vins, mais c'est encore très sensible pour les eaux-de-vie et même pour beaucoup de sirops. Le lait lui-même ne fait pas exception, malgré sa fausse réputation d'alcalinité.

D'ailleurs, l'introduction sournoise du carbonate de soude dans quelques matières alimentaires n'est pas sans inconvénients, malgré sa bénignité hygiénique, surtout à ces doses faibles. Tel est le cas pour les vins blancs signalés au début. Il faut, en effet, bien peu de carbonate de soude pour détruire la crème de tartre naturelle de ces vins. Ce carbonate en plus surcharge le poids des cendres ; il entraîne leur fusibilité, ce qui les rend suspects.

En résumé, s'il est légitime d'accorder une certaine tolérance à l'emploi du vrai caramel de sucre, il serait vraiment illégitime d'étendre cette tolérance aux mélanges frauduleux dans lesquels le caramel ne figure qu'en bien faible proportion.

Essai alcalimétrique officiel du pyramidon,

Par M. PAUL LEMAIRE.

Parmi les indications du nouveau Codex concernant le pyramidon, se trouve (p. 200) l'essai suivant : « Dissolvez 0gr.5 de diméthylamino-antipyrine dans 50 cc. d'eau ; ajoutez quelques gouttes de solution d'hélianthine et titrez la liqueur avec la solution normale d'acide sulfurique ; si le produit est pur, l'hélianthine sera rougie quand vous aurez employé 21cc.75 de solution titrée acide ; le produit officinal devra en saturer plus de 20 cc. »

A propos du même essai, le nouveau Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires ou Formulaire officiel du service de santé (Paris, Imprimerie nationale, 1909, p. 248), s'exprime ainsi : « 0gr.5 de diméthylamino-antipyrine, dissous dans 50 cc. d'eau et titré avec la solution normale d'acide sulfurique en présence de l'hélianthine, doit saturer de 20 cc. à 21cc.75 de solution normale acide ».

Si le pyramidon mis en expérience se conduisait exactement vis-à-vis de l'hélianthine comme une base monoacide et si le virage de l'indicateur était très net, il faudrait rigoureusement

$$\frac{1,000}{231} \times 0,50 = 2\text{cc.}16$$

de solution normale d'acide sulfurique pour saturer 0gr.50 de diméthylamino-antipyrine.

Il y a donc une erreur cominise dans la rédaction de notre Pharmacopée et dans celle du Formulaire des hôpitaux militaires, puisque, pour un produit pur, il est indiqué d'utiliser de 20 à 21cc.75 de liqueur titrée normale, soit une quantité dix fois plus forte.

Il faut, ou bien lire 5 gr. de pyramidon *au lieu de* 0gr.50 ou bien se servir de liqueur *normale décime*, au lieu de liqueur *normale* d'acide sulfurique.

Une certaine approximation est laissée pour déterminer la proportion d'acide nécessaire au virage de l'hélianthine; il est à noter que cette approximation ne doit pas être tout à fait la même suivant qu'on utilise une solution normale ou une solution normale décime.

De même, la proportion de liqueur titrante varie légèrement avec les opérateurs et la dilution employée, pour amener l'hélianthine au rouge. Dans la pratique, il peut arriver que le nombre de cc. de solution titrée acide employée soit très voisine de celle réglementée officiellement; aussi, eût-il été désirable que la Commission du Codex précisât le nombre de gouttes de solution à 1 p. 100 d'hélianthine à ajouter.

Il nous paraît bien inutile de prélever, pour l'essai alcalimétrique, 5 gr. de pyramidon; en effet, il est à remarquer que, pour dissoudre 5 gr. de diméthylamino-antipyrine dans 50 cc. d'eau, il faut, contrairement aux indications approximatives du Codex (p. 199) et du Formulaire du service de santé militaire (p. 24), l'intervention de la chaleur. Or, la proportion de liqueur acide exigée pour rougir l'hélianthine est un peu plus grande à chaud qu'à froid. Il y aurait là encore un petit détail de technique à préciser, pour éviter toute contestation dans les cas douteux.

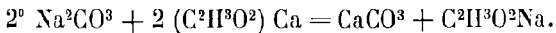
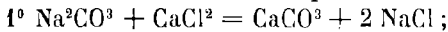
Dosage de la chaux organique dans les produits de sucrerie, (1)

Par M. D. SIDERSKJ.

Pour doser la chaux organique, on détermine généralement la chaux totale par un titrage hydrotimétrique et la chaux caustique par l'alcalimétrie, et l'on obtient par différence la chaux organique. Or, le titrage hydrotimétrique, très exact dans les eaux, conduit à des résultats incertains en présence des matières organiques complexes, ce qui est connu depuis longtemps. Je propose

(1) Résumé d'une communication faite au Congrès de l'Association des chimistes de sucrerie de 1910.

de doser la chaux totale par un procédé alcalimétrique basé sur ce fait qu'une solution alcaline de carbonate de soude se neutralise par un sel de chaux neutre, chlorure de calcium ou acétate de chaux, en formant du carbonate de chaux insoluble et un sel neutre de soude, suivant les équations :



Pour effectuer le dosage de la chaux organique, on fait d'abord l'essai alcalimétrique comme d'habitude, en se servant d'une liqueur d'épreuve à base d'acide chlorhydrique ou nitrique au lieu d'acide sulfurique, et en se servant de l'indicateur qu'on préfère. Dans le même liquide, qui renferme alors la totalité de la chaux caustique du jus à l'état de sel neutre soluble, on ajoute une solution titrée de carbonate de soude équivalente à la liqueur alcalimétrique, et l'on titre jusqu'à l'apparition de la réaction alcaline, en défalquant ensuite les quelques gouttes nécessaires pour faire virer l'indicateur et qu'on aura déterminées par un essai *ad hoc*. En l'absence de sels organiques de chaux, le volume de la liqueur sodique est égal à celui de la liqueur alcalimétrique ; tout excédent de liqueur sodique indique la présence de la chaux à l'état de sels organiques neutres. Dans le cas où l'alcalinité serait accusée en partie par la potasse, on userait un peu moins de liqueur sodique, et le procédé proposé permettrait ainsi de le constater.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau procédé pour métalliser une surface quelconque. — M. SCHOOP (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 25 avril 1910). — Pour obtenir un dépôt métallique sur une surface quelconque, M. Schoop projette le métal en fusion à l'aide de buses appropriées et de gaz ou vapeurs à température élevée et sous une forte pression. Les gaz inertes, tels que l'azote ou l'hydrogène, se prêtent très bien à la pulvérisation des métaux, surtout lorsqu'il s'agit de métaux très oxydables. Le métal sort de l'appareil en poudre impalpable, à l'état de brouillard pour ainsi dire ; les gouttes métalliques, projetées avec violence, se déposent sous forme de pellicules minces et adhérentes, d'une épaisseur variant de 1/50 de millimètre à plusieurs millimètres, suivant la durée de l'opération. On peut ainsi métalliser, non seulement des métaux, mais encore du plâtre, de l'ébonite, du verre, du bois, du papier, du celluloïd, des pièces anatomiques, etc.

La température du brouillard métallique ne dépasse pas 50 à 60°, ce qui permet de métalliser des objets en matière fusible ou inflammable. C'est la détente que subit le gaz à la sortie de la buse qui abaisse ainsi la température du métal, température qui est de 250 à 300°.

Les métaux qui se prêtent le mieux à la métallisation sont ceux qui deviennent très fluides à l'état de fusion (étain, plomb, cuivre, alliage d'aluminium); par contre, la température de fusion plus ou moins élevée du métal à déposer ne joue qu'un rôle secondaire.

Une application intéressante du procédé est celle du dépôt d'aluminium, le seul métal réfractaire aux principes galvaniques.

L'épaisseur et le caractère physique de la couche métallique varient suivant la durée de l'exposition de l'objet à métalliser, suivant le diamètre de l'orifice de la buse, suivant la température de fusion du métal, suivant la nature et la pression du gaz employé. Le dépôt est instantané pour les couches minces; 8 ou 10 secondes suffisent pour un dépôt de 6 millimètres.

La structure du dépôt n'est pas cristalline et affecte plutôt la forme amorphe.

On peut prévoir deux catégories d'applications pratiques du procédé de M. Schoop.

La première catégorie comprend les applications sur des objets qu'on désire embellir ou protéger contre les intempéries : revêtement métallique des plâtres, bas-reliefs, moulages, sculptures; métallisation des objets en bois (poteaux télégraphiques, carène des bateaux, etc.); métallisation du carton; protection du fer et de l'acier contre la rouille (ponts, charpentes en fer, etc.); fabrication d'étoffes métallisées imperméables aux gaz et à l'eau, pouvant remplacer les étoffes caoutchoutées, dans les ballons et les pneus, etc; métallisation des pièces de céramique et de verrerie; capsulage et bouchage de bouteilles; possibilité de faire adhérer à l'aluminium une couche d'un métal quelconque.

La deuxième catégorie comprend les applications ayant pour but d'obtenir des couches à détacher de la surface sur laquelle a été effectué le dépôt; dans cette catégorie rentre la fabrication des clichés d'imprimerie, des tubes sans soudures, des objets métalliques creux, etc.

Titrage du cinnamate de soude. — M. P. LEMAIRE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1910).

— Les cinnamates de soude du commerce diffèrent par leur densité, leur degré d'hydratation, leur acidité, leur neutralité ou leur alcalinité à la phénolphthaléine et leur solubilité.

Le procédé de dosage volumétrique que propose M. Lemaire

est pratique et rapide ; il repose sur les constatations suivantes :

1^o Le cinnamate de soude pur est, à la dilution de 1/1000 du poids moléculaire, neutre à la phénolphaléine, et l'excès d'alcali qu'un sel mal préparé contient est décelable à l'aide de ce réactif ;

2^o L'acide cinnamique pur ne réagit pas vis-à-vis de l'hélianthine.

Mode opératoire. — A. On prend 1 gr 70 (1) du cinnamate de soude à titrer ; on le dissout dans une quantité d'eau suffisante pour faire 100 cc. ; on prend 10 cc. de solution, qu'on additionne de quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphaléine ; trois cas peuvent se présenter : a) le sel est neutre ; dans ce cas, la moindre trace de solution de soude ou de potasse N/10 détermine le virage de l'indicateur au rouge ;

b) Le sel est acide ; on ajoute goutte à goutte de la soude ou de la potasse N/10 jusqu'à virage persistant ; on note le nombre n de cc. employés ;

c) Le sel est alcalin ; dans ce cas, il y a virage immédiat ; on ajoute 10 cc. de solution de SO_3H^2 N/10, puis goutte à goutte de la soude ou de la potasse N/10 jusqu'à virage. Soit n' le nombre de cc. employés pour amener un nouveau virage ;

$$10 - n' = x$$

indiquera l'excès d'alcali contenu dans 10 cc. de la solution du cinnamate de soude essayé.

B. On prend 10 cc. de la solution du cinnamate de soude à titrer, qu'on additionne de 20 cc. de solution de SO_3H^2 N/10 ; on agite ; on filtre ; on prend la moitié du filtratum, soit 15 cc., auxquels on ajoute trois gouttes d'hélianthine, puis, goutte à goutte, de la soude N/10 jusqu'au virage au jaune ; soit q cc. employés.

a) Dans le premier cas, si le sel examiné est neutre à la phénolphaléine,

$$(20 - 2q) 0,017 \times \frac{1.000}{40} \times \frac{100}{1,7} \text{ ou } (20 - 2q) 10$$

indiquera la proportion de sel contenu dans 100 gr. du cinnamate essayé ;

b) Si le cinnamate est acide,

$$(20 - 2q) 10$$

sera encore sensiblement le poids du cinnamate pur et anhydre contenu dans 100 gr. du sel essayé, la proportion de cinnamate

(1) C'est-à-dire le centième du poids moléculaire du sel anhydre.

obtenu après exacte saturation de l'excès d'acide cinnamique étant donnée par l'équation

$$(20 + n - 2g)10$$

c) Enfin, dans le cas d'alcalinité du cinnamate à la phénolphthaléine,

$$[20 - (2g + x)]10$$

indiquera la quantité de cinnamate de soude pur et anhydre contenu dans 100 gr. du sel essayé.

Présence dans la croûte de pain et dans les biscuits, ainsi que dans d'autres produits alimentaires, d'un corps donnant une coloration violette avec le perchlorure de fer. — M. BACKE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 28 février 1910). — Nous avons publié dans ce recueil (février 1910, p. 72) un article dans lequel M. Backe annonçait avoir trouvé dans la croûte du pain et dans les biscuits un nouveau principe donnant avec le perchlorure de fer une coloration analogue, mais non absolument semblable, à celle qui se produit en présence de l'acide salicylique. M. Backe a continué ses recherches en collaboration avec le Dr Henninger, de Rio-de-Janeiro.

Les différences constatées entre l'acide salicylique et le nouveau corps sont les suivantes : 1° la coloration que donne le perchlorure de fer avec l'acide salicylique est violet pur ; avec le nouveau corps, elle est rouge si l'on emploie peu de réactif et ne devient violette que si l'on en ajoute davantage ; 2° avec l'acide salicylique, la réaction n'a lieu qu'en liqueur neutre ; avec le nouveau corps, elle se produit même en milieu fortement acide ; 3° la réaction de Jorissen, très sensible avec l'acide salicylique, est négative avec le nouveau corps ; 4° la réaction de Zipper est différente ; 5° enfin, le nouveau corps est détruit par une cuisson prolongée avec une solution de soude, tandis que l'acide salicylique résiste.

Plusieurs chimistes de Rio-de-Janeiro ont constaté la présence de ce nouveau corps dans le café, dans le cacao torréfié, etc. Pour le déceler, on peut l'extraire par le chloroforme ou l'éther, puis faire la réaction du perchlorure de fer sur l'extrait ; il est préférable de distiller la substance dans un courant de vapeur d'eau, après l'avoir acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ; on épuise ensuite le distillatum par le chloroforme ou l'éther.

La farine de blé, chauffée sans eau, à des températures inférieures à 140°, ne donne pas de réaction sensible avec le perchlorure de fer ; la réaction est nette à 140° ; elle est très forte à 150° : or c'est à la température de 150° que la croûte de pain devient brunâtre.

Pour éclaircir le rôle que peut jouer l'eau dans la réaction, M. Backe a chauffé la farine sèche à 150°, puis il l'a transformée en pâte et il l'a cuite pendant 2 heures à 150°; il ne s'est produit qu'une trace de réaction, due vraisemblablement à ce que la farine chauffée à sec renfermait encore une petite quantité d'eau.

Cela montre qu'il s'agit d'une action diastasique; M. Backe a alors traité la farine stérilisée par une infusion de malt; la pâte, maintenue pendant 2 heures à 150°, a donné une très forte réaction; la solution du malt, séchée seule avec une matière inerte, puis grillée, ne donnait, d'ailleurs, absolument rien.

Avec l'amidon sec, chauffé à 100°, de même qu'avec l'amidon en pâte chauffé à 100°, il ne s'est produit aucune réaction; par contre, la réaction a été très forte avec l'amidon additionné d'extrait de malt et chauffé à 150°. Avec l'amidon traité par une solution de diastase de Merck, puis chauffé à 150°, aucune réaction.

Ce dernier fait est intéressant, car il prouve que ce n'est pas la diastase ordinaire (amylase) qui agit, mais une enzyme spéciale qui existe dans la farine et dans le malt. Il est bon d'ajouter qu'avec la farine aussi bien qu'avec l'amidon, il ne se produit aucune réaction sans grillage, qu'on ait ou non ajouté du malt.

M. Henninger, de Rio-de-Janeiro, a obtenu la réaction avec le sucre de canne, distillé en présence d'un acide minéral; comme le lévulose agit de même, mais non le glucose, il croyait à une relation étroite entre le nouveau corps et les cétoles. En fait, aucun sucre, sauf le saccharose et le lévulose, ne donne la réaction après distillation en milieu acide. Il n'en est pas de même si on les caramélise; les expériences suivantes ont été faites en chauffant les matières en vase clos avec de l'eau à 150° :

Amidon, rien. Dextrine avec ou sans eau, réaction faible ou nulle. Glucose, réaction faible. Saccharose, forte réaction. Maltose, forte réaction.

La distillation en milieu acide (sulfurique ou phosphorique) produit le même effet que la caramélisation, et cet effet augmente d'intensité si l'on augmente la proportion d'acide.

En résumé, le nouveau corps se forme par l'action de la chaleur (caramélisation) sur certains sucres et sur les matières amylacées, mais seulement lorsque ces matières ont préalablement subi l'action d'une enzyme très répandue dans les végétaux (céréales, cafés, etc.), mais différente de l'amylase.

Quelle est la nature de cette enzyme? On pouvait croire qu'il s'agit du composé découvert par Brandt dans le malt torréfié et étudié ultérieurement par Kiliani et Barlin sous le nom de *maltol*; après en avoir péniblement isolé environ 5centigr. à un état sensiblement pur et cristallisé, M. Backe a pu faire la comparai-

son. Le nouveau corps ressemble au maltol sans lui être identique : les réactions colorées sont les mêmes et les deux composés appartiennent sans doute à la même famille ; tous deux se subliment en beaux cristaux et possèdent une réaction acide, mais les formes cristallines sont différentes, ainsi que les points de fusion (159° pour le maltol et 95° pour le corps extrait de la poudre de biscuit) ; celui-ci est, de plus, beaucoup plus volatil que le maltol et ne brunît pas à l'air comme ce dernier. Il arrive parfois que les cristaux du nouveau corps renferment quelques cristaux identiques à ceux du maltol, ce qui tendrait à prouver que les deux composés peuvent se produire simultanément.

Produits employés contre l'incrustation des chaudières.— M. BALLAND (*Revue du service de l'Intendance militaire* de janvier 1909).— M. Balland indique la composition des désincrustants qui ont été proposés depuis une vingtaine d'années au ministère de la Guerre.

1° *Désincrustant liquide Rav...*

Eau	48 p. 100
Carbonate de soude.	10 —
Matières extractives présentant les caractères de l'extrait de québracho	42 —

2° *Désincrustant solide Rav...*

Eau	30 p. 100
Carbonate de soude.	10 —
Silicate de soude.	10 —
Matières extractives (mêmes caractères que ci-dessus)	50 —

3° *Antiincrustant Tail...* — Liquide brun, sirupeux, déposant une matière organique floconneuse noirâtre; odeur désagréable; réaction très alcaline; densité 1,180; contient de la soude non carbonatée, avec des chlorures et des traces de sulfates; donne 18,3 p. 100 de cendres. La matière organique en suspension est formée de déchets de laine.

4° *Désincrustant Lev...* — Lessive de soude ($D = 1,090$), sans addition de matières organiques.

5° *Hydroglyne Nic...* — Lessive de soude ($D = 1,240$), de couleur fortement ambrée due à l'addition d'une matière organique.

6° *Désincrustant Ru...* — Décoction de bois de campêche marquant 5° Baumé.

7° *Désincrustant liquide Vall...* — Liquide brun, sirupeux, doué d'une forte alcalinité due à la soude caustique avec une faible proportion de carbonate de soude; l'analyse révèle la présence de l'amidon et l'absence de tannin. Laisse 17 p. 100 de cendres.

8° *Désincrustant solide Vall...* — Pâte brune, à odeur de lavande, soluble dans l'eau et donnant une solution très alcaline, ne faisant pas effervescence avec les acides; renferme de la soude caustique et de l'amidon; ne contient ni tannin, ni sucre réducteur, ni chaux.

9° *Désincrustant Car...* — Liquide brun très alcalin; $D = 1,130$, composé de carbonate de soude (119 gr. par litre), avec addition d'une matière organique qui n'est ni de l'amidon, ni du tannin, ni du glucose.

10° *Hydriatine*. — Liquide ambré, ayant le caractère des lessives concentrées, faisant effervescence avec les acides; contient du carbonate de soude (35 à 40 p. 100).

11° *Désincrustant Rous...* — Liqueur limpide, très alcaline, faisant effervescence avec les acides; contient du carbonate de soude (5 à 6 p. 100).

12° *Tartrifuge Rond...* — Liquide sirupeux, brun-violacé; $D = 1,086$; la partie inférieure de la bouteille est de consistance plus épaisse, mais sans dépôt bien accusé; contient 220 gr. de matières solides par litre; laisse 27 gr. de cendres légèrement alcalines. On a caractérisé la présence de la gélatine et des matières tannantes (campêche); ne contient pas de mélasse.

Doit se rapprocher du tartrifuge Constant, qui se prépare, d'après les indications de l'inventeur, en prenant :

50 kilos	d'écorce de chêne,	qu'on fait cuire avec 30 litres d'eau.		
5	— de gaïac,	—	15	—
5	— de cachou.	—	15	—
10	— de mélasse	—	10	—
10	— de colle forte	—	15	—
5	— d'extrait de campêche	—	10	—
40	— d'un mélange de lessive des savonniers, de glycérine et de margarine.			

13° *Tartrifuge Mar...* — Masse pâteuse, noire, de réaction très alcaline; faisant effervescence avec les acides, donc contenant du carbonate de soude; on y trouve des particules minérales colorées en bleu (tannate de fer) et des fragments végétaux de couleur brune ressemblant à la poudre de bois de campêche; donne 40 p. 100 de cendres, dans lesquelles on trouve du carbonate de soude et du fer.

14° *Antitartré végétal Bret...* — Liquide rouge, acide; $D = 1,050$; laisse 12,70 p. 100 d'extrait et 0,3 p. 100 de cendres blanches, légères, formées de carbonates, de chlorures et de sulfates dans les proportions qu'on trouve dans les végétaux. L'extrait est constitué par des matières riches en tannin (extrait de châtaignier).

15° *Désincrustant employé par la Compagnie des chemins de fer de l'Est.*

Carbonate de soude . . .	20 kilos	300
Extrait de campêche . . .	5	— 200
Extrait de québracho . . .	5	—
Eau	76	—

Les doses de ce désincrustant à employer varient suivant la teneur des eaux en carbonate ou sulfate de chaux (30 gr. par mètre cube d'eau pour chaque degré hydrotimétrique).

C'est cette formule que le ministère de la Guerre a adoptée pour tous ses établissements.

Il est bon, au début de l'emploi, de réduire la dose à la moitié de la dose maxima, sauf à l'augmenter ou à la diminuer suivant les résultats constatés. En aucun cas, la dose maxima ne doit être dépassée.

On introduit le désincrustant, après avoir agité le récipient qui le contenait : 1^o avant ou après le remplissage de la chaudière ou lorsque la chaudière est hors pression, directement dans celle-ci soit par les soupapes de sûreté, soit par le bouchon de la bouteille de niveau d'eau ; 2^o lorsque la chaudière est sous pression en versant la dose journalière dans la bêche d'alimentation, de préférence le matin ou le soir, et en la refoulant dans la chaudière après avoir fait une extraction à chaud de 20 à 30 secondes, par le robinet de vidange, pour évacuer les boues déposées.

Ce désincrustant décompose les sels calcaires et les maintient en suspension ; ils ne peuvent donc adhérer aux parois à l'état de dépôts compacts et durs.

Il est nécessaire de procéder tous les huit jours à une vidange complète de la chaudière et d'effectuer un lavage intérieur à grande eau, tous les mois, après vidange, afin d'éviter la calcination et le durcissement du précipité.

Recherche des matières colorantes artificielles par l'eau oxygénée dans certains médicaments, principalement dans les sucs végétaux. — M^{lle} M. PAUL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 mars 1910). — On sait que l'eau oxygénée décolore un grand nombre de principes naturels d'origine végétale ou animale ; M^{lle} Paul a pensé que cette propriété pourrait être mise à profit pour rechercher dans certains médicaments, et en particulier dans les sucs végétaux, les matières colorantes artificielles dérivées de la houille ou provenant de certains lichens.

Elle a soumis à l'action de l'eau oxygénée officinale, légèrement acide, à la température ordinaire, un grand nombre de médicaments galéniques, tels que des vins et des teintures, et elle a obtenu, après un temps variable, une décoloration complète, lorsque les matières premières servant à la confection de ces médicaments ne contenaient pas de chlorophylle. En présence de ce dernier principe, le médicament restait verdâtre, mais on pouvait

arriver à une décoloration en agitant le mélange avec la benzine; en filtrant la couche inférieure, on parvenait à obtenir un liquide incolore. Les expériences de M^{lle} Paul ont porté sur les teintures de safran, de quinquina, de belladone, sur le sirop d'écorces d'oranges amères, sur les vins médicinaux du Codex, etc. Elle a comparé les résultats obtenus avec des suc de fruits convenablement préparés et avec d'autres qui avaient été additionnés de matières colorantes artificielles.

M^{lle} Paul opère dans des tubes à essai et en prenant 20 cc. d'eau oxygénée; la décoloration est complète, au bout de 48 heures, avec les quantités ci après indiquées des suc suivants: suc de cerise, de framboise, de groseille, de mûre (3 cc.), suc de coings (10 cc.), vin rouge (3 cc.).

Dans les mêmes conditions, à la dose de 1 cc., le suc de nerprun donne une coloration verte, à cause des traces de chlorophylle qu'il renferme; si l'on agite le mélange de suc et d'eau oxygénée avec 2 à 3 cc. de benzine, on constate une décoloration complète au bout de 25 minutes environ. Il en est de même pour le suc de cresson.

Les sirops préparés avec les suc de fruits donnent les mêmes résultats que les suc correspondants.

Si les suc ou sirops ont été additionnés de matières colorantes artificielles, on n'obtient pas de décoloration.

En opérant sur des produits non adultérés, on doit toujours obtenir une décoloration complète au bout de 48 heures.

Certaines matières colorantes, la fuchsine par exemple, peuvent subir une modification, mais celle-ci ne se produit qu'après un temps qui dépasse 48 heures.

Dosage de l'acide tartrique dans les matières premières naturelles. — M. C. BEYS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 mai 1910). — Aucune des méthodes connues pour le dosage de l'acide tartrique dans les composés que fournit l'industrie vinicole n'étant à l'abri de la critique, pas même celle de Goldenberg et Géromont, qui est considérée comme l'une des meilleures, M. Beys a imaginé un procédé qui lui donne des résultats satisfaisants.

On prend 1 à 2 gr. du composé à analyser, qu'on chauffe pendant 30 minutes au bain-marie avec un poids égal de SO_4H^2 dilué au vingtième; après refroidissement, on ajoute peu à peu cinq volumes d'alcool, puis 10 volumes d'éther; le mélange, qui était trouble, s'éclaircit; on filtre et on lave avec 10 autres volumes d'un mélange d'éther et d'alcool à 2 pour 1; le liquide filtré, qui renferme l'acide tartrique, est neutralisé avec une solution de potasse dans l'alcool à 90° en présence de la phénolphtaléine comme indicateur; on ajoute ensuite 5 à 10 cc. de la même solution potassique pour saponifier les éthers tartriques possibles,

puis on chauffe à 38°; après refroidissement, on décante le liquide A pour le séparer du précipité B qui adhère fortement au récipient.

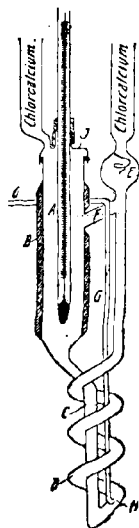
Le liquide A est fortement acidulé à l'aide de l'acide acétique cristallisable, qui précipite à l'état de bitartrate de potasse le peu d'acide tartrique contenu dans le liquide; ce bitartrate de potasse est lavé à l'alcool à 96°.

Le précipité B est additionné de 12 à 15 cc. d'eau et chauffé au bain-marie d'eau bouillante; on obtient une solution homogène, qu'on additionne de 5 cc. d'acide acétique cristallisable; on agite pendant 5 minutes; on complète (à 3 ou 5 milligr. près) la précipitation commencée de bitartrate de potasse en ajoutant de l'alcool fort jusqu'à une proportion de 65 p. 100; cet alcool empêche l'entraînement d'impuretés salines (malates, pectates, etc.); le mélange est agité, puis filtré au bout d'une heure; on lave à fond le précipité avec l'alcool à 65°, puis avec l'alcool à 96°, et on le dissout dans l'eau bouillante avec le précipité donné par A. Cette solution de sel acide est finalement titrée en présence de la phénolphthaléine, en employant les précautions indiquées pour la méthode Goldenberg et Géromont.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination du point de fusion aux basses températures. — M. H. STOLTZENBERG (*Chem. Zeit.*, 1910, p. 66). — Si l'on plonge un vase contenant du pentane dans de l'air liquide et si l'on agite, la température du pentane s'abaisse jusqu'à son point de congélation. En plongeant et en élevant successivement le pentane dans l'air liquide, on abaisse ou l'on relève sa température, et l'on peut ainsi déterminer le point de congélation et le point de fusion du corps. Si l'on doit observer un corps dont le point de fusion est plus bas que le point de congélation du pentane, on emploie des gaz condensés, tels que le méthane, l'éthane, etc. Pour rendre cette observation commode, l'auteur a imaginé l'appareil figuré ci-contre, qui se compose d'un récipient A, entouré d'un manchon à doubles parois vide d'air B; dans le récipient se trouve du pentane; le niveau du liquide est marqué par une ligne pointillée. Le vase se rétrécit vers le bas et se continue par un tube droit vertical C, qui revient vers le haut en formant serpentin; il s'élève ensuite en ligne droite et se termine dans une boule E, soudée avec un tube à chlorure de calcium; l'appareil est relié à un support par une pince. Un peu au-dessous de la boule, le tube vertical est relié avec le

vase à observation A par un tube oblique F, qui se dirige vers le bas. Par un tube étroit G, qui s'ouvre dans le serpentin en H, on fait arriver de l'hydrogène. Les bulles montent dans la spirale jusqu'à la petite boule E, où elles viennent éclater contre une petite spirale en verre. Par l'ascension des bulles, le pentane est projeté dans le vase à observation par la tubulure oblique F. De cette manière, il se produit une circulation rapide et régulière du pentane. Pour éviter de troubler le pentane par la vapeur d'eau atmosphérique, la partie supérieure du vase à observation est recouverte d'un couvercle en verre J, percé d'un trou central pour le passage d'un thermomètre qui est fixé au moyen d'un bouchon en caoutchouc humecté intérieurement de glycérine. Latéralement le tube à chlorure de calcium porte encore un tube à chlorure de calcium.



Si l'on veut prendre le point de fusion d'un corps, on fixe le tube capillaire au thermomètre à la manière habituelle; on fait passer le courant d'hydrogène, et l'on plonge peu à peu la spirale dans le mélange éther-acide carbonique ou dans l'air liquide. Pour la détermination de points de fusion jusqu'à 60°, le mélange éther-acide carbonique suffit; avec l'air liquide, le pentane commercial commence déjà à se congeler à -135° - 140° . Pour des mesures de températures plus basses, on emploie le pentane pur ou les gaz désignés ci-dessus.

N. B.

Dosage de l'argent par le sulfocyanure. — M. E. MANNHEIM (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 571). — La quantité d'alun de fer employée dans le titrage de l'argent par la méthode de Charpentier-Wolhard est loin d'être indifférente. Une quantité trop faible conduit à des résultats trop élevés. Il faut ajouter au liquide à titrer 10 cc. de solution renfermant alun de fer 1 gr., $\text{AzO}^{\circ}\text{H}$ 1 gr. et eau 8 gr.

A. D.

Potasse caustique. — M. F. BENGEL (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 571). — On trouve dans le commerce des cylindres de potasse caustique recouverts d'une mince couche de paraffine. Cette substance provient de son emploi pour lubrifier les lingotières ou pour garantir les cylindres de l'humidité. On a pu isoler jusqu'à 544 milligr. de paraffine d'un kilo de potasse en cylindres. Cette impureté peut être une cause d'erreur dans des recherches chimiques, particulièrement dans le dosage de l'insaponifiable des corps gras.

A. D.

Nouvelle burette à remplissage automatique. —

M. E. RAYMOND (*Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, 1910, p. 234).

— Cette burette se compose (fig. 1) d'une burette graduée *B*, communiquant avec un tube latéral *A*, recourbé en siphon ; la soudure de ces deux parties se fait à la boîte du robinet (fig. 2) (percée en cet endroit), directement sous l'ouverture par où passe le liquide. De plus, ce robinet porte une cavité *c* dans la noix à l'opposé de l'orifice d'écoulement, de sorte qu'en faisant tourner la clef d'un demi tour (de la position *a* à la position *b*), le liquide peut s'écouler du tube *A* dans la burette. Le zéro de la graduation se trouve au même niveau que l'extrémité *d* du siphon (1).

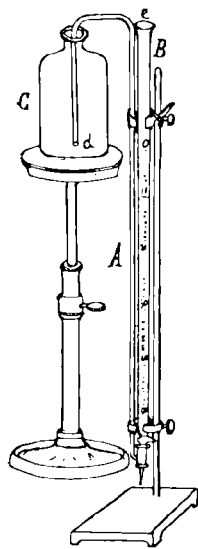


Fig. 1.

Pour mettre l'appareil en marche, il faut d'abord placer le robinet dans la position *b*, de manière que les tubes *A* et *B* communiquent entre eux ; on les remplit en versant le liquide par l'entonnoir *e* ; on tourne le robinet dans la position *a* ; le liquide s'écoule, et, après l'avoir arrêté au zéro, on peut déjà procéder

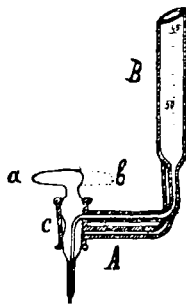


Fig. 2.

à un titrage. Lorsque la burette est vidée, en replaçant le robinet dans la position *b*, l'équilibre se rétablit ; le liquide contenu dans le flacon de réserve *C* monte en *B* et est, par conséquent, aspiré dans le siphon, qui se trouve ainsi amorcé. Une simple manœuvre du robinet produit donc le remplissage automatique pour tous les titrages suivants.

Cet appareil peut aussi remplacer les pipettes, surtout pour les attaques qui doivent se faire par des quantités déterminées d'acide. Ainsi, dans les laboratoires sidérurgiques, notamment pour les dosages colorimétriques du carbone, qui sont toujours nombreux, le mesurage des 10 cc. d' AzO^3H nécessaires à chaque essai d'acier se fera rapidement et commodément avec cette burette ; son emploi se recommande également dans le dosage volumétrique du manganèse par le chlorate potassique pour la redissolution du précipité de bioxyde par une quantité exacte (25 cc. par exemple) d'une solution de sulfate ferroso-ammonique acidulée par SO^4H^2 .

(1) L'appareil est construit par la maison L. Laoureux et C^{ie}, de Liège.

Dosage du fer par le permanganate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique. — M. J. A. N. FRIEND

(*Jour. chem. Soc.* 1909, p. 1228 et *The Analyst* 1909, p. 413). — L'auteur montre que le fer à l'état de sel ferreux peut être dosé par le permanganate de potasse sans que l'erreur excède 0cc.06 de cette dernière solution, et cela en présence d'HCl, pourvu que la concentration de celui-ci ne soit pas plus grande que N/4, qu'il y ait dans la liqueur au moins 2 gr. de sulfate de manganèse cristallisé et que le volume total du liquide ne dépasse pas 200 cc. ; le titrage doit être fait en laissant s'écouler très lentement, surtout vers la fin, la solution de permanganate de potasse.

Si l'on augmente la dilution précédente, l'exactitude des résultats est diminuée, mais le terme final de la réaction est plus facile à saisir. La présence de petites quantités de SO^2H^2 donne plus de précision à la méthode, mais les effets de la température n'ont point été étudiés.

On recommande de prendre une quantité de fer à l'état de protosel telle qu'on n'ait pas à employer plus de 25 à 28 cc. de solution N/10 de permanganate de potasse.

H. C.

Séparation quantitative du bismuth et du plomb.

— MM. J. C. GALLETLY et G. G. HENDERSON (*The Analyst*, 1909, p. 389). — On sait que beaucoup de métaux peuvent être déterminés avec exactitude sous la forme de phosphates et que cette méthode paraît être particulièrement convenable pour le dosage du bismuth, qui est précipité quantitativement de ses solutions chlorhydrique ou nitrique par addition de phosphate de soude. De plus, le phosphate de bismuth est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique dilué, tandis qu'un grand nombre d'autres phosphates métalliques sont dissous plus ou moins rapidement par ce réactif. Le phosphate de plomb, quoique soluble dans l'acide phosphorique, est difficilement séparé du phosphate de bismuth, et les essais qui ont été faits dans cet ordre d'idées, n'ont donné que des résultats peu satisfaisants. Staehler et Scharfenberg ont démontré que cette séparation ne peut être effectuée qu'en précipitant les deux phosphates ensemble et éliminant ensuite le phosphate de plomb par l'ébullition du mélange avec une solution d' AzO^3H à 1 p. 100. Reprenant cette étude, les auteurs ont fait un grand nombre d'essais ayant pour but d'étudier la séparation du phosphate de plomb d'avec celui du bismuth, et ils ont expérimenté les diverses méthodes proposées pour le dosage du bismuth en présence du plomb.

Leurs expériences préliminaires confirment que la précipitation intégrale du bismuth et du plomb à l'état de phosphates est quantitative et que le phosphate de bismuth est insoluble dans l'acide phosphorique dilué, tandis que le phosphate de plomb

est légèrement soluble dans le même acide. Ils ont aussi constaté que le phosphate de plomb se dissout lentement, mais complètement, dans une solution d' AzO^3H à 1 p. 100, tandis que le phosphate de bismuth, dans les mêmes conditions, est difficilement attaqué; de plus, le premier composé est rapidement dissous dans une solution d' AzO^3H à 3,5 p. 100, tandis que le second est peu attaqué.

Les auteurs ont cherché à obtenir la séparation du bismuth d'avec le plomb en précipitant le premier à l'état de phosphate, dans une solution contenant une certaine proportion d' AzO^3H , de façon à laisser en solution le phosphate de plomb. Une série d'essais ont été faits en employant des solutions contenant de 0,5 à 5 p. 100 d' AzO^3H . Ils ont constaté qu'avec la solution d'acide la plus diluée, les résultats pour le bismuth étaient trop élevés, tandis qu'avec la solution la plus concentrée, les résultats étaient trop faibles, mais que, si la précipitation était faite dans une solution contenant 2,50 p. 100 d' AzO^3H et si le précipité était, de plus, mis en digestion pendant quelque temps dans une solution acide de cette même concentration, on pouvait obtenir les résultats suivants :

Pb employé	Bi employé	Bi trouvé	Différence
0,24549	0,24163	0,24286	+ 0,05123

Ils ont déduit de ces essais la méthode suivante : la solution nitrique des deux métaux est additionnée d' AzO^3H en proportion telle qu'après l'addition de la quantité nécessaire de phosphate de soude pour obtenir la précipitation complète, il reste environ 2,5 p. 100 de cet acide. La solution de phosphate de soude, chaude, est versée dans la solution bouillante contenant les deux nitrates métalliques, et le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 10 minutes; après précipitation complète, on filtre dans un creuset de Gooch; le précipité est recueilli et mis de nouveau en digestion pendant environ 10 minutes au bain-marie avec de l'eau contenant 2,5 p. 100 d' AzO^3H ; il est de nouveau recueilli dans le creuset et lavé avec de l'eau contenant un peu d' AzO^3H et une trace de nitrate d'ammoniaque; il est ensuite séché, calciné et pesé à l'état de BiPO_3 . Les résultats obtenus dans certains cas n'étant pas satisfaisants, les auteurs ont abandonné ce procédé; ils n'ont pas obtenu de meilleurs résultats avec les méthodes suivantes :

1^o Précipitation du plomb par le persulfate d'ammoniaque, le bismuth devant rester en solution (Dittrich et Rerse, *Ber.* 1905, 38, p. 1829);

2^o Séparation électrolytique du bismuth et du plomb (Balachowsky, *Comptes rendus*, 1900, 131, p. 179);

3^o Séparation électrolytique (Hollard et Bertiaux, *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 11),

Enfin un grand nombre de dosages du bismuth en présence du plomb ont été faits par la méthode de Clark (1) ; une solution contenant les deux métaux à l'état de chlorures est traitée à chaud par une spirale d'acier dont le poids est d'environ 1 à 2 gr. ; lorsque le fer est dissous presque complètement et le bismuth précipité, on lave celui-ci avec de l'eau bouillante pour enlever le plomb ; on dissout le bismuth, et le peu de fer qui reste est dissous à l'aide d'HCl additionné de chlorate de potasse. Après dilution, la solution de bismuth est précipitée par H²S, et le sulfure obtenu est lavé avec une solution aqueuse saturée de H²S jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de fer ; on redissout le sulfure de bismuth dans AzO³H, et, après filtration, on précipite par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité, lavé et calciné, est pesé comme Bi²O³. Les résultats qu'on obtient avec cette méthode sont plus satisfaisants qu'avec toute autre.

En résumé, les auteurs concluent qu'aucune méthode consistant à séparer le bismuth d'avec le plomb à l'état de phosphate ne donne des résultats satisfaisants, et que, seule, la méthode de Clark, est à la fois pratique et exacte.

H. C.

Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates minéraux. — M. GUNNER JØRGENSEN (*The Analyst*, 1909, p. 392). — L'auteur a montré (2) que le phosphate ammoniaco-magnésien précipité à la température ordinaire varie comme composition suivant les conditions de la précipitation, soit qu'on opère avec l'acide molybdique, soit qu'on applique le procédé au citrate. La composition du phosphate ammoniaco-magnésien s'approche de la théorie avec une exactitude d'environ 1/1000 lorsque la solution magnésienne est ajoutée lentement, avec une agitation vigoureuse, à la solution bouillante contenant le phosphate. Le précipité se présente alors sous une forme compacte et cristalline, mais cet aspect caractéristique ne doit pas être regardé comme une preuve d'une composition correcte, car il y a d'autres conditions dont il faut tenir compte.

Toutefois l'auteur ayant déterminé les meilleures conditions et la méthode qu'il recommande ayant été adoptée officiellement en Danemark pour l'analyse des phosphates minéraux employés comme principes fertilisants, il en donne une description détaillée, ainsi que la préparation des réactifs nécessaires.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS. — (a) *Solution molybdique.* — 100 gr. de molybdate d'ammoniaque pur sont dissous dans 280 cc.

(1) *J. Soc. chem. Ind.*, 1900, 19, p. 26.

(2) *Det Kgl. Danske Videnska. Selskabs Skrifter*, 7, Rakke ; *Naturvidenska, og mathemat. Afdeling*, 1905, 2, 4 ; *Zeits. für analyt. Chem.*, 1906, 45, p. 273 ; *ibid.*, 1907, 46, p. 370.

d'ammoniaque ($D = 0,97$), et 300 cc. de cette solution sont versés, tout en agitant vigoureusement, dans 700 cc. d' AzO^3H ($D = 1,21$), et le mélange obtenu est abandonné à lui-même pendant 24 heures.

La solution ammoniacale est préparée en mélangeant 84 cc. d' AzH^3 ($D = 0,91$) avec 196 cc. d'eau ; AzO^3H est obtenu en mélangeant l'acide ($D = 1,4$) avec environ son volume d'eau.

(b) *Solution acide de nitrate d'ammoniaque.* — Celle-ci contient 40 gr. de nitrate d'ammoniaque et 10 gr. d' AzO^3H par litre. Elle est préparée en mélangeant 90 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) avec environ 1.500 cc. d'eau ; on y ajoute 80 cc. d' AzH^3 ($D = 0,91$), et l'on amène au volume de 2.000 cc.

(c) *Solution magnésienne.* — 50 gr. de chlorure de magnésium pur ($MgCl^2 + 6 H^2O$) et 150 gr. de chlorure d'ammonium pur sont dissous dans l'eau, et la solution obtenue est amenée au volume de 1.000 cc.

Mode opératoire. — 1^o 5 gr. du phosphate à analyser sont placés dans une fiole jaugée de 250 cc. et dissous à une douce ébullition avec 20 cc. d' AzO^3H ($D = 1,21$). La solution doit être complète au bout d'environ 15 minutes ; après refroidissement du contenu de la fiole, on amène au volume exact de 250 cc., et l'on filtre.

2^o A 50 cc. du filtratum, qui sont introduits dans un becher de 250 cc., on ajoute 165 cc. de la solution molybdique *a*, et l'on porte au bain-marie à 50° pendant 10 minutes ; on agite ; lorsque le contenu de la fiole est refroidi, on filtre, en laissant le précipité en grande partie dans la fiole ; celui-ci est lavé à dix reprises successives par décantation avec 20 cc. de solution de nitrate acide d'ammoniaque *b*. Si cela est nécessaire, le filtratum est essayé en y ajoutant une nouvelle dose de liqueur molybdique, chauffant à 50° et laissant au repos pendant 12 heures, et cela dans le but de s'assurer que la totalité de l'acide phosphorique a été précipitée.

La chaux peut être dosée dans le filtratum et les eaux de lavage, en ajoutant à ceux-ci un peu de SO^4H^2 et deux fois le volume total d'alcool ordinaire.

3^o Le précipité d'acide phosphomolybdique est dissous dans 100 cc. de solution d'ammoniaque à 2,5 p. 100 ; on filtre la solution si cela est nécessaire au travers du filtre qui a servi à recueillir en partie le précipité, et on lave celui-ci avec 10 cc. de la solution ammoniacale précédente, mais sans dépasser le volume total de 180 cc.

4^o La fiole contenant la liqueur phosphorique est couverte avec un verre de montre, et le contenu est amené juste au point d'ébullition ; on enlève le brûleur, et on y laisse écouler goutte à goutte, au moyen d'une burette, et en agitant continuellement, 30 à 35 cc. de la solution magnésienne *c* ; on recouvre la fiole, et,

tant que le liquide reste fortement chaud, on agite vigoureusement et assez fréquemment, et cela jusqu'à ce que le précipité soit compact et affecte une forme cristalline ; après un repos d'au moins quatre heures, la solution est filtrée sur un creuset de Gooch garni de mousse de platine, et le précipité est lavé avec la solution d'ammoniaque à 2,5 p. 100 jusqu'à élimination complète des chlorures, puis on lave une dernière fois à l'alcool.

5° Le précipité est ensuite séché dans le creuset et chauffé graduellement sur un brûleur Argand, puis calciné fortement ; on laisse refroidir et l'on pèse.

Remarques. — L'auteur a reconnu que AzO^3H est le plus convenable pour la dissolution des phosphates minéraux et que la présence de petites quantités de silice ne modifie pas l'exactitude de la méthode.

D'autre part, les proportions de réactifs employées correspondent à un phosphate de chaux contenant 100 p. 100 ; ces proportions sont donc largement suffisantes dans tous les cas ; de plus, l'excès de liqueur molybdique est relativement faible, et toute chance de précipiter l'arsenic ou la silice est considérablement diminuée.

H. C.

Analyse du thé et des infusions de thé. — MM. RR. TATLOCK et R. T. THOMSON (*The Analyst*, 1910, p. 103). — Les auteurs se sont arrêtés après plusieurs années d'expérience à la méthode d'analyse suivante :

Humidité. — 5 gr. de thé sont desséchés à 100° pendant une heure ; on pèse ; on chauffe de nouveau pendant une demi-heure ; on pèse et l'on répète encore le chauffage, et cela jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids, sans oublier que, si l'on prolonge trop longtemps le chauffage, le thé augmente de poids.

Matières solubles dans l'eau. — On fait bouillir pendant une heure 1 gr. de thé en poudre avec 400 cc. d'eau dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; on recueille la matière insoluble sur un filtre taré ; on la lave avec 80 cc. d'eau chaude ; on sèche le filtre et son contenu à 100°, puis on pèse. Le poids de matière insoluble, augmenté de l'humidité et retranché de 10J donne la proportion de *matières solubles dans l'eau*. Il est préférable d'employer une grande quantité d'eau pour la détermination des matières solubles, plutôt que de faire des extractions successives avec de petites quantités d'eau, car les résultats ainsi obtenus ne sont pas concordants, tandis qu'ils le sont dans le premier cas. De plus, en opérant comme ils l'indiquent, les résultats sont toujours identiques entre eux, que le thé soit grossièrement ou finement pulvérisé.

Tannin. — Les méthodes généralement indiquées pour le dosage du tannin ne sont pas satisfaisantes ; les auteurs recommandent le procédé suivant : le filtratum provenant du dosage des

matières solubles dans l'eau est amené à la température de 15°5 et additionné d'une solution contenant 1 gr. de sulfate de quinine basique ordinaire, dissous dans un mélange de 25 cc. d'eau et de 2 cc. 5 de solution normale de SO^+H^2 ; on abandonne ce mélange au repos pendant 10 ou 15 minutes, jusqu'à ce que le tannate de quinine formé se soit déposé ; on réunit le précipité sur un filtre taré en se servant des eaux-mères pour enlever les parties adhérentes aux parois du becher ; dans aucun cas, il ne faut se servir d'eau ; lorsque le filtre est complètement égoutté, on le place dans une petite capsule tarée, qu'on porte à 100° ; le poids de tannate trouvé, multiplié par 0,75, donne la proportion de tannin. Il est nécessaire de procéder comme il vient d'être dit en se servant d'une capsule tarée, parce que, d'une part, le précipité est si floconneux qu'il retient près de quatre fois son poids d'eau et que, d'autre part, le tannate de quinine est un peu soluble dans l'eau chaude. Une petite quantité de tannate de quinine reste, il est vrai, dans les eaux-mères, mais cette perte en tannin est compensée par les quelques milligr. de substances solubles qui restent mélangées avec le précipité.

Caféine. — On fait bouillir pendant 1 heure au moins 2 gr. de thé pulvérisé avec 800 cc. d'eau dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; on filtre ; on lave à l'eau chaude, et l'on évapore le filtratum au volume de 40 cc. environ ; on laisse refroidir ; on ajoute 10 cc. de solution normale de soude, qui rend la solution parfaitement limpide, puis on transvase le mélange dans un entonnoir à séparation ; on le traite successivement par 40, 30 et 10 cc. de chloroforme, en agitant énergiquement à chaque traitement. Les liqueurs chloroformiques sont réunies dans un entonnoir à séparation, et on les mélange avec 10 cc. de soude normale, afin d'enlever quelques traces de tannin entraîné, ainsi que des matières colorantes ; on enlève la solution de soude ; on la remplace par 10 cc. d'eau distillée, puis on évapore le chloroforme ; on sèche à 100° et l'on pèse la caféine. Si celle-ci est colorée, on la redissout dans un peu de soude caustique diluée, puis on l'extrait à nouveau avec le chloroforme, mais cette opération n'est presque jamais utile.

Infusions de thé. — Pour l'analyse des infusions de thé, on porte à l'ébullition 300 cc. d'eau potable ordinaire, et l'on y ajoute 7 gr. 5 de thé non pulvérisé ; on agite et l'on fait infuser pendant 3 ou 5 minutes ; on passe le liquide au travers d'une fine mousseline ; lorsque le filtratum est refroidi, on l'agite fortement pour mettre en suspension les matières qui auraient pu se déposer ; puis on opère comme plus haut :

Matières solubles totales. — On opère sur 40 cc., ce qui correspond à 1 gr. de thé.

Tannin. — On opère sur 60 cc. de filtratum, ce qui correspond

à 1gr.5 de thé ; on dilue ce volume à 470 cc. avec de l'eau, et l'on précipite à l'état de tannate de quinine.

Caféine. — La caféine est dosée dans 100 cc. de filtratum, ce qui correspond à 2gr.50 de thé.

Voici quelques analyses de thé :

	Matières solubles	Tannin
Thé des Indes . . .	43,47 à 49,75 p. 100	13,32 à 14,98 p. 100
Thé de Ceylan . . .	41,32 à 48,25 —	10,13 à 13,91 —
Thé de Chine . . .	38,43 à 46,94 —	7,27 à 10,94 —
	Humidité	Caféine
Thé des Indes . . .	6,80 à 7,54 p. 100	2,81 à 4,91 p. 100
Thé de Ceylan . . .	5,96 à 8,00 —	2,34 à 4,44 —
Thé de Chine . . .	6,42 à 9,06 —	2,84 à 3,10 —

H. C.

Recherche de l'alcool amylique dans les liqueurs alcooliques. — M. le Dr HUGO HOFLANDER (*Apotheker Zeit.*, 1910, p. 53). — Pour la recherche qualitative de l'alcool amylique ou huile de fusel dans les boissons alcooliques, l'auteur procède de la façon suivante : on ajoute 1 cc. d'une solution normale de potasse à 25 cc. de la liqueur alcoolique à analyser, et l'on distille à siccité. A 5 cc. du distillatum, on ajoute 5 cc. de solution concentrée d'acide oxalique ; on chauffe le tout à l'ébullition, et l'on fait bouillir pendant une minute environ ; on ajoute au mélange une seule goutte de phénylhydrazine pure ; on fait bouillir de nouveau la solution limpide, qu'on ramène ensuite à la température normale ; en faisant couler avec précaution un peu d'HCl concentré au fond du vase, il se forme un anneau vert émeraude au point de contact ; la coloration brune qui se forme quelquefois au-dessus de l'anneau vert est à négliger. La coloration verte est due, d'après l'auteur, au sel chlorhydrique de l'acétyl-amylphénylhydrazine et serait caractéristique de l'alcool amylique.

A. B.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

IIe Congrès International d'hygiène alimentaire et de l'alimentation rationnelle de l'homme (Bruxelles, du 4 au 8 octobre 1910). — Le premier Congrès international d'hygiène alimentaire et de l'alimentation rationnelle de l'homme, organisé à Paris, en 1906, par la Société scientifique d'hygiène alimentaire de France, a choisi Bruxelles pour siège du deuxième Congrès, qui se tiendra, du 4 au 8 octobre 1910, au local des Congrès situé dans l'enceinte de l'Exposition universelle.

Les cotisations sont fixées à 20 francs pour les membres titulaires et à 10 francs pour les membres associés. Sont admises comme mem-

bres associés les personnes de la famille d'un membre titulaire. — Les membres associés assistent aux assemblées et participent aux festivités, mais ils ne peuvent faire de communications, et ils ne reçoivent pas les publications du Congrès.

Pour les renseignements et les adhésions, s'adresser à M. Grognard, secrétaire général, 3, rue de Louvain, à Bruxelles, ou à M. Alquier, secrétaire général du Comité français, 3, rue Cernuschi, Paris.

Voici quelles sont les questions proposées dans les diverses sections :

SECTION I. — *Physique biologique et énergétique.*

Le problème énergétique envisagé au point de vue du travail musculaire et au point de vue du travail intellectuel.

Les besoins énergétiques de l'organisme aux différents âges. Coefficients alimentaires.

Isodynamie des substances alimentaires. Discussion des coefficients de Rübner et de Chauveau.

Valeur énergétique des différents aliments et de l'alcool envisagée au point de vue calorimétrique et au point de vue de l'utilisation physiologique.

Influence de la cuisson et de l'addition des excitants nervins (café, thé, vin, condiments) sur la digestion des différentes catégories d'aliments et sur le rendement énergétique obtenu.

Méthodes de calorimétrie humaine.

SECTION II. — *Physiologie et chimie physiologique.* — *Alimentation rationnelle et diététique.*

Influence des micro-organismes sur la digestion et l'absorption des aliments.

Quel est le rôle joué par les zymases contenues dans les aliments, spécialement dans le lait ?

Influence des différentes boissons, prises pendant les repas, sur le processus digestif.

Etude de l'influence qu'exerce sur l'organisme l'usage d'aliments additionnés d'antiseptiques ou de saccharine.

En particulier, examen critique de la valeur, à ce point de vue, des expérimentations faites à ce jour.

Nocuité des différents alcools, des éthers, des aldéhydes et des essences contenus dans les eaux-de-vies et liqueurs. — Etat de la question.

Le régime végétarien est-il suffisant ou avantageux : 1° pour le travail musculaire ; 2° pour le travail cérébral ; 3° chez les malades.

Alimentation du soldat : (a) ration en temps de paix ; (b) ration en temps de guerre.

Alimentation du blanc aux régions tropicales et subtropicales.

Rédiger des tables de composition et de prix comparatifs des principaux aliments en tenant compte : 1° de l'énergie dépensée dans l'acte de la digestion ; 2° des frais moyens de préparation. •

SECTION III. — *Hygiène alimentaire — Bactériologie — Parasitologie.*
— *Intoxications alimentaires*

Moyens à employer pour assurer la production d'un lait sain, spécialement exempt de germes de la tuberculose.

Action sur l'organisme des microbes tuberculeux morts et des toxines non détruites par la chaleur.

Méthodes d'analyse bactériologique des eaux.

Bactéries principales qu'on y rencontre.

Recherche pratique du coli-bacille et du bacille typhique.

Interprétation des résultats.

Conditions à exiger au point de vue bactériologique de l'eau des huîtres pour qu'elle puisse être déclarée saine.

Résultats des recherches récentes sur l'étiologie des accidents alimentaires gastro-intestinaux.

Procédés physiques qu'il y a lieu de recommander pour la conservation des aliments.

Procédés de stérilisation des aliments.

Contamination des denrées exposées en vente sur la voie publique, dans les étalages des magasins, bazars. — Remèdes.

SECTION IV. — *Composition des denrées alimentaires — Analyse — Falsifications.*

Sous-section A. — Denrées diverses.

Conserves de poissons. — Peut-on déterminer la nature de l'huile qui a été employée à la préparation des conserves de poissons?

Bière. — Est-il pratiquement possible et opportun de définir la bière et d'en fixer légalement les éléments?

Y a-t-il des produits, et lesquels, actuellement non interdits et employés par les brasseurs, dont il y aurait lieu de décréter l'interdiction?

Spiritueux et liqueurs. — Composition. -- Impuretés à rechercher et à doser. — Dosage des alcools supérieurs, des aldéhydes, et des essences. — Composition chimique et recherche de l'essence d'absinthe.

Pain. — Recherche dans le pain de farines autres que la farine de froment.

Amidon. — Indiquer une méthode générale pour le dosage de l'amidon dans les aliments composés.

Antiseptiques. — De l'emploi des antiseptiques pour la conservation des denrées alimentaires. — Présence normale dans certaines denrées. — Méthodes de recherche dans les aliments.

Sous-section B. — Produits de la laiterie.

Lait. — Etendue et causes des variations dans la composition du lait.

Composition, classification et caractères analytiques des substances azotées du lait.

Influence de la chaleur et de l'homogénéisation sur les propriétés des principes constitutifs du lait.

Valeur des diverses données fournies par l'examen chimique et physique du lait pour l'appréciation de ses falsifications.

Conditions que doivent remplir les échantillons de contrôle pour pouvoir servir à apprécier la pureté du lait.

Signification de la présence des nitrates dans le lait.

Doit-on fixer pour le lait destiné à la vente une richesse minima en un ou plusieurs de ses éléments

Moyens d'empêcher le mélange du lait écrémé des laiteries industrielles au lait complet destiné à la vente.

Organisation pratique de l'inspection du lait spécialement dans les grandes villes. — Conditions à imposer pour la vente du lait.

Beurre. — Etendue et causes des variations dans la composition du beurre et dans les caractères physiques et chimiques de sa matière grasse.

Valeur des diverses données fournies par l'examen chimique et physique du beurre pour l'appréciation de ses falsifications.

Conditions que doivent remplir les échantillons de contrôle pour qu'ils puissent servir à apprécier la pureté du beurre.

SECTION V. — *Eaux alimentaires.*

Le fer et le manganèse dans les eaux. — La déferrisation et la démanganisation des eaux potables.

La stérilisation de l'eau potable par l'ozone et par les rayons ultraviolets.

Parallèle entre les résultats obtenus par les filtres submergés et les filtres non submergés.

Eaux de table artificielles et limonades.

Y a-t-il lieu d'en réglementer la fabrication et la vente ? Dans quel ordre d'idées ?

SECTION VI. — *Législation. — Répression des fraudes. — Surveillance. Statistique.*

Les bases juridiques de l'intervention des pouvoirs publics dans le commerce des denrées alimentaires :

a) Aperçu de la législation alimentaire dans les différents pays. Principes appliqués.

b) Etude critique des systèmes de pénalité en vigueur pour la répression des fraudes alimentaires.

Unification des législations alimentaires des divers pays. Cette unification est-elle réalisable ? Est-elle désirable ? Comment y arriver et comment assurer le respect des conventions ?

a) Rédaction d'un Codex alimentaire international dans lequel serait consignée la définition légale de l'aliment pur. Quels sont les avantages de ces définitions ? Quels en sont les inconvénients ? Dans quels cas y a-t-il lieu d'introduire, dans la définition d'une denrée, des conditions d'origine ?

b) Adoption d'un code international fixant les méthodes légales d'analyse des denrées alimentaires en vue de la recherche des falsifications. Faire une étude critique de cette proposition.

Mesures à prendre pour la surveillance du lait et la protection du public contre les dangers d'infection par cet aliment : a) par les pouvoirs publics : Etats, communes ; b) par les établissements publics ; c) par les producteurs : associations pour assurer la vente de lait salubre.

La responsabilité du vendeur d'un aliment qui a provoqué des accidents par suite de la présence de microbes pathogènes peut-elle être engagée ?

Réglementation et surveillance des denrées alimentaires au point de vue colonial.

SECTION VII. — *Enseignement et vulgarisation de l'alimentation rationnelle et de l'hygiène alimentaire. — Coopératives. — Régies alimentaires. — Assistance alimentaire. — Diverses applications sociales.*

Composition et prix de revient, dans les grandes agglomérations européennes, de la nourriture ouvrière. — Sa valeur au point de vue nutritif.

Organisation internationale de pêcheries en vue de la nourriture à bon marché.

La conservation des viandes par réfrigération ou congélation est-elle avantageuse en Europe? Quels seraient, dans ce cas, le meilleur mode de conservation et de commerce de la viande et la meilleure organisation des abattoirs urbains ou régionaux?

Il est désirable que des observations soient faites au sujet des modifications éventuelles que subit l'alimentation des individus, lorsqu'ils changent de milieu physique ou social (immigration des ouvriers ruraux dans les villes, Européens aux Etats-Unis, etc.).

La classification des professions, au point de vue de la dépense énergétique qu'elles réclament, doit être complètement révisée, notamment en ce qui concerne les ouvriers de l'industrie. En particulier, le travail d'attention — et non de force — que réclame l'industrialisme moderne doit être mis en rapport avec le mode d'alimentation.

Régies alimentaires, coopératives de consommation, fourneaux économiques, restaurants populaires. — Mode de fonctionnement, utilité sociale, services rendus au point de vue de l'hygiène.

Rôle des pouvoirs publics vis-à-vis de chacune de ces formes.

Dans quels cas peuvent-elles être encouragées?

L'enseignement de l'hygiène alimentaire et de l'alimentation rationnelle dans les écoles; son insuffisance, surtout dans les grands centres.

Enseignement et vulgarisation, en dehors de l'école, des notions relatives à l'alimentation rationnelle et à l'hygiène alimentaire.

L'assistance alimentaire aux enfants et aux vieillards.

Substances autorisées pour la coloration des produits alimentaires. — Le ministre de l'Agriculture avait prié l'Académie de médecine de lui donner : 1^o une liste des substances naturelles ou artificielles pouvant être utilisées pour la coloration des produits alimentaires; 2^o une liste des produits alimentaires susceptibles d'être colorés artificiellement. L'Académie de médecine a adopté les conclusions d'un rapport de M. Bêhal, rapporteur, dont nous avons publié les conclusions dans le numéro de mai de ce Recueil (p. 204).

La même question avait été posée dans les mêmes termes au Conseil supérieur d'hygiène publique de France, qui a adopté, dans la séance du 9 mai 1910, les conclusions d'un rapport de M. Chassevant, parlant au nom d'une Commission composée de MM. Guignard, Pouchet, Ogier, Bordas, Roux et Chassevant.

La liste des substances admises par le Conseil supérieur d'hygiène comme pouvant être employées pour la coloration des substances

alimentaires est exactement la même que celle admise par l'Académie de médecine.

En ce qui concerne les produits alimentaires pouvant être artificiellement colorés, la liste du Conseil d'hygiène est également semblable à celle de l'Académie de médecine. Voici, d'ailleurs, le texte des conclusions du rapport sur ce point :

Peuvent être exceptionnellement colorés par les matières colorantes dérivées de la houille les liqueurs, produits de la confiserie, bonbons, décors de pâtisserie, glaces ;

Croûtes de fromages (coloration extérieure) ;

Enveloppes de saucissons, langues et produits fumés de la charcuterie (coloration extérieure) ;

Coquilles d'œufs durs (coloration extérieure).

Exceptionnellement le jaune de naphтол S (dinitro-naphтол-sulfonate de sodium) peut être employé pour colorer les pâtes alimentaires à la dose de 1 gr. pour 100 kilos de pâte.

Ces pâtes peuvent être également colorées avec une matière colorante inoffensive d'origine végétale, mais celles qui sont colorées avec le jaune de naphтол S doivent porter en évidence sur l'étiquette les mots : *pâtes colorées*.

Distinction honorifique. — Le directeur de ce Recueil est très heureux d'avoir l'occasion de féliciter son dévoué collaborateur, M. Rocques, qui remplit, depuis la fondation des *Annales de chimie analytique*, les fonctions de secrétaire de la rédaction, à l'occasion de sa nomination au grade de *Chevalier de la Légion d'honneur*.

Tous nos lecteurs accueilleront bien certainement cette nouvelle avec le plus grand plaisir.

Les membres du Syndicat des chimistes approuveront également la distinction accordée par le Gouvernement à son président, qui reçoit le ruban rouge au titre de chimiste-expert.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

Le Gérant : G. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage physico-chimique des cendres du vin,

PAR MM. PAUL DUTOIT ET MARCEL DUBOUX.

Nous avons récemment établi une méthode de dosage rapide des cendres du vin basée sur la conductibilité électrique de ce liquide (1). Guidé par des considérations qu'il serait trop long de développer ici, nous avons montré : 1° que la conductibilité du vin est due principalement aux matières minérales qu'il renferme ; 2° que l'influence des acides sur la conductibilité est toujours très faible et peut être négligée en pratique ; 3° que, toutes choses égales, la conductibilité du vin varie en raison inverse de sa viscosité, qui est elle-même fonction de la teneur en alcool ; les autres substances qui influencent la viscosité du vin : sucres, matières tannantes, glycérine, etc., exercent une action incomparablement plus faible que l'alcool. Il en résulte que la conductibilité électrique du vin est fonction de la quantité de matières minérales qu'il renferme et de sa teneur en alcool. Etant donné la conductibilité électrique d'un vin et son degré alcoolique, on calculera le poids des cendres de ce vin (c) par la formule :

$$c = \frac{(\alpha \cdot 10^3 + \beta) (A + 20)}{3300} \quad (1)$$

α = conductibilité spécifique du vin, exprimée en ohms — cm — réciproques, à 25°.

β facteur de correction connu.

A = proportion p. 100 d'alcool en volume.

Cette méthode de calcul, dont nous avons vérifié l'exactitude par des expériences comparatives sur un très grand nombre de vins de caractères et d'origines différents, est surtout avantageuse pour les chimistes qui utilisent déjà la méthode des conductibilités pour doser les sulfates, l'acidité totale et les matières tannantes (2). Sans nouvelle opération et par un simple calcul, on obtient les matières minérales en plus des autres dosages.

L'expérience montre que la formule donne le poids des cendres avec une précision qui est, dans la plupart des cas, bien suffisante. L'erreur moyenne qu'on commet est de 0gr.12 par litre,

(1. Voir *Journal suisse de chimie et pharmacie*, 1909, p. 402.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 461. Voir aussi *Bull. de la Soc. vaudoise des sciences naturelles*, XLV, p. 417.

c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des erreurs qu'on peut commettre dans les analyses gravimétriques.

Nous avons constaté, toutefois, que, pour certains vins, les écarts entre les cendres calculées et observées étaient assez considérables et pouvaient atteindre 0gr.2 et même 0gr.3 par litre, sans qu'on puisse l'attribuer à la nature particulière des cendres. Leur analyse complète montre, en effet, qu'un excès de l'un quelconque des sels (sulfates, phosphates, carbonates, chlorures) ne modifie pas les résultats.

Il y a lieu, cependant, de faire remarquer que les dosages de cendres qui nous avaient servi à établir la formule précédente avaient été effectués par calcination directe de l'extrait, sans séparation des éléments solubles et insolubles. Ce mode opératoire, qui ne conduit pas à des résultats très exacts, est considéré généralement comme suffisant dans la pratique courante des analyses de vins.

Depuis la publication de ces recherches, nous avons eu l'occasion de répéter des dosages gravimétriques de cendres sur des vins qui avaient déjà été analysés dans différents laboratoires. La comparaison des résultats a montré que les écarts entre les dosages sont de 0gr 15 par litre en moyenne, et atteignent couramment 0gr.2 à 0gr.3.

Nous n'avions, en général, pas de renseignements sur la façon dont les dosages avaient été effectués dans les autres laboratoires, mais il est certain que les analyses qui présentaient de grandes différences ne devaient pas avoir été faites avec toute la précision voulue.

Les dosages effectués en calcinant séparément les cendres solubles et insolubles sont certainement exacts à 0gr.4 près, comme nous l'avons constaté par de nombreuses analyses, tandis que la détermination des matières minérales par calcination directe de l'extrait, sans séparation préalable des parties solubles et insolubles, est moins précise qu'on ne le croit généralement et peut conduire à des erreurs très appréciables (1).

Cela nous a engagés à rechercher si les quelques gros écarts sur le poids des cendres, déterminé par la formule donnée au début de cet article, n'étaient pas dus à des erreurs dans les analyses gravimétriques plutôt qu'à la méthode des conductibilités.

En répétant le dosage gravimétrique des cendres sur les vins

(1) On sait combien il est difficile de brûler complètement le charbon sans entraîner une perte plus ou moins considérable de sels volatils, principalement de chlorures.

qui présentaient des écarts importants, nous avons obtenu une meilleure concordance entre le calcul et l'observation. Ces écarts étaient donc bien dus aux causes d'erreur de la méthode par calcination directe, c'est-à-dire à la volatilisation des chlorures, ou au contraire, à une calcination insuffisante.

Ceci étant établi, nous avons calculé à nouveau les constantes de la formule (1) en n'utilisant dans ce but que des dosages gravimétriques de cendres effectués par calcination séparée. La formule devient alors :

$$c = \frac{(x \cdot 10^3 + \beta) (A + 20)}{3340} \quad (2)$$

les valeurs de β étant, lorsque

$x \cdot 10^3$ est compris entre . . .	$\beta =$
125 et 149	3
150 et 174	6
175 et 199	9
200 et 224	12
225 et 249	15
250 et 274	18
275 et 299	22
300 et 324	26
325 et 349	30
350 et 374	34
375 et 399	38
400 et 424	42
425 et 449	46
450 et 474	50

Les résultats qui sont consignés dans le tableau suivant et qui se rapportent, nous le répétons, à des vins de provenances et de types très différents, sont concluants.

Ces résultats montrent que le dosage physico-chimique des cendres fournit une précision moyenne de 0gr.07 par litre, supérieure à celle du dosage gravimétrique par calcination directe de l'extrait. Un seul vin, parmi ceux qui ont servi à faire ces vérifications, a présenté une erreur dépassant 0gr.25.

Il est cependant un cas où la formule $\frac{(x \cdot 10^3 + \beta) (A + 20)}{3340}$

ne conduit pas à des résultats précis; c'est lorsque la teneur du vin en extrait sec est considérable. Les sucres et la glycérine, qui constituent généralement cet excès d'extrait sec, augmentent

x.10 ⁵	A	Cendres		Ecaris
		calculées	observées	
405	10,8	4,12	4,13	0,01
345	8,6	3,21	2,92	0,29
325	14,0	3,61	3,68	0,07
303	11,0	3,05	3,12	0,07
300	10,8	3,01	3,14	0,13
293	9,3	2,76	2,60	0,16
283	12,0	2,92	3,14	0,22
277	19,6	2,65	2,78	0,13
269	13,7	2,90	3,00	0,10
268	9,1	2,49	2,35	0,14
260	9,1	2,42	2,58	0,16
257	10,0	2,47	2,56	0,09
254	9,0	2,36	2,46	0,20
253	9,4	2,39	2,32	0,07
252	9,9	2,42	2,46	0,04
251	8,6	2,30	2,30	0,00
249	10,3	2,40	2,50	0,10
249	10,3	2,40	2,40	0,00
245	8,3	2,20	2,22	0,02
244	6,8	2,08	1,92	0,16
243	10,0	2,32	2,44	0,12
240	10,8	2,35	2,52	0,17
238	11,3	2,37	2,54	0,17
236	10,5	2,29	2,26	0,03
236	8,4	2,13	2,18	0,05
232	10,3	2,24	2,24	0,00
232	8,1	2,08	2,10	0,02
230	9,8	2,19	2,30	0,11
227	8,8	2,09	2,14	0,05
226	8,9	2,09	2,10	0,01
224	11,3	2,21	2,28	0,07
224	11,2	2,21	2,24	0,03
222	9,7	2,08	2,06	0,02
219	8,4	1,96	1,94	0,02
217	9,5	2,02	2,06	0,04
213	9,3	1,97	1,78	0,19
211	9,8	1,99	1,96	0,03
211	7,9	1,86	1,92	0,06
211	9,7	1,98	1,90	0,08
209	9,9	1,98	1,96	0,02
207	8,2	1,85	1,90	0,05
204	12,2	2,08	2,04	0,04
204	9,9	1,93	1,90	0,03
204	9,6	1,91	1,80	0,11
202	10,4	1,94	1,98	0,04
199	9,3	1,82	1,78	0,04
196	9,1	1,78	1,74	0,04
196	8,2	1,73	1,72	0,01
194	8,3	1,72	1,72	0,00
193	8,1	1,70	1,68	0,02
193	9,1	1,76	1,64	0,12
187	7,9	1,64	1,60	0,04
180	8,8	1,63	1,54	0,09
171	11,1	1,65	1,56	0,09
170	9,7	1,57	1,65	0,08
164	10,4	1,55	1,56	0,01
153	13,1	1,58	1,62	0,04
			moyenne	0,07

alors la viscosité du vin, qui n'est plus une fonction exclusive du degré alcoolique.

L'expérience nous a montré que cette action ne devient sensible que lorsque la teneur en extrait sec dépasse 30 gr. par litre.

Pour obtenir un dosage physico-chimique des cendres exact dans les vins riches en extrait, il faudra ajouter au chiffre que donne la formule un terme correctif, toujours positif, qui sera, par litre, de :

0gr.05	pour les vins contenant	30 à 35 gr. d'extrait à 100°	
0gr.10	—	—	35 à 40 —
0gr.15	—	—	40 à 45 —
0gr.20	—	—	45 à 50 —
0gr.25	—	—	50 à 55 —
0gr.30	—	—	55 à 60 —

En tenant compte de ces corrections, le dosage physico-chimique des cendres de vins riches en extrait devient aussi exact que celui des vins peu chargés. Les résultats du tableau suivant mettent ce fait en évidence.

x. 10 ⁵	A	Extrait à 100°	Cendres		Ecart
			calculées	observées	
430	10,6	32,7	4,41	4,52	0,11
415	10,7	39,6	4,30	4,24	0,06
400	11,2	48,7	4,32	4,14	0,18
396	10,9	39,0	4,11	4,06	0,05
376	10,9	36,0	3,93	4,00	0,07
374	12,4	55,6	4,26	4,26	0,00
363	12,0	55,8	4,11	4,00	0,11
352	11,8	55,5	3,98	3,98	0,00
335	14,0	32,0	3,76	3,74	0,02
276	9,4	57,5	2,92	3,10	0,18
273	14,0	38,5	3,07	3,02	0,05
260	14,3	43,0	3,00	3,14	0,14
244	15,2	35,8	2,83	2,90	0,07
234	14,2	35,6	2,65	2,72	0,07

En résumé, nous modifions légèrement les conclusions auxquelles nous avaient conduits des premières recherches moins approfondies, et cela dans un sens favorable à la méthode physico-chimique.

Nous croyons avoir établi que le dosage des cendres par les conductibilités électriques, corrigé s'il y a lieu pour les vins

riches en extrait, est moins sujet à caution que le dosage par calcination directe de l'extrait. Il conduit à des valeurs que tous les chimistes travaillant par cette méthode retrouveront exactement, à quelques centigr. près par litre ; il fournit enfin un résultat toujours très voisin de la valeur exacte obtenue par calcination séparée des cendres fixes et volatiles.

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

Dosage des alcools butylique et amylique dans les liquides alcooliques,

Par M. A. LASSERRE.

La méthode d'Allen-Marquardt (1), employée pour le dosage des alcools supérieurs dans les liquides alcooliques, repose sur l'extraction des alcools propylique, butylique et amylique au moyen du tétrachlorure de carbone, suivie de leur oxydation pour les amener à l'état d'acides gras, qu'on titre avec une solution alcaline, le résultat étant exprimé en alcool amylique.

MM. Mann et Stercy (2) ont montré que le tétrachlorure de carbone dissout en même temps l'alcool éthylique et que l'acide acétique résultant de l'oxydation fausse le dosage, car on ne peut séparer cet acide du mélange complexe des acides propionique, butyrique et valérique.

Si on limite le problème au dosage des alcools butylique et amylique, il est possible de le résoudre d'une manière satisfaisante.

En effet : 1° en substituant le sulfure de carbone au tétrachlorure, on élimine l'alcool propylique du mélange initial (Bardy) (3) et, par suite, il n'y aura pas d'acide propionique dans les produits ultérieurs de l'oxydation ; 2° par agitation répétée de ces derniers avec la benzine ou le toluène, on élimine l'acide acétique provenant de l'oxydation d'un peu d'alcool éthylique (4), ainsi que je l'ai déjà montré (5), les acides butyrique et valérique se dissolvant seuls et en totalité dans le carbure.

La durée de l'oxydation, qui, dans le procédé Allen-Marquardt, est de 8 à 10 heures (Schidrowitz) (6), peut être réduite

(1) *The Analyst*, 1891 ; DECLAUX, *Microbiologie*, t. III, p. 381.

(2) *Société anglaise de chimie industrielle*, novembre 1906.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1892, I, p. 1201.

(4) On a vérifié que le sulfure de carbone dissout toujours un peu d'alcool éthylique.

(5) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. XXI, octobre 1907, p. 829.

(6) *The Analyst*, juin 1906, p. 181.

à 1 heure en opérant à 50° et dans une fiole bouchée. Je me suis assuré qu'il ne se forme jamais ni aldéhydes, ni éthers, et que l'oxydation est complète, les acides obtenus étant bien, en nature et en quantité, ceux que doivent fournir les alcools employés.

En effet, en oxydant ainsi l'alcool butylique et l'alcool amylique purs, et transformant les acides formés en sels de baryum, on a obtenu, après dessiccation de ces sels à 100-102° pendant 24 heures, les résultats suivants :

Alcool oxydé	Acide formé	Ba p. 100 du sel.		
		calculé	obtenu	Différence
Butylique	Butyrique	44,05	44,60	+ 0,55
Isobutylique	Isobutyrique	44,05	44,33	+ 0,28
Amylique actif	Valérique	40,41	41,68	+ 1,27

La différence constatée pour le valérate de baryum provient d'une décomposition partielle pendant sa dessiccation, comme l'ont indiqué MM. Mann et Stercy (1), et non du fait de l'oxydation, car on retrouve des différences de même sens et de même ordre de grandeur en desséchant à 100-102°, pendant des temps croissants, les valérate et isovalérate de baryum purs, comme le montre le tableau suivant :

Durée de la dessiccation	Valérate et isovalérate de Ba	Valérate de Ba		Isovalérate de Ba	
		Ba p.100 calculé	Ba p.100 trouvé	Différence	Ba p.100 trouvé
24 heures	40,41	40,90	+ 0,49	41,48	+ 1,07
48 »	40,41	41,13	+ 0,72	41,76	+ 1,35
72 »	40,41	41,70	+ 1,29	42,17	+ 1,76
94 »	40,41	41,94	+ 1,53	42,74	+ 2,33

Mode opératoire. — Introduire 100 cc. de l'alcool à analyser dans une boule à décantation de 1 litre; ajouter 60 à 70 cc. de sulfure de carbone, puis 450 cc. d'eau salée saturée et une quantité d'eau suffisante pour redissoudre le sel qui se précipite (50 cc. environ); agiter vigoureusement la boule pendant 5 minutes, puis laisser

(1) *Société anglaise de chimie industrielle*, novembre 1906.

reposer; décanter le sulfure de carbone dans une boule à robinet de 300 cc., en évitant l'introduction de l'eau; faire deux épauvements semblables et réunir le sulfure de carbone à celui provenant du premier essai; agiter le sulfure de carbone avec une quantité de SO^2H^2 concentré suffisante pour que celui-ci tombe au fond de la boule après agitation (2 à 3 cc. en général sont suffisants); laisser reposer, puis décanter l'acide dans une fiole jaugée de 100 cc.; laver deux fois le sulfure de carbone avec 1 cc. de SO^2H^2 chaque fois et réunir ces liquides à celui déjà introduit dans la fiole; faire passer un courant d'air à la surface du liquide, en chauffant au besoin vers 60° , de façon à chasser le sulfure de carbone qui a pu être entraîné; ajouter avec précaution 20 cc. d'eau bouillante pour libérer les alcools supérieurs; refroidir à la température ordinaire et ajouter 5 gr. de bichromate de potasse pur et 1 cc. de SO^2H^2 ; boucher rapidement et fortement la fiole avec un bouchon de liège et la maintenir pendant 1 heure dans une étuve chauffée à 50° ; agiter de temps en temps; refroidir et compléter le volume; prélever 25 cc. du liquide et les agiter pendant 2 à 3 minutes avec 30 cc. de benzine; après repos, séparer ce dissolvant et le filtrer sur un petit filtre préalablement mouillé avec de la benzine; la benzine recueillie, additionnée d'un égal volume d'alcool neutralisé, est saturée par la potasse alcoolique N/20 en présence de la phénolphtaléine.

Si n représente le volume de solution alcaline employée, on aura, pour les 100 cc. de la prise d'essai: $n \times 4 \times 2,082$, 2,082 étant, dans les conditions expérimentales précitées, le rapport de la quantité totale des acides butyrique et valérique à la quantité de ces acides enlevée par une seule agitation avec la benzine. La valeur de ce rapport est déduite d'un grand nombre d'expériences.

Le chiffre obtenu pourra se traduire en alcool amylique.

Un dosage suivant ce procédé n'exige pas plus de 3 heures.

Voici quelques exemples de dosages obtenus ainsi: prise d'essai, 100 cc. d'alcool éthylique renfermant des quantités connues d'alcools supérieurs.

		1	2	3
Quantité employée	{ alcool butylique.	0gr.065	0gr.032	0gr.032
	{ alcool amylique.	0gr.065	0gr.032	0
Quantité totale exprimée en alcool amylique	{ employée. . .	0gr.160	0gr.0800	0gr.038
	{ trouvée . . .	0gr.157	0gr.0809	0gr.037
	{ différence p.100.	— 2,1	+ 1,1	— 2,7

On peut doser séparément les alcools butylique et amylique en se basant sur le procédé que j'ai décrit pour l'analyse de quelques mélanges d'acides gras volatils (1).

La cyanamide de calcium ; son analyse et ses modifications chimiques sous l'influence des agents extérieurs,

Par M. C^h. BAILOUX,

Ingénieur-agronome,

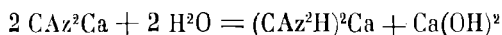
Directeur de la station agronomique de la Seine-Inférieure.

La cyanamide de calcium, ce nouvel engrais azoté synthétique obtenu tout d'abord en Allemagne par Franck et Caro, et fabriqué actuellement en France à Notre-Dame-de-Briançon, se présente avec des allures qui diffèrent notablement de celles des autres engrais azotés communément employés.

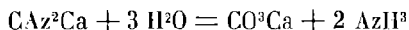
Nous n'envisagerons pas ici les conditions de son application agricole, qui ont déjà été étudiées par de nombreux agronomes ; nous nous bornerons à dire quelques mots des modifications chimiques qu'elle subit lorsqu'elle est abandonnée à l'air plus ou moins humide, et nous indiquerons ensuite le procédé de dosage permettant d'apprécier un changement de constitution qui a sa répercussion sur la valeur fertilisante de l'engrais.

Pour plus de clarté, rappelons brièvement quelques-unes des propriétés chimiques de la cyanamide de calcium.

Elle est décomposée par l'eau avec formation d'un sel basique soluble et mise en liberté d'hydrate de chaux, d'après la réaction :



Par contre, le produit, traité par la vapeur d'eau sous pression, donne directement de l'ammoniaque et du carbonate de chaux :



Il est facile de constater que la formation d'ammoniaque est déjà très sensible à la température de 100° ; en faisant bouillir 1 gr. d'engrais avec 750 cc. d'eau distillée, nous avons pu recueillir à l'aide de l'appareil d'Aubin, dans 300 cc. de distillatum, 9,5 p. 100 de l'azote total à l'état d'AzH³.

L'engrais, abandonné à l'air humide, laisse même dégager spontanément de petites quantités d'ammoniaque.

Les solutions de cyanamide de calcium, traitées par un cou-

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, octobre 1907.

Le pourcentage de l'azote total diminue dans 2 et 3 par suite de l'augmentation de poids de l'engrais, due à l'hydratation et à la carbonatation de la chaux, mais on voit qu'une certaine partie de l'azote soluble (de 10 à 38 p. 100) passe à l'état de dicyandiamide; la perte d'azote à l'état d'ammoniaque est faible et n'atteint pas 2 p. 100 de l'azote total.

Le tableau suivant montre que l'altération des échantillons conservés dans une atmosphère humide ou chargée de CO² est beaucoup plus profonde.

	Cyanamide conservée à l'air humide.		
	n° 4	n° 5	n° 6
Azote total (méthode Kjeldahl).	8,99 p. 100	9,25 p. 100	9,70 p. 100
Azote soluble à { cyanamide	0,14 —	1,05 —	0,63 —
l'état de { dicyandiamide	6,87 —	6,65 —	7,26 —
Azote du résidu insoluble.	0,38 —	0,75 —	0,94 —
Azote soluble échappant au dosage.	1,60 —	0,80 —	0,87 —

Le n° 4 avait été exposé pendant 8 mois sous une cloche dont l'air était saturé d'eau par une capsule contenant de l'acide sulfurique titré N/10; le n° 5 n'avait passé que 2 mois sous une cloche analogue, dont l'air était de temps à autre chargé de CO²; le n° 6 avait été prélevé sur le sac primitif n° 1, après une conservation de un an et demi sous un hangar ouvert, exposé aux vents humides d'ouest.

Les modifications observées sont beaucoup plus accentuées que pour les échantillons précédents; en effet, 80 p. 100 environ de l'azote soluble sont passés à l'état de dicyandiamide, et nous avons pu constater une volatilisation d'azote à l'état d'AzH³, variant de 8,5 à 13 p. 100 de l'azote total.

Ulpiani a montré qu'il se forme aussi, en même temps que la dicyandiamide, une petite quantité d'urée, d'acide amido-dicyanique et d'ammelina.

Au point de vue pratique, il y a lieu de se préoccuper de l'altération que peut ainsi subir la cyanamide de calcium commerciale, car des cultures expérimentales nous ont montré que, conformément à l'opinion émise primitivement par Immendorff, la dicyandiamide est un toxique pour les végétaux. Elle ne les tue pas lorsqu'elle est appliquée à dose culturale, mais elle provoque une altération caractéristique, une sorte de grillure des feuilles qu'on constate particulièrement bien sur le sarrasin, et qui diminue considérablement la récolte.

Il est donc utile de posséder une méthode analytique permettant de doser séparément, dans une chaux azotée vieillie, l'azote pouvant exister à la fois à l'état de cyanamide et de dicyandiamide.

Réactions principales de la cyanamide et de la dicyandiamide. — 1° Une solution de cyanamide (CAz^2H^2) ou de cyanamide de calcium donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, *insoluble dans l'ammoniaque, mais soluble dans l'acide azotique*; la précipitation est complète, et cette réaction peut être utilisée pour le dosage de la cyanamide.

2° Dans les mêmes conditions, une solution de dicyandiamide ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent ammoniacal, mais le nitrate d'argent acidifié par AzO^3H donne un précipité blanc volumineux, formé de fines aiguilles, solubles à chaud. Cette réaction est caractéristique de la dicyandiamide, et Ulpiani l'utilise pour son dosage, malgré la *solubilité partielle* du précipité. Ce procédé, qui demande des précautions spéciales, est peu sensible et ne peut être appliqué lorsque la prise d'essai renferme moins de 0gr. 100 de dicyandiamide.

3° Une solution de cyanamide (CAz^2H^2), de cyanamide de calcium ou de dicyandiamide, additionnée de nitrate d'argent en excès, puis de potasse, donne un précipité qui contient tout l'azote de la solution.

Procédé de dosage. — Les réactions 1 et 3 sont celles que nous allons utiliser pour l'analyse détaillée de la cyanamide de calcium. Nous avons étudié le mode opératoire préconisé par Caro, et nous l'avons adopté, après l'avoir cependant modifié dans sa seconde partie, de manière à éviter une déperdition d'azote sous forme d'ammoniaque, qui se produit pendant la concentration d'un filtratum alcalin contenant la dicyandiamide séparée de la cyanamide.

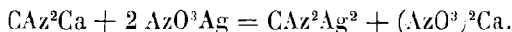
Voici le détail du procédé auquel nous nous sommes arrêté définitivement, après de nombreux essais destinés à vérifier sa sensibilité.

Dissolution de l'engrais. — On traite 1 gr. de cyanamide de calcium par 250 cc. d'eau distillée dans un ballon gradué; on laisse en contact pendant 2 à 3 heures en agitant fréquemment, car l'engrais est peu soluble; on filtre, et l'on fait deux prélèvements de 100 cc., correspondant chacun à 0gr. 4 de matière.

1° *Dosage de l'azote existant à l'état de cyanamide.* — La première prise d'essai de 100 cc. est additionnée de 20 cc. d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 5 p. 100, puis d'un excès d'ammoniaque. Il se forme un précipité jaune de cyanamide d'argent, plus ou moins coloré en brun-noirâtre par un peu d'acétylure d'argent; on jette ce précipité sur un filtre Berzélius sans plis, et on le lave avec de l'eau légèrement ammoniacale, puis avec de l'eau distillée froide, jusqu'à élimination complète du nitrate

d'argent en excès ; le précipité est redissous sur le filtre par AzO^3H dilué au tiers et légèrement chauffé ; il reste ordinairement un léger résidu noir insoluble ; la solution azotique de cyanamide d'argent ainsi obtenue est amenée à environ 150 cc. et titrée à l'aide d'une solution de sulfocyanure d'ammonium N/10, d'après le procédé classique, un sel de peroxyde de fer servant d'indicateur pour la fin de la réaction.

Si l'on a versé n cc. de sulfocyanure, la liqueur analysée contenait $n \times 0,01077$ d'argent, correspondant à $n \times 0,0014$ d'azote, puisque la précipitation de la cyanamide d'argent se fait d'après la réaction



Comme on a opéré sur une quantité de liquide correspondant à 0gr.4,

$$n \times 0,0014 \times 250$$

représente l'azote à l'état de cyanamide pour 100 gr. d'engrais.

2° Dosage de l'azote soluble à l'état de cyanamide et de dicyandiamide réunies. — La seconde prise d'essai de 100 cc. est additionnée de 20 cc. de la solution de nitrate d'argent à 5 p. 100 (1), puis de 20 cc. de potasse à 10 p. 100, qui provoque la formation d'un volumineux précipité basique de couleur brune, contenant tout l'azote cyanamidique ; on jette le précipité sur un filtre Berzélius, et on le lave à l'eau distillée froide, jusqu'à ce que le filtratum ne soit plus sensiblement alcalin. Le filtre avec son contenu, après avoir été essoré entre plusieurs doubles de papier à filtre, est traité par le procédé Kjeldahl dans un ballon de 300 à 400 cc. de capacité, à cause de la mousse abondante qui se produit pendant l'attaque du précipité argentique ; il est bon, pour plus de régularité dans les résultats, de remplacer le mercure par 1 gr. de sulfate de cuivre anhydre.

On déplace ensuite comme d'habitude l'ammoniaque formée, et l'on obtient ainsi le dosage de l'azote soluble existant à l'état de cyanamide et de dicyandiamide dans 0gr.4 d'engrais.

La différence entre le second et le premier résultat donne la dicyandiamide.

Ce procédé de dosage, d'une exécution facile, permet d'apprécier rapidement l'altération qu'a pu subir la cyanamide de calcium après un séjour prolongé à l'air humide. Lorsque cette altération est profonde, la petite quantité d'urée et d'acide amido-dicyanique dont Ulpiani a constaté la formation peut sur-

(1) Pour 0gr.1 d'azote, il faut 30 cc. de AzO^3Ag à 5 p. 100.

charger légèrement le chiffre trouvé pour la dicyandiamide, mais la surcharge est de très peu d'importance au point de vue pratique, car nous avons trouvé que 1/4 seulement environ de l'urée est précipitée dans les conditions du dosage.

L'arséniate de plomb en viticulture,

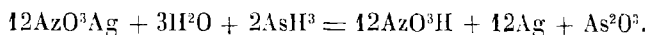
PAR MM. L. MOREAU et E. VINET.

Nous nous sommes proposé de rechercher, à la station œnologique de Maine-et-Loire : 1^o quelle est la quantité d'arséniate de plomb qui reste sur les grappes après un ou deux traitements à cet insecticide ; 2^o dans quelle proportion cet arséniate de plomb est éliminé au cours de la végétation ; 3^o quelle quantité de ce produit peut rester sur les grappes à la vendange et quelle proportion on en retrouve dans les lies et dans le vin.

Dans un de nos champs d'expériences, nous avons prélevé, à différentes époques et à chaque fois, de cinq à dix grappes de raisin, sur lesquelles, le 27 mai, puis le 6 juin, on avait pulvérisé, à raison de 1 hectolitre pour 1.000 souches, une bouillie à l'arséniate de plomb. Cette bouillie, préparée suivant la méthode que nous avons indiquée dans un travail sur la cochyliis, contenait environ 600 gr. d'arséniate de plomb par hectolitre.

Les grappes, desséchées et fragmentées, ont été épuisées à plusieurs reprises, par macération avec de l'eau à 15p.100 d'AzO³H pur et exempt d'arsenic. On s'est assuré que l'épuisement avait été complet en incinérant ensuite les grappes et en y recherchant le plomb. Sauf dans un cas, et nous en avons tenu compte, l'épuisement avait été complet. Les liquides d'épuisement, amenés à un volume donné, ont été, pour chaque lot, séparés en deux portions : la première a été évaporée à siccité, et le résidu a été incinéré pour la recherche du plomb ; la deuxième a été évaporée *presque complètement* pour la recherche de l'arsenic.

Dosage de l'arsenic. — On a employé la méthode de Houzeau, basée sur la réduction du nitrate d'argent par l'hydrogène arsénié, d'après la formule :



On a, d'après cette formule, un poids d'argent métal égal à 8,64 fois le poids d'arsenic. Au lieu de doser volumétriquement l'argent non précipité par une solution titrée de chlorure de sodium, nous avons : 1^o pesé l'argent réduit et défalqué de ce poids celui qu'on obtient dans une opération faite à blanc dans les mêmes conditions avec les réactifs ; 2^o dosé par l'électrolyse,

comme vérification, l'argent restant en solution ; on a employé une liqueur N/100 de AzO^3Ag ; on s'est rendu compte, au préalable, par des opérations de contrôle, que ce procédé permettait de doser de petites quantités connues d'arsenic de l'ordre de celles qu'on recherchait et de déceler nettement, dans 150 cc. de vin, 0milligr.016 d'arsenic ; on pourrait déceler des quantités plus faibles encore.

Dosage du plomb. — Nous avons employé l'électrolyse pour séparer le plomb. On sait qu'en liqueur acidulée par AzO^3H , le plomb se dépose sur l'anode à l'état de PbO^2 . Nous avons eu recours à l'appareil de Riche, avec trois éléments Daniel. Des essais préalables nous ont permis de déceler ainsi jusqu'à 0milligr.07 de plomb ajouté, à l'état d'arséniate, à 350 cc. de vin. Le cuivre, en proportion un peu forte, gêne parfois le dépôt de faibles quantités de PbO^2 . Il ne nous a gênés que pour la recherche du plomb dans les lies ; aussi le chiffre que nous avons trouvé pour le plomb, dans ce cas, doit-il être un peu faible ; nous n'avons pu refaire le dosage.

PbO^2 , déposé sur l'anode, était ensuite transformé en sulfate et pesé sous cette forme. Nos chiffres ont été calculés en partant du sulfate. En dernier lieu, Pb était caractérisé à l'aide de l'iodure de potassium.

Voici les résultats obtenus :

A. Un seul traitement à l'arséniate de plomb, pratiqué le 27 mai :

Prélèvement du 27 mai.

$(\text{AsO}^4)^2\text{Pb}^3$ pour 10 grappes, correspondant à As . 14 milligr.04
 $(\text{AsO}^4)^2\text{Pb}^3$ pour 10 grappes, correspondant à Pb. 14 — 20

Prélèvement du 6 juin.

$(\text{AsO}^4)^2\text{Pb}^3$ pour 10 grappes, correspondant à As . 8 milligr.72
 $(\text{AsO}^4)^2\text{Pb}^3$ pour 10 grappes, correspondant à Pb. 9 — 10

B. Deux traitements, avec la même formule, pratiqués le 27 mai et le 6 juin :

Au 6 juin (1).

$(\text{AsO}^4)^2\text{Pb}^3$ pour 10 grappes, correspondant à As. 22 milligr.76
 $(\text{AsO}^4)^2\text{Pb}^3$ pour 10 grappes, correspondant à Pb. 23 — 30

(1) A la suite d'un accident, l'analyse correspondant au prélèvement du 6 juin n'a pu être faite ; les chiffres indiqués ont été obtenus par le calcul en se basant sur les résultats fournis, le 27 mai et le 6 juin, par un seul traitement.

Prélèvement du 22 juin.

(AsO ₃) ² Pb ³ pour 10 grappes, correspondant à As .	19 milligr. 16
(AsO ₃) ² Pb ³ pour 10 grappes, correspondant à Pb .	20 — 47

Prélèvement du 2 août.

(AsO ₃) ² Pb ³ pour 10 grappes, correspondant à As .	4 milligr. 36
(AsO ₃) ² Pb ³ pour 10 grappes, correspondant à Pb .	5 — 70

Prélèvement du 14 septembre.

(AsO ₃) ² Pb ³ pour 10 grappes, correspondant à Pb .	2 milligr. 78
--	---------------

C. *Lies.* — Pour 165 gr. de lies humides :

Arséniate de plomb, correspondant au plomb . .	1 milligr. 38
--	---------------

D. *Vins correspondants.* — Absence d'arsenic et de plomb (trois recherches).

E. *Vins provenant de vignes traitées avec une bouillie trois fois plus concentrée que la précédente en arséniate de plomb.* — Absence d'arsenic (1 échantillon) ; absence de plomb (2 échantillons).

La bouillie contenant un excès de plomb, on trouve naturellement plus d'arséniate de plomb lorsqu'on le calcule d'après le plomb.

Conclusions. — 1^o La quantité d'arséniate de plomb restant sur les grappes après le traitement, bien que de l'ordre des milligr., est élevée, si on la rapporte au poids moyen d'une grappe, qui, à ce moment-là (fin mai), est très faible (1 gr. à 2 gr. environ) ;

2^o Cet arséniate de plomb s'élimine en partie au cours de la végétation ;

3^o Trois semaines ou un mois avant la récolte, on trouve encore de ce métal, jusqu'à 0 milligr. 27 par grappe dans notre expérience, ce qui ferait, par kilogr. de raisins, 1 milligr. 68, le poids moyen d'une grappe de *Chenin blanc* pouvant être évalué, à cette date, à 160 gr. environ ;

4^o Il doit en rester encore sur les raisins à la récolte, puisqu'on en trouve un peu dans les lies ;

5^o *Nous n'avons pas retrouvé d'arséniate de plomb dans le vin ;* il est éliminé dans les lies et vraisemblablement aussi dans les marcs.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Frein pour balances. — M. LIPPMANN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 juin 1910). — Les oscillations des balances sensibles rendant les pesées très longues, M. Lippmann a réalisé un dispositif permettant d'empêcher les oscillations inutiles. C'est un simple fil à plomb, formé d'une fibre de soie tendue par un poids d'environ 2 gr., suspendu à l'intérieur de la cage et ne touchant pas le fléau; lorsque l'opérateur fait une pesée, il peut, en agissant sur un petit levier, déplacer horizontalement de quelques millimètres le point de compression du fil à plomb, de manière que la fibre de soie appuie légèrement sur le fléau et produise un freinage. Un mouvement de levier en sens inverse écarte la fibre de soie du fléau, qui reprend ainsi sa liberté.

On recommence cette double opération, serrage et desserrage, chaque fois que la vitesse de la balance devient notable; la troisième ou la quatrième fois, la balance arrive très près de sa position d'équilibre. On termine toujours par un desserrage, afin de n'observer la balance que lorsqu'elle est entièrement libre.

Ce dispositif n'exige aucune modification des balances auxquelles on l'applique.

Propriétés catalytiques de l'eau distillée commerciale. — M. L. TIXIER (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de février 1910). — M. Tixier a constaté que l'eau distillée commerciale, c'est-à-dire celle qui est fabriquée industriellement et qui répond aux essais du Codex, jouit de la propriété de colorer en bleu la teinture fraîche de gaïac et la solution acétique de benzidine au contact de l'eau oxygénée; en un mot, elle possède les réactions dont on se sert pour caractériser les oxydases indirectes.

Le réactif de Meyer à la phénolphtaléine (1), qui est si sensible pour la recherche du sang dans l'urine ou dans les fèces, donne également la coloration rouge qui se produit avec les oxydases indirectes.

Cette même eau distillée ne fournit plus de manifestations oxy-

(1) Ce réactif est obtenu en faisant bouillir jusqu'à décoloration le mélange suivant :

Phénolphtaléine.	2 gr.
Potasse caustique	20 —
Poudre de zinc	10 —
Eau distillée	100 —

Après décoloration, le mélange est filtré et conservé à l'abri de l'air.

dasiques si elle est redistillée dans une cornue de verre, ce qui permet de supposer que les réactions constatées sont dues à des parcelles infinitésimales de cuivre métallique entraînées pendant la distillation, et cependant l'on n'y retrouve pas de traces de cuivre par les réactifs ordinaires ; pour l'y retrouver, il faudrait peut-être opérer sur le résidu de l'évaporation de plusieurs litres d'eau.

Les eaux minérales, les eaux de source, de rivière et d'alimentation ne donnent pas de réaction oxydasique. Avec certaines eaux distillées commerciales, M. Tixier a obtenu une réaction aussi énergique qu'avec la préparation médicinale connue sous le nom d'électrargol, dont le pouvoir catalytique est assez élevé.

Réactif de Meyer à la phénolphtaléine pour la recherche du sang dans les urines. — MM. TELMON et SARDOU (*Société des sciences médicales de Montpellier*, séance du 28 janvier 1910). — Meyer, de Munich, a indiqué la phénolphtaléine pour la recherche du sang dans les liquides de l'organisme ; le réactif qu'il emploie est de la phénolphtaléine réduite par la poudre de zinc et transformée ainsi en phénolphtaline (1). Ce réactif, au contact du sang et de l'eau oxygénée, prend une couleur rouge d'autant plus intense que la quantité de sang est plus considérable. Le procédé de recherche du sang consiste, d'après Meyer, à prendre dans un tube 2 cc. du liquide dans lequel on recherche le sang, à ajouter 1 cc. de réactif et, après agitation, 4 à 5 gouttes d'eau oxygénée à 12 volumes. Or, la réaction n'est pas toujours très sensible lorsqu'on l'applique à des urines manifestement sanguinolentes, ce qui tient à ce qu'elles renferment certains éléments qui gênent la réaction et qu'on ne connaît pas.

D'après MM. Telmon et Sardou, on peut rendre la réaction très sensible en modifiant le mode opératoire ; voici comment il convient d'opérer : on prend dans un tube 3 cc. d'urine, à laquelle on ajoute 3 cc. d'alcool acétique à 2p.100 (alcool à 90°, 98 parties ; acide acétique cristallisable, 2 parties) ; on agite ; on verse ensuite 1 cc. de réactif de Meyer, puis, après une nouvelle agitation, 3 gouttes d'eau oxygénée à 12 volumes. Si l'urine contient du sang, il se forme une coloration rosée plus ou moins intense ; le début de la réaction a lieu quelques secondes à deux minutes après l'addition d'eau oxygénée.

Cette modification rend le réactif à la phénolphtaléine aussi sensible que la recherche à l'aide du microscope.

L'alcool acétique, mélangé au réactif dans les proportions ci-dessus indiquées et traité par 3 gouttes d'eau oxygénée, donne une légère coloration rose-violacé, mais cette réaction est absolument négative pour les urines qui ne renferment aucune trace de sang.

(1) Voir la formule ci-dessus, p. 349.

L'addition d'alcool acétique est donc une modification du procédé ordinaire susceptible de donner à la réaction une très grande sensibilité. L'alcool favorise sans doute l'hémolyse et l'oxydation, tandis que l'acide acétique facilite et accélère l'apparition de la coloration. En effet, avec l'alcool à 90° sans acide acétique, on obtient la réaction, mais très lentement.

On doit conserver le réactif dans de petits flacons pour éviter le contact de l'air. De plus, ce réactif doit être puisé avec une pipette et non versé directement dans le tube avec le flacon, pour éviter les bavures qui pourraient se produire sur le goulot du flacon où il se dessécherait, s'oxyderait et se recolorerait, d'où possibilité d'erreurs.

Recherches sur la viscosité et en particulier sur la viscosité des gommés. — M. MERVEAU (Thèse soutenue devant l'École de pharmacie de Paris pour l'obtention du grade de docteur en pharmacie). — La *viscosité* est une expression dont on se sert pour distinguer certaines substances ayant un aspect physique différent ; elle est opposée à la mobilité ; le chloroforme, l'éther, l'eau, sont des liquides mobiles ; les sirops, la glycérine sont des liquides visqueux.

La mobilité et la viscosité ne constituent cependant pas deux propriétés opposées, attendu qu'on ne saurait fixer la limite à laquelle cesse la mobilité pour que la viscosité commence. En réalité, il n'existe qu'une propriété générale, la viscosité ; tous les liquides sont visqueux, mais ils le sont plus ou moins. C'est une propriété générale, qui n'est elle-même que la manifestation d'une autre propriété universelle, la cohésion. Partout où il y a cohésion, il y a viscosité ; cette dernière varie parallèlement à la cohésion, et l'on peut définir la viscosité un *frottement intérieur s'opposant au roulement des molécules les unes sur les autres*.

D'une façon générale, la viscosité ne se fait pas sentir dans les corps solides ; il existe pourtant des substances qui, bien que solides, sont animées, lorsqu'elles ne sont pas maintenues par les contours rigides d'un récipient, d'un mouvement lent de leurs molécules ; tel est le cas de la poix noire, du baume de tolu, etc.

Telles sont les explications que donne sur la viscosité M. Merveau ; il fait l'histoire de cette propriété, qui fut introduite dans la science par Girard au cours de son étude sur l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires.

Il énumère les viscosimètres employés pour la mesure de la viscosité des huiles, ainsi que les autres appareils analogues servant à déterminer la viscosité des autres liquides. Il indique les conditions à remplir pour la détermination de la viscosité, et il donne la description d'un viscosimètre qu'il a fait construire sur des données qui lui sont propres.

Ces divers points font l'objet des trois premiers chapitres de la thèse de M. Merveau.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la viscosité chez les gommes ; à ce propos, il pose les principes suivants :

La viscosité des gommes diminue avec l'accroissement de la température en des proportions d'autant moindres que la température est plus élevée, et sans loi régulière.

La viscosité des solutions gommeuses augmente avec la concentration, non pas proportionnellement à elle, mais d'une façon plus rapide ; donc, d'après la viscosité à une concentration donnée, on ne peut pas calculer celle d'une autre solution de la même gomme à un titre différent.

La différence entre les viscosités de deux solutions gommeuses au même titre augmente rapidement avec la concentration de ces solutions et sans loi régulière.

Le bel aspect d'une gomme n'est pas un sûr garant de sa supériorité au point de vue de la viscosité, ainsi que le prouvent les faits observés avec la gomme pelliculée d'aspect de colophane, par exemple.

La viscosité est la propriété principale des gommes, celle qu'on recherche pour les usages industriels ; aussi, comme jusqu'ici on éprouvait beaucoup de difficultés pour apprécier exactement la viscosité, M. Merveau estime que l'appareil qu'il a décrit est susceptible de donner de profitables indications.

Dosage de la formaldéhyde d'après le Codex de 1908. — M. GUÉRITHAULT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de janvier 1910). — M. Guérithault ne critique pas le procédé que recommande le Codex de 1908 pour le dosage de la formaldéhyde, dosage qui consiste à oxyder ce corps par l'eau oxygénée, à détruire par un excès de soude l'acide formique résultant de cette oxydation et à titrer l'excès d'alcali. Il signale simplement une erreur qui s'est introduite dans la description du procédé ; en effet, après avoir indiqué le mode opératoire auquel on doit recourir, le Codex dit que, si l'eau oxygénée est acide, on doit déterminer préalablement son acidité par une solution normale de soude et retrancher le chiffre représentant cette acidité de celui indiqué par l'essai.

Il est évident que l'acidité de l'eau oxygénée doit être ajoutée et non retranchée ; en effet, si, sur les 30 cc. de soude employés, une partie est saturée par l'acide formique produit, une autre partie est saturée par l'acidité de l'eau oxygénée, si celle-ci était acide ; or lorsque plus tard on titre la soude en excès, c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi sur l'acide formique, il y a une fraction de cette soude, celle qui a saturé l'acidité de l'eau oxygénée, qui échappe au dosage. Le chiffre trouvé est donc trop faible d'une quantité représentant l'acidité de l'eau oxygénée.

Le chiffre qu'on obtient en suivant intégralement le procédé du Codex est trop fort et l'excès est d'autant plus grand que l'eau

oxygénée est plus acide ; l'excès est toujours égal au double de l'acidité de l'eau oxygénée.

L'anaéroxydase soluble du lait de vache. — M. SARTHOU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1910). — MM. Bordas et Touplain ont (1) reproché à M. Sarthou de n'avoir pas filtré à la bougie le lactosérum, attendu que, d'après leurs expériences, le lactosérum filtré à la bougie, ne contenant plus de caséine en suspension, ne donne plus de coloration avec la paraphénylène diamine et l'eau oxygénée, et ils concluent, non pas que l'anaéroxydase du lait a été arrêtée ou décomposée, mais que son existence n'est pas démontrée. C'est cette conclusion que tient à combattre M. Sarthou dans le nouvel article qu'il publie. Il suffit, en effet, selon lui, d'apporter une modification dans la préparation du lactosérum pour que l'enzyme passe à travers la bougie et donne la réaction caractéristique : on prend 250 cc. de lait cru, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide lactique au dixième ; on chauffe à 40-45° en agitant ; la caséine est précipitée ; on filtre au papier le lactosérum, auquel on ajoute 30 cc. de solution de chlorure de calcium au dixième et 20 cc. de solution de phosphate de soude au dixième, cette dernière solution étant versée goutte à goutte et en agitant constamment ; après un repos de 24 heures, on filtre de nouveau au papier ; on obtient un liquide limpide, à acidité égale à 3 gr.96 d'acide lactique par litre, qui, après filtration à la bougie, donne des réactions positives avec l'eau oxygénée et la paraphénylène-diamine ou le gaïacol.

Si l'on traite le lait cru *directement* par les solutions de chlorure de calcium et de phosphate de soude, on obtient un lactosérum actif après filtration au papier, mais inactif après filtration à la bougie.

La précipitation de la caséine par l'acide lactique, suivie d'addition de solution de phosphate de soude au dixième ou de solution physiologique de chlorure de sodium ou d'un mélange des deux sels, donne également un lactosérum actif après filtration au papier, mais inactif après filtration à la bougie. Un grand excès d'acide lactique (10 gr. par litre de lactosérum) atténue considérablement le pouvoir oxydant de ce lactosérum.

Pour être certain que la réaction positive obtenue avec le lactosérum filtré à la bougie était bien due au même corps qui provoque dans le lait les phénomènes d'oxydation, M. Sarthou a examiné l'action de la chaleur sur deux lactosérums préparés à peu près de la même façon, actifs tous deux avant la filtration, mais dont l'un devenait inactif après passage à la bougie ; il a traité 125 cc. de lait cru par 15 cc. de solution de chlorure de calcium au dixième et 10 cc. de solution de phosphate de soude au

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 66.

dixième ; après un repos de 24 heures, il a filtré au papier ; il a obtenu un lactosérum *a*, dont l'enzyme oxydant ne traversait pas la bougie.

D'autre part, il a traité 125 cc. de lait par quelques gouttes d'acide lactique au dixième ; il a chauffé à 40° ; il a obtenu ainsi un lactosérum *b*, qui renfermait l'enzyme oxydant après passage sur la bougie.

Si l'on porte au bain-marie les deux lactosérums *a* et *b* à température croissante, on constate qu'à partir de 48°, les liquides louchissent et, la température s'élevant, laissent déposer une partie de leur caséine soluble. A 77°, les lactosérums *a* et *b* perdent la propriété d'oxyder la paraphénylène-diamine et le gaïacol en présence de l'eau oxygénée, ce qui prouve la similitude des deux corps qui, dans l'un et l'autre cas, provoquent les réactions oxydantes.

M. Sarthou conclut de ses expériences que le lait contient bien une anaéroxydase soluble, active sur le gaïacol et la paraphénylène-diamine et susceptible de passer à travers les bougies.

Il y a lieu de rappeler que la caséine divisée, comme les corps pulvérulents, agit sur la paraphénylène-diamine en présence de l'eau oxygénée, et non sur le gaïacol.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

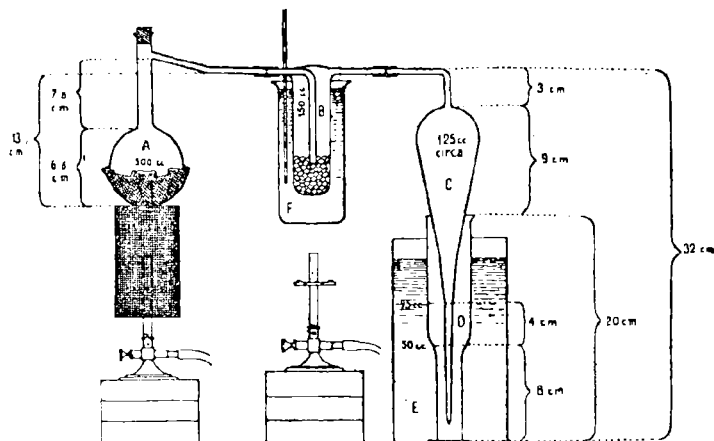
Détermination de l'arsenic dans le cuivre. — M. E. AZZARELLO (*Gazz. chim. italiana*, 1909, p. 450). — Le cuivre contenant 0,15 à 0,55 p. 100 d'arsenic, grâce à sa plus grande dureté, sans altération sensible de ses autres qualités physiques, est actuellement recherché pour la construction des foyers et des tubes de locomotives et de canots à vapeur.

L'auteur, dans le but d'opérer rapidement et sûrement, a modifié l'appareil ainsi que la méthode Hollard-Bertiaux.

L'appareil employé est représenté par la figure ci-contre.

On introduit dans l'éprouvette D 50 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau ; puis, l'appareil étant définitivement monté, on chauffe au bain d'huile F le tube B, et, lorsqu'on a atteint la température de 170-175°, on introduit dans le ballon A 5 gr. de métal en tournures, une spirale en fil de platine, puis, au moyen d'un entonnoir à longue queue, 150 cc. d'une solution à 33 p 100 de sulfate ferrique dans HCl concentré (D=1,19) ; on ferme aussitôt le ballon avec un bouchon de caoutchouc ; on chauffe doucement jusqu'à commencement d'ébullition, et l'on augmente graduellement la température jusqu'à la fin de la dis-

tillation ; le ballon, ainsi que le bec, sont entourés de toile métallique ; sous l'action du sulfate ferrique et d'HCl, le métal se dissout, et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux, lequel est condensé dans le cylindre D (refroidi pendant l'opération par de l'eau et de la glace), tandis que l'antimoine, éventuellement présent, reste soit dans le ballon A, soit dans le tube B, qui contient des perles de verre.



Lorsqu'on a recueilli dans le collecteur D 45 cc. de liquide (après 55 minutes environ de distillation), l'opération est terminée ; on détache le tube C du tube B, et on le laisse avec le cylindre dans le récipient E pour le refroidir complètement ; on verse alors le liquide distillé dans un becher de 500 cc., en y réunissant les eaux de lavage du cylindre et du tube C ; on refroidit avec l'eau glacée ; on rend légèrement alcalin par AzH_3 [en moyenne 80 cc. d'eau ammoniacale ($D=0,910$)] ; on ajoute quelques gouttes d'HCl, jusqu'à réaction faiblement acide, et enfin on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude pulvérisé et 5 cc. d'empois d'amidon à 1 p. 100 ; le volume total du liquide est d'environ 300 cc. ; on titre l'arsenic avec une solution d'iode à 3,3858 p. 1000 (1 cc. = 0gr.001 d'arsenic), en tenant compte du nombre de dixièmes de cc. d'iode nécessaires pour obtenir la coloration bleue persistante.

Dans ces conditions, on peut exécuter en une seule journée environ six dosages. Avec cet appareil, toute absorption ou projection dangereuse sont évitées.

P. T.

Etude des méthodes gravimétriques pour le dosage du nickel dans l'acier au nickel. — M. E. L. RHEAD (*The Analyst*, 1900, p. 97). — L'auteur a examiné les

méthodes de dosage du nickel par pesée et a constaté les faits suivants :

1° La précipitation à l'état de Ni(OH)_2 est empêchée par la présence de beaucoup de substances organiques, telles que l'acide tartrique ou d'autres acides organiques, par celle du cyanure de potassium et des sels ammoniacaux ; de plus, la précipitation n'est complète que si l'on prolonge l'ébullition, surtout si l'on opère en présence du sulfate de soude. Le précipité peut retenir des sels ou des alcalis fixes dont la proportion augmente avec la durée de l'ébullition.

2° La précipitation du nickel par le brome et la soude caustique est modifiée par la présence des sels ammoniacaux ; en saturant d'abord par le brome, puis ajoutant la soude caustique, on obtient de meilleurs résultats.

3° La précipitation du nickel à l'état de sulfure et la transformation de celui-ci en sulfate et en oxyde est avantageuse pour séparer le nickel des autres métaux lourds dans les solutions contenant de grandes quantités de sels alcalins fixes ou des substances organiques. L'auteur a fait des essais ayant pour but d'obtenir un précipité de sulfure aussi peu oxydable que possible, et il a trouvé dans l'hyposulfite de soude un excellent réactif ; la proportion de ce sel doit être de 20 à 30 fois le poids du nickel ; il faut prolonger l'ébullition pour être assuré d'avoir une précipitation complète. Le précipité est lourd, non oxydable et inattaqué par les acides dilués ; on peut le filtrer et le laver facilement. Lorsqu'il y a du fer avec le nickel, une partie du fer est entraînée avec le sulfure.

4° La précipitation par le ferricyanure de potassium a été étudiée dans le but de trouver une méthode pratique pour la séparation du nickel d'avec le fer ; mais ce procédé n'a pas réussi.

5° La précipitation à l'état de nitrite triple de potassium, de calcium et de nickel a été étudiée pour séparer le nickel, mais l'auteur a reconnu qu'elle était imparfaite.

6° La précipitation par la diméthylglyoxime donne des résultats excellents. Le précipité écarlate obtenu avec ce réactif est abondant, facile à filtrer et à laver. Cette méthode est bonne pour séparer le cobalt.

7° Dépôt électrolytique d'après les méthodes de Frésenius et Bergman, Duem, Schuman, Tatlock, etc.

L'auteur a constaté que l'acide chromique empêche complètement la précipitation du nickel par l'électrolyse et que la précipitation en solution ammoniacale d'après la méthode de Frésenius et Bergman est très exacte et beaucoup plus simple comme manipulation que les autres méthodes

SÉPARATION DU FER. — Les méthodes qui sont à recommander sont : la méthode à l'acétate de soude, la précipitation par l'ammoniaque en présence du cyanure de potassium, la séparation

avec l'hydrate de sodium et le cyanure de potassium, la séparation du fer à l'état de chlorure par l'éther.

Méthode à l'acétate de soude. — La déféctuosité de cette méthode consiste dans la difficulté de neutraliser la solution des deux sels, car, en solution diluée et chaude, le chlorure ferrique se dissocie et donne au papier de tournesol une réaction acide, même longtemps après que l'acide libre a été saturé. Après de nombreux essais, l'auteur a adopté le mode opératoire suivant :

2 gr. d'acier au nickel sont dissous dans HCl, et le fer est peroxydé par addition d' AzO^2H . La solution, diluée à 500 cc., est chauffée presque jusqu'à l'ébullition et neutralisée par le carbonate d'ammoniaque sec jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique devienne peu abondant ; on termine la neutralisation par l'ammoniaque diluée (1 : 30), qu'on ajoute par petites quantités à la fois en agitant fortement et abandonnant pendant quelques instants pour que le précipité formé se dissolve ; il ne faut pas qu'il y ait de précipité permanent, mais seulement un très léger trouble. On ajoute alors au mélange 5 cc. d'acide acétique, puis de l'acétate de soude. Pour la séparation du nickel dans une solution chaude, l'acétate alcalin doit être ajouté à l'état de solution et mélangé aussi rapidement que possible pour que le précipité ferrique n'entraîne point de nickel. 5 à 10 gr. d'acétate de soude sont généralement suffisants. La solution est chauffée à l'ébullition pendant une minute, diluée à 1 litre et refroidie ; on laisse le précipité se déposer ; on décante 500 cc. du liquide surnageant, qu'on porte de nouveau à l'ébullition, afin de précipiter quelques traces de fer qui peuvent rester, et l'on filtre. Beaucoup d'essais faits avec cette méthode ont montré que tout le nickel reste dans le filtratum.

Méthode à l'ammoniaque. — Cette méthode, basée sur la solubilité de l'hydrate d'oxyde de nickel dans l'ammoniaque, a été soigneusement examinée.

Des solutions contenant du fer et du nickel en proportions variées ont été précipitées par l'ammoniaque dans diverses conditions ; dans un cas, l'ammoniaque était ajoutée directement à la solution ; dans un autre cas, la solution était versée dans l'ammoniaque ; la proportion de fer était d'environ 2 gr. pour 0gr.04 à 0gr.8 de nickel. Le déficit en nickel a varié de 2 à 6 p. 100.

Les proportions d'ammoniaque employées étaient toujours en excès par rapport à celles exigées pour neutraliser la solution et précipiter le fer. Les meilleurs résultats ont été obtenus en versant la solution dans l'ammoniaque et en agitant continuellement. Dans aucun cas, il n'y a eu séparation complète. La présence de sels variés exerce une influence sur la proportion de nickel retenu par le précipité. Les chlorures donnent les meilleurs résultats ; les sulfates donnent, au contraire, les plus mauvais. La

précipitation à chaud est préférable à celle faite à froid ; les solutions diluées donnent de meilleurs résultats que les solutions concentrées.

Dans un essai, 0gr.20 de nickel ont été retrouvés après quatre précipitations et redissolutions successives.

En résumé, l'auteur conclut que la séparation du fer d'avec le nickel par l'ammoniaque n'est pas satisfaisante et qu'elle est irrégulière.

Séparation du fer par l'ammoniaque en présence du cyanure de potassium. — Les expériences de l'auteur confirment les résultats obtenus par Brearley et Ibbotson, à savoir que le nickel est complètement séparé ; mais il était important de déterminer la proportion de cyanure avec laquelle il faut opérer.

Les essais ont porté sur des solutions contenant 0gr.02, 0gr.03, 0gr.04 et 0gr.05 de nickel avec 2 gr. de fer et une demi-fois, une fois, trois fois et cinq fois un poids calculé de cyanure ; il a été retrouvé 99,4, 99,6 et 99,9 p. 100 respectivement de nickel.

D'autre part, l'auteur a reconnu qu'avec de grandes quantités de cyanure de potassium, le fer n'est pas complètement éliminé de la solution, et que, dans ce cas, le dosage gravimétrique du nickel dans la liqueur filtrée par les agents oxydants est impossible, ainsi que son dosage électrolytique.

Séparation du fer par la soude caustique et le cyanure de potassium. — En substituant dans l'essai précédent la soude caustique à l'ammoniaque, on obtient une précipitation complète du fer, et le filtratum est dans de bonnes conditions pour le dosage gravimétrique du nickel.

Dans une série d'essais faits avec des quantités de cyanure variant de deux à six fois celles qui sont nécessaires, les solutions étaient pratiquement exemptes de fer, et la précipitation du nickel par le brome et l'hypobromite de soude était possible.

Les résultats qu'on obtient dans ce cas ont une tendance à être un peu élevés.

La méthode que l'auteur a adoptée consiste à dissoudre 4 gr. d'acier au nickel dans le mélange nitro-chlorhydrique et à évaporer à siccité pour éliminer l'acide en excès ; on redissout dans l'eau, puis on ajoute à la solution une partie du cyanure de potassium qui est nécessaire, et le mélange est versé en agitant constamment dans un excès de soude caustique additionnée de l'autre partie du cyanure. Après chauffage, la solution est refroidie et amenée à un litre ; on filtre et l'on recueille 500 cc. Le nickel restant en solution est précipité par le brome et la soude. Il suffit d'un léger excès d'alcali pour que la précipitation du fer soit complète, mais il faut avoir soin d'agiter vigoureusement au moment du mélange des deux solutions.

Séparation du fer suivie par la précipitation électrolytique. — La séparation du fer est effectuée comme il vient d'être dit, et le

liquide filtré est évaporé en présence de SO_4H^2 . Le résidu, redissous dans l'eau froide, est rendu légèrement alcalin avec l'ammoniaque et amené au volume de 50 cc. environ. On électrolyse celui-ci (4 à 6 volts et 0,3 à 0,5 ampère). Le dépôt de nickel est obtenu complètement au bout d'une nuit. Aucune addition de pyrophosphate ou d'autres sels n'est nécessaire.

On retrouve 99,95 p. 100 du nickel employé, mais l'évaporation rend le procédé très long.

Elimination du fer par l'éther et précipitation du reste de celui-ci par la soude caustique et le cyanure de potassium. — 5 gr. du métal sont dissous dans HCl et peroxydés par AzO^3H ajouté goutte à goutte; la solution obtenue est concentrée à 30 cc. environ et versée dans un entonnoir à séparation; le récipient est lavé avec HCl ($D = 1,25$) en n'employant que 20 cc. au maximum de cet acide, de façon que le volume total du liquide de l'entonnoir n'excède pas 50 cc.; on ajoute 100 cc. d'éther, puis on agite vigoureusement; la plus grande partie du chlorure ferrique se dissout dans l'éther; on recommence une deuxième fois l'opération, si cela paraît nécessaire. On a reconnu que, si HCl est trop concentré, la solution étherée ne se sépare pas; dans ce cas, on ajoute un peu d'eau au mélange.

On sépare la couche d'éther, et la solution, qui ne contient plus que le nickel avec un peu de fer, est traitée par le cyanure de potassium et la soude.

Les résultats obtenus montrent qu'on peut retrouver 99,74 p. 100 du nickel.

Dosage du nickel par précipitation avec la diméthylglyoxime. — Cette méthode donne d'excellents résultats. On emploie une solution à 1 p. 100 de ce composé dans l'alcool. La solution contenant le nickel est rendue alcaline avec l'ammoniaque; on ajoute une proportion de réactif égale à 7 fois le poids du nickel; le précipité obtenu est recueilli sur un filtre taré, lavé avec de l'eau, séché à 100°, puis pesé rapidement.

En résumé, on voit que le dosage du nickel par les méthodes gravimétriques est possible en tenant compte des observations faites par l'auteur. Au point de vue de la rapidité, la méthode à la diméthylglyoxime est la plus rapide de toutes celles qui ont été examinées. La méthode au cyanure et à la soude caustique, suivie de l'électrolyse, donne de bons résultats, mais elle exige un temps trop long.

H. C.

Valeur des essais de corrosion au point de vue de l'analyse chimique. — M. POMMERENKE (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, décembre 1909). — Les essais de corrosion trouvent leur origine dans les procédés mis en œuvre par les armuriers de l'antiquité pour damasquiner certaines parties de leurs œuvres.

En tant que méthode d'épreuve des matériaux, son emploi remonte à 1872. Bien qu'elle soit, sous ce rapport, mise au point depuis longtemps, elle est peu usitée par les métallurgistes. Elle s'applique à peu près exclusivement aux fers et aciers au carbone, spécialement aux aciers doux ou demi-durs non trempés. Elle consiste à préparer une section dans l'échantillon à essayer, à la polir convenablement, à immerger la surface polie, après dégraissage absolu, dans un liquide corrodant. On peut avoir recours aux acides minéraux à différentes concentrations, ou mieux à certaines solutions salines ; celle de chlorure cuprico-ammonique paraît spécialement recommandable. Sous l'influence de cet agent chimique, les zones de l'acier les plus riches en carbone se colorent, plus que les autres, en noir brillant ; les parties où le phosphore domine apparaissent colorées en brun mat. Il suit de là un moyen aisé et rapide de distinguer, le cas échéant, dans une barre ou une pièce forgée, laminée ou coulée, les endroits où se seraient accumulées les impuretés de l'acier (soufre, carbone, phosphore). Comme ces impuretés se concentrent parfois d'une façon très marquée en certains lieux bien nettement délimités, on comprend que la manière de prélever la prise d'essai pour l'analyse chimique acquiert une importance capitale.

Dans un même échantillon, les teneurs en éléments autres que le fer peuvent varier du simple au quadruple par la seule cause de l'échantillonnage, selon que celui-ci aura été pratiqué à la fraise ou au foret, suivant une direction ou suivant une autre, ou encore à des profondeurs différentes du morceau d'acier.

Rationnellement, l'échantillonnage d'un fer ou d'un acier devrait toujours être précédé d'un essai macroscopique. C'est un moyen certain de mettre des analystes différents à l'abri de discordances entièrement étrangères aux dosages proprement dits.

En dehors de cette importante signification du procédé, l'essayeur des matériaux pourra encore recueillir des renseignements précieux sur le mode de forgeage de la pièce, sur sa résistance au choc, sur ses variations de dureté d'un endroit à l'autre, sur son hétérogénéité.

Sur un Inconvénient de l'emploi de l'acide sulfurique comme agent de dessiccation. — M. DULIÈRE (*Annales de pharmacie de Louvain*, janvier 1910, p. 4.). — L'auteur, qui avait placé dans sa balance un matras contenant SO^2H^2 pour absorber l'humidité, a trouvé, après plusieurs jours de froid, ce matras cassé et, au milieu de ses débris, de magnifiques cristaux d'où s'écoulait un liquide sirupeux ; il a constaté que les cristaux avaient comme composition celle de l'hydrate

cristallin $\text{SO}^2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, mentionné dans le *Dictionnaire de Wurtz* sous le nom d'acide sulfurique glacial.

Cet hydrate se congèle sous l'action du froid, et, en même temps, il augmente notablement de volume.

Dosage des carbonates par le bichromate de potassium en présence de nitrites, sulfures et sulfites. — M. E. R. MARLE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 79).

— Les carbonates sont décomposés par une solution concentrée de bichromate de potassium avec dégagement d'acide carbonique, tandis que les nitrites, sulfures et sulfites ne donnent pas de gaz dans les mêmes conditions (voir Moissan, *Chimie minérale*, t. IV, p. 644). L'auteur a basé sa méthode sur ces faits. Dans une fiole munie d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant à reflux, on chauffe à l'ébullition la substance à examiner (env. 1 gr.) avec une solution de bichromate de potassium à 5 p 100. La décomposition a lieu aussi bien sur les carbonates solubles que sur ceux qui ne le sont pas, à condition de les réduire en poudre suffisamment fine.

L'acide carbonique est chassé par l'air et absorbé. Pendant cette opération, les nitrites forment de l'acide nitreux, qui se condense toujours dans le réfrigérant à reflux.

En présence de sulfures et de sulfites, il se forme un carbonate basique, qu'on décompose à la fin de l'opération par une addition de SO^2H^2 dilué. E. S.

Eau de chaux. — MM. MOODY et LEYSON (*Druggist Circular*, 1909, p. 448). — 1° L'eau n'est saturée qu'après un très long contact avec un excès de chaux.

2° La solution saturée reste sursaturée lorsqu'on élève la température, et l'excès de chaux ne se sépare que très lentement.

3° La filtration affaiblit l'eau de chaux.

4° Les chlorures sont difficiles à éliminer ; on n'y arrive que par une calcination énergique.

5° La chaux obtenue par calcination du carbonate précipité est plus alcaline que celle provenant de la calcite pure.

A la température de 2°, il faut 768gr.5 d'eau pour dissoudre 1 gr. de chaux, tandis qu'à 80°, il en faut presque le double, soit 1368gr.1. A. D.

Conservation des solutions de molybdate d'ammonium. — M. W. HEIKE (*Stahl und Eisen*, 1909, p. 1446). — On sait que la liqueur molybdique qui sert aux précipitations de l'acide phosphorique se trouble facilement et peut déposer au bout d'un certain temps des quantités importantes d'acide molybdique. Pour y remédier, l'auteur recommande de conserver la

liqueur dans un flacon en verre vert (coloré par l'oxyde de fer). La séparation de l'acide molybdique est causée par la chaleur; l'acide complexe molybdique-nitrique éprouve une modification qui amène l'acide molybdique sous une forme où il se sépare du complexe.

Le verre contenant de l'oxyde de fer absorbe les rayons calorifiques et évite ainsi la séparation de l'acide molybdique.

E. S.

Volatilisation du camphre. — M. LE WALL (*American Druggist*, 1909, p. 107). — L'auteur a constaté que le camphre en morceaux, placé à l'air libre dans une armoire, perd 1,56 p. 100 en 24 heures, 8,74 p. 100 en 4 jours, 23,46 p. 100 en 14 jours, 43,34 p. 100 en 28 jours, 61,95 p. 100 en 45 jours.

La poudre de camphre se volatilise en plus grande proportion: 8,8 p. 100 en 24 heures, 33,3 p. 100 en 4 jours, 88,7 p. 100 en 14 jours; au bout de 20 jours, il a disparu entièrement.

Un liniment contenant 20 p. 100 de camphre a été placé dans une fiole débouchée à la température de 40 degrés; il n'a perdu que 0,79 p. 100 au bout d'un mois. A la température ordinaire, la perte n'a été, au bout du même temps, que de 0,25 p. 100.

Dans l'alcool camphré, renfermé dans un flacon débouché, il y a eu concentration du médicament, parce que l'alcool s'est volatilisé dans une plus grande proportion que le camphre.

Dosage de la théobromine dans le salicylate de soude et de théobromine. — E. ANNELER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1910, n° 20). — Pour opérer ce dosage, on dissout 1 gr. de salicylate de soude et de théobromine dans 10 cc. d'eau; on introduit cette solution dans une boule à décantation; on ajoute 3 cc. d'HCl à 10 p. 100; on agite et l'on verse dans le mélange une goutte d'une solution de phénolphtaléine, puis de l'eau de baryte en quantité suffisante pour produire une coloration rouge persistante; on ajoute 20 cc. d'une solution chloroformique de phénol à 20 p. 100, et l'on abandonne le tout pendant une heure en ayant soin d'agiter assez souvent; on filtre sur un petit filtre humecté de chloroforme, et l'on reçoit le filtratum dans une capsule en verre tarée; la couche aqueuse est de nouveau agitée, à trois reprises successives, avec 10 cc. de la solution phénolchloroformique; on filtre chaque fois sur le même filtre immédiatement après la séparation des couches; on évapore enfin au bain marie le chloroforme et le phénol, et l'on pèse le résidu, qui est formé de théobromine pure. Le résultat obtenu est exact à 0,1 près.

A. B.

Titrage de l'acide acétique. — M. P. A. W. SELF (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 729). — M. E. W. Pollard a

signalé la cause d'erreur due à la volatilisation de l'acide acétique pendant la détermination du titre. Pour remédier à cet inconvénient, il suffit de peser une prise d'essai dans une ampoule scellée et tarée, d'introduire l'ampoule dans un excès de liqueur alcaline et, après avoir brisé l'ampoule, de titrer l'excès d'alcali.

A. D.

Préparation du réactif de Nessler. — M. A. SCHNEIDER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1909, p. 546). — On trouve dans les ouvrages classiques, pour la préparation du réactif de Nessler, des formules qui donnent un produit défectueux au point de vue de l'efficacité. Voici le mode opératoire que recommande l'auteur : on prend 2 gr. d'iode de potassium, qu'on dissout dans 5 cc. d'eau distillée ; on ajoute par petites portions l'iode mercurique jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre (environ 3 gr.20) ; on ajoute 46 gr. d'eau et 13gr.4 de potasse fondue ; après un repos suffisant, on filtre sur l'amiante, et l'on conserve à l'abri de la lumière.

Acide trichloracétylsalicylique (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 78). — On prépare l'acide trichloracétylsalicylique en faisant agir l'acide trichloracétique sur l'acide salicylique ou les salicylates en présence du chlorure de phosphore ou de l'anhydride phosphorique. Dans ce cas, on peut faire intervenir la présence de bases tertiaires, la diméthylaniline, par exemple, qui favorisent la réaction.

L'acide trichloracétylsalicylique présente sur l'acide acétylsalicylique (aspirine) l'avantage de ne pas avoir de saveur acide.

Ammoniaque et pyridine. — M. KUNZ KRAUSE (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 429). — L'addition d'acide citrique ou tartrique pulvérisé à l'ammoniaque jusqu'à saturation permet de déceler la présence de petites quantités de pyridine. L'odeur de ce produit est perceptible même à l'état de traces. L'ammoniaque pure doit donner une solution absolument inodore.

A. D.

Recherche du suif dans la cire d'abeilles. — M. A. OSTROGOVICH (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, 701). — Dans un creuset de porcelaine, on fait fondre de 6 à 7 gr. de chlorure de zinc, et l'on ajoute 1 gr. de la cire à examiner ; le creuset est fermé par un couvercle sous lequel on met 2 à 3 gouttes d'une solution de 0 gr.3 de phloroglucine dans 100 cc. de SO_2H^2 concentré ; on chauffe pendant 35 à 40 secondes ; en cas de présence de suif, l'acroléine formée colore le réactif en violet-rougeâtre. Cette coloration s'accroît par addition de quelques gouttes d'alcool. La cire pure donne seulement une faible coloration

brune. L'acroléine en très petite quantité donne une coloration jaune.

A. D.

Sels d'alcaloïdes. — M. E. RUNNE (*Pharmaceutical Journal*, 1909, II, p. 507). — On peut déterminer l'eau d'hydratation d'un sel d'alcaloïde en titrant l'acide combiné. On emploie à cet effet la solution alcaline décimormale et comme indicateur la phénolphtaléine ou mieux le bleu Poirrier en solution à 1/500.

A. D.

Coloration des spermatozoïdes dans les taches. — M. BAECCHI (*Gazzetta di ospedali*, 1909, 6 juillet). — L'auteur propose trois procédés de recherche des spermatozoïdes dans les tissus :

A. On prend un filament du tissu, qu'on colore en le trempant pendant 25 à 30 secondes dans une solution aqueuse concentrée de fuchsine acide ; on décolore le filament par immersion dans l'alcool chlorhydrique (1 cc. d'HCl pour 100 cc. d'alcool à 70°) pendant 10 à 30 secondes, jusqu'à ce que le filament ait pris une couleur rose pâle ; on lave ensuite pendant 15 à 20 secondes dans l'alcool absolu ; on dilacère le filament, et on l'observe au microscope dans une goutte de xylol. Avec un grossissement de 100 diamètres, on voit les fibres du tissu décolorées ; quelques-unes sont teintes en rose, et l'on voit sur ces fibres ou sur leurs bords les têtes des spermatozoïdes sous forme de points rouges.

B. On peut substituer le bleu de méthyle à la fuchsine ; on colore le filament en le trempant pendant 10 à 20 secondes dans une solution aqueuse concentrée de cette matière colorante ; on décolore à l'aide de l'alcool à 70° jusqu'à ce que le filament devienne vert-bleuâtre clair ; on passe le filament dans l'alcool chlorhydrique pendant une ou deux secondes ; on déshydrate dans l'alcool absolu, et l'on dissocie le filament.

C. On peut procéder à une double coloration de la manière suivante : on colore avec la fuchsine acide, et l'on décolore dans l'alcool chlorhydrique comme en A ; on lave dans l'alcool à 70° ; on colore avec le bleu de méthyle, et l'on décolore comme en B ; enfin on dissocie. On voit les têtes colorées en rouge et les queues en bleu.

La nature du tissu est indifférente pour le succès du procédé.

Dosage de l'acidité des terres par la méthode Albert. — MM. H. SÜCHTING et TH. ARND (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 103). — Les auteurs ont étudié le procédé d'Albert comparativement avec le leur (1). Ils ont constaté que le pre-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1909, p. 276 et 313.

mier est susceptible de donner des variations selon la durée et l'allure de la distillation. Ces variations sont dues à la dissociation du sel ammoniacal qui reste en excès dans le résidu de la distillation. Il y a là un phénomène curieux ; lorsqu'on fait un essai à blanc de la méthode en distillant simplement un excès de sel ammoniac avec de la lessive de baryte, les résultats n'indiquent aucune dissociation tant que la distillation n'est pas trop prolongée ; par contre, la distillation simple de la solution de sel ammoniac, sans baryte, indique une dissociation. D'après les divers essais des auteurs, cette différence serait due à ce que l'ammoniaque libérée et non encore déplacée s'oppose au phénomène de dissociation du sel restant.

D'autre part, les silicates acides ne fixent pas l'ammoniaque, et leur activité est encore plus faible que celle de CO_2 .

Dans le même numéro de la *Zeits. für angew. Chemie*, M. Albert reconnaît l'exactitude des observations de MM. Süchting et Arnd, mais il indique qu'on peut obtenir, par son procédé, des résultats suffisamment constants, à condition d'employer seulement un très léger excès de sel ammoniac ; on fait, pour cela, un titrage préalable direct approximatif de la terre mise en suspension dans l'eau avec la baryte en présence de la phénolphtaléine.

E. S.

Recherche microchimique du mercure dans l'urine. — M. LOMBARDO (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1909, p. 686). — L'auteur prend 5 cc. d'urine, à laquelle il ajoute une goutte de blanc d'œuf, et, après agitation, 2 à 3 cc. d'une solution récente de chlorure de zinc à 12 p. 100, rendue acide par un excès d' HCl ; il centrifuge l'urine, qui est devenue opalescente ; il examine le dépôt au microscope sous un grossissement de 600 diamètres ; si l'urine contient du mercure, on aperçoit de petits globules de ce métal.

Réactions de l'atoxyl. — M. G. FIORI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1910, p. 98). — Dans une solution d'atoxyl, le chlorure de calcium donne une coloration rouge-orangé ; un excès de réactif donne un précipité jaune-serin. Aucune coloration ne se produit avec le méthylarsinate et le cacodylate de soude.

Le bichlorure de mercure précipite les solutions d'atoxyl en blanc, et le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, ainsi que dans l'ammoniaque.

Le méthylarsinate de soude donne avec ce réactif un précipité rouge-brique.

Pour obtenir la réaction de l'aniline, il faut dissoudre l'atoxyl dans l'acide chlorhydrique bouillant, diluer avec de l'eau, laisser refroidir et ajouter quelques gouttes de chlorure de chaux, qui donne la coloration rouge-violet caractéristique. A. D.

Poudre de pyrèthre. — M. FIGITANI (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 586). — L'auteur a extrait de la poudre de pyrèthre ou poudre insecticide le pyrèthrone, corps neutre, sirupeux, non azoté, de couleur jaune ambré, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. C'est un éther qui se décompose à l'air et qui, par saponification, donne du *pyrèthrol*, alcool de formule $C^{21}H^{32}O$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 199° , et plusieurs acides non encore définis.

Le pyrèthrone est le principe actif de la poudre de pyrèthre ; il est toxique pour les insectes ; il agit sur la grenouille en irritant le système nerveux central et les nerfs de la respiration ; la paralysie succède à cette irritation. Chez les animaux à sang chaud, il excite les centres médullaires ; il détermine des convulsions épileptiformes et une accélération de la respiration.

Réaction sensible de la saccharine. — M. F. A. GENTH (*American Journal of pharmacy*, 1909, p. 537). — Après avoir vérifié l'absence de l'acide salicylique, on recherche la saccharine en transformant l'extrait étheré en salicylate de sodium.

Pour cela, il suffit de dissoudre l'extrait étheré dans 1 cc. d'eau légèrement ammoniacale et d'évaporer à siccité ; au résidu on ajoute 2 gouttes d'eau et un fragment de soude caustique ; on sèche ; on fond le résidu, et, après refroidissement, on neutralise presque complètement avec un acide dilué ; au liquide obtenu on ajoute 2 gouttes d'alun de fer à 1 p. 100, et l'on termine la neutralisation avec précaution. La coloration violette qui se produit au moment où la neutralisation est complète indique la présence de la saccharine. Cette réaction permet de déceler la saccharine dans 50 cc. d'une solution à 4 milligr. par litre.

A. D.

Aloès de Sicile. — M. CONDO-VISSICHIO (*Druggist Circular*, 1909, p. 446). — Ce produit provient de l'*Aloe vulgaris*, qui croît spontanément en Sicile. Il contient :

Aloïne	85.50	p. 100.
Résines amorphes	1.90	—
Émodine	0.08	—
Eau	8.02	—
Cendres.	4.50	—

L'aloïne (sicaloïne) peut être obtenue en cristaux prismatiques incolores, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, etc. Sa formule est $C^{15}H^{20}O^7$; elle cristallise avec 1.1/2 molécule d'eau ; elle contient un groupe oxyméthyle.

A. D.

Nouveau dissolvant du caoutchouc (*Pharmaceutische Zeit.*, 1909, p. 352). — Les dissolvants ordinaires du caoutchouc sont inflammables ou ont un poids spécifique élevé; de plus, ces dissolvants ne donnent pas de véritables solutions. D'après un brevet allemand, le bichlorure d'éthylène symétrique $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ serait un excellent dissolvant, préférable au chloroforme et à l'éther tétrachloré. Ce nouveau dissolvant se présente sous forme d'un liquide limpide, bouillant à 55° , plus volatil que beaucoup d'autres dissolvants, non inflammable, ayant un faible poids spécifique, n'émettant pas de vapeurs explosives et donnant des solutions homogènes de caoutchouc.

Essence de santal. — M. B. O. LEURNER (*Pharmaceutical Journal*, 1910, p. 639). — Le dosage du santalol est basé sur l'action de l'anhydride acétique en présence de l'acétate de sodium. L'acétate de santalol est ensuite décomposé par la potasse, et l'excès de potasse est titré par SO_3H^2 ; on calcule le pourcentage P au moyen de la formule

$$P = \frac{n \times 22,2}{q - (n \times 0,042)}$$

n = nombre de cc. d'alcali normal.

q = poids d'essence acétylée employée (1).

Pour faciliter le lavage de l'essence acétylée, il vaut mieux la mélanger à l'eau froide et chauffer ensuite au bain-marie pendant plusieurs heures, afin de décomposer l'excès d'anhydride acétique.

Il faut aussi doser la quantité d'éther; pour cela, on chauffe de 1 à 5° gr. d'essence pendant 1 à 2 heures au bain-marie dans un appareil à reflux avec un excès de potasse alcoolique demi-normale; on dose ensuite l'excès d'alcali, en employant la phénolphthaléine comme indicateur.

$$x = \frac{M \times N}{10 P}$$

x = quantité p. 100 d'éther.

M = poids moléculaire de l'éther.

N = cc. d'alcali employés.

P = poids de l'essence.

Si l'essence renferme des acides libres, il faut les titrer pour obtenir le chiffre d'acidité en milligr. de potasse par gr. d'essence.

(1) Le Codex indique :

$$P = \frac{n \times 22,2}{q - (a \times 0,042)}$$

Il y a une faute d'impression; il faut remplacer a par n (*Note du traducteur*).

Le tableau suivant comprend l'analyse de 10 échantillons d'essence.

	Santalol	Ether	Acidité	Rotation	Densité	Solubilité dans l'alcool à 70°
1	97,3	1,92	3,29	— 18°	0,972	4 parties
2	90,1	1,91	2,59	— 9°	0,956	7 —
3	97,0	1,60	1,64	— 19°	0,968	4 —
4	96,5	3,34	1,41	— 18°	0,965	4 —
5	98,0	1,53	1,07	— 13°	0,951	insoluble
6	93,7	1,45	4,28	— 17°	0,973	5 —
7	94,3	3,07	5,48	— 11°	0,972	insoluble
8	95	3,25	1,75	— 16°	0,971	5 —
9	99,6	2,74	4,28	— 19°	0,974	4 —
10	98	2,40	2,44	— 13°	0,973	insoluble

A. D.

Analyses de plusieurs échantillons d'ichtyocolle.

— M. KARL DIETERICH (*Pharmacrutische Centralhalle*, 1909, p. 297). — Voici le résultat de l'analyse de plusieurs échantillons d'ichtyocolle examinés par l'auteur ; A sont des produits d'origine russe (de Saliansky, Beluga, Samovy) ; B proviennent de Chine ; C d'Amérique ; D est un produit falsifié avec de la gélatine et provient de Saliansky.

	A		B		C		D
	13 à 20	p. 100	11 à 17	p. 100	13 à 18	p. 100	16 p. 100
Eau	13 à 20	p. 100	11 à 17	p. 100	13 à 18	p. 100	16 p. 100
Cendres	0,5 à 1,7	»	0,9 à 2,3	»	1 à 3,7	»	0,6
Carbonate de potasse (en p. 100 de cendres)	8 à 33	»	32 à 53	»	6 à 37	»	72
Partie soluble	65 à 81	»	68 à 86	»	59 à 75	»	82
— insoluble	1 à 19	»	2 à 15	»	9 à 75	»	1,5
Coefficient de gonflement	0 à 49	»	14 à 25	»	16 à 55	»	25
Matière grasse	0,1 à 1,2	»	0,1 à 1,2	»	0,1 à 0,8	»	0,3
Collagène	79 à 85	»	81 à 88	»	80 à 87	»	83
Glutine brute	66 à 82	»	69 à 74	»	66 à 75	»	82
Cendres de la glutine	0,4 à 0,7	»	0,67	»	0,4 à 0,7	»	0,4 à 0,7
Acidité	0,6	»	0,	»	0 à 2,75	»	3,8
Indice d'iode	19 à 45	»	39 à 46	»	30 à 47	»	37
Déviatiou polarimétrique	gauche		gauche		gauche		gauche
Recherche du soufre	positive		positive		positive		positive

Podophylle. — M. W.-L. SCOVILLE. — La résine du *Podophyllum peltatum*, originaire de l'Amérique, se distingue de celle du *P. emodi*, originaire de l'Inde, par la couleur de sa solution dans le benzol et le chloroforme.

La solution de résine du *P. peltatum* est brun-rougeâtre, tandis que celle du *P. emodi* est vert-olive avec une trace de brun.

Les deux résines sont solubles dans les alcools méthylique,

éthylque, butylique et amylique, dans les acétates d'éthyle, dans l'acétone et dans la pyridine.

Les divers dissolvants extraient des produits complexes à point de fusion très variable.

Inuline. — M. L. RUNDQVIT (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 571). — Teneur en inuline de certaines racines :

Armoise	9,66 p.100
Arnica.	5,55 —
Aunée	35,1 —
Bardane	46,25 —
Carline	17,87 —
Chicorée	18,5 —
Pissenlit	39,65 —
Pyrèthre d'Allemagne	26,19 —
— d'Italie	35,66 —
Tussilage	17,4 —

A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Une singulière expertise contradictoire en matière de mouillage de lait. — M. Roux, directeur du service de la répression des fraudes, signale, dans les *Annales des falsifications* de juin 1910, une curieuse expertise contradictoire en matière de mouillage du lait. Deux experts étaient chargés, à l'occasion de l'analyse administrative d'un échantillon de lait qui permettait de conclure à un mouillage à 10 p. 100 avec suspicion d'écémage, de procéder à l'analyse contradictoire d'un échantillon de ce même lait.

Voici quels furent les résultats de leur analyse, comparés à ceux du laboratoire administratif :

	Expert A	Expert B	Laboratoire administratif
Extrait à 100°. . .	110,3	110,1	110,1
Cendres	6,8	7,8	6,6
Beurre.	30,5	30,4	29,7
Lactose.	45,7	45,4	46,9
Caséine	27,2	26,5	26,8

Bien que les chiffres des experts fussent à peu près les mêmes que ceux du laboratoire administratif, ils conclurent de la manière suivante :

« La composition du lait examiné, comparée à celle des laits purs « mélangés, indiquerait un mouillage de 10 à 11 p. 100, mais le prélèvement datant du 19 juillet et l'ordonnance nous commettant étant

« du 14 septembre, il a pu se produire dans la composition du lait des « altérations dont il est difficile d'apprécier l'importance. »

C'est la première fois, à notre connaissance, fait remarquer M. Roux, qu'une pareille raison est invoquée par des experts. S'il est vrai que l'altération d'un lait bichromaté, deux mois après le prélèvement, ne permet pas de conclure, il faut abandonner toute idée de réprimer les falsifications du lait.

D'ailleurs, les experts dont il s'agit auraient dû, en conscience, savoir d'avance qu'ils ne concluraient pas, puisque les échantillons leur étaient soumis deux mois après le prélèvement, et refuser l'expertise, d'où économie pour le Trésor. Ce sont des scrupules après vacation, dit M. Roux assez judicieusement.

Aucun chimiste au courant des analyses de laits ne peut soutenir qu'un échantillon de lait, en flacon scellé, peut s'altérer au point de perdre 13gr. par litre de matières solides ; autant vaudrait dire que l'échantillon s'est mouillé de 10 p. 100 sous l'influence de l'humidité de l'atmosphère. Ainsi, les matières solides du lait disparaîtraient avec le temps, et la perte pourrait atteindre 10 p. 100 en deux mois. Si l'expertise dont il s'agit avait eu lieu au bout de dix mois, les experts n'auraient plus trouvé dans les flacons que de l'eau claire.

Décret du 20 juillet 1910 modifiant celui du 11 mars 1908 concernant la répression des fraudes dans le commerce des graisses et des huiles. —

Art. 1^{er}. — Les articles 3, 4 et 7 du décret du 11 mars 1908 (1), rendu pour l'application de la loi du 1^{er} août 1905 à la vente des graisses et huiles comestibles, sont modifiés de la façon suivante :

Art. 3. — Il est interdit de détenir ou de transporter en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre sous la dénomination d'*huile d'olive*, de *noix* ou de tout autre fruit ou graine, une huile ne provenant pas exclusivement des olives, des noix ou des fruits ou graines indiqués dans ladite dénomination.

Les huiles alimentaires mises en vente sans indication des fruits ou graines dont elles proviennent et les mélanges d'huiles destinés à l'alimentation ne peuvent être désignés que sous l'appellation *huile comestible* ou *huile de table*.

Ces appellations: *huile comestible* et *huile de table* ne peuvent être suivies d'autres indications que *blanche*, à *friture*, 1^{re}, 2^e, 3^e... *qualité*, 1^{er}, 2^e, 3^e... *choix*. L'emploi simultané de ces appellations et d'une marque commerciale n'est autorisé qu'à la condition qu'il ne résulte de l'usage de cette marque aucune confusion entre les produits désignés sous lesdites appellations et les huiles visées à l'alinéa suivant.

Les qualificatifs *vierge*, *fine*, *surfine*, *superfine*, *extra*, *supérieure*, sont exclusivement réservés aux huiles dont la dénomination fait connaître les fruits ou graines dont elles proviennent.

Art. 4. — Les dénominations usitées dans le commerce pour désigner les mélanges des graisses, et les appellations *huile comestible*, *huile de table*, lorsqu'elles désignent une huile mélangée, peuvent être

(1) Voir ce décret, *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 464,

accompagnées de l'indication d'un ou de plusieurs des éléments constituant le mélange, mais à la condition que la mention complémentaire fasse connaître exactement la proportion dans laquelle le ou les éléments dénommés entrent dans le mélange.

Les dénominations et mentions ci-dessus prévues doivent être imprimées en caractères identiques.

Art. 7. — Dans tous les établissements où s'exerce le commerce des graisses et des huiles destinées à l'alimentation, les produits mis en vente ou les récipients et emballages qui les contiennent doivent porter une inscription indiquant, en caractères apparents, la dénomination sous laquelle ces produits sont mis en vente. Cette inscription doit être rédigée sans abréviation et disposée de façon à ne pas dissimuler la dénomination du produit.

L'inscription portée sur les récipients ou emballages dans lesquels la marchandise est livrée doit indiquer, en caractères apparents, soit le poids net ou le volume, soit le poids brut et la tare d'usage.

L'obligation édictée par le paragraphe précédent ne s'applique qu'aux marchandises livrées directement au consommateur.

Art. 2. — Le présent décret ne sera exécutoire que dans un délai de six mois à dater de sa publication en ce qui concerne les modifications qu'il apporte aux articles 3 et 4 du décret du 11 mars 1908.

Paris, 20 juillet 1910.

Arrêté ministériel relatif à l'emploi des substances autorisées pour la coloration des sirops et des liqueurs. — Après avoir recueilli l'avis de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique (avis que nous avons signalé à nos lecteurs dans les numéros de ce Recueil de mai et août 1910), MM. les ministres de l'Intérieur et de l'Agriculture ont rendu, le 4 juillet 1910, un arrêté établissant la liste des matières colorantes autorisées pour la coloration des sirops et liqueurs. Voici le texte de cet arrêté :

Art. 1^{er}. — Est autorisé dans la fabrication des liqueurs et sirops l'emploi de la cochenille et des matières colorantes végétales, à l'exception de la gomme-gutte et de l'aconit napel.

Art. 2. — A titre exceptionnel, il est permis d'employer, pour la coloration des liqueurs, les couleurs ci-après désignées du goudron de houille, en raison de leur emploi restreint ou de la très minime quantité de substance nécessaire à produire la coloration, mais à la condition que lesdites couleurs soient commercialement pures ou mélangées à du sucre, de la dextrine, du sel ou du sulfate de soude et qu'elles ne renferment aucune substance toxique.

(Suit l'énumération des 21 matières colorantes dont nous avons donné la liste dans le numéro de mai de ce Recueil, p. 204, et qu'il serait superflu de reproduire).

Art. 3. — Sont rapportées les dispositions contraires contenues dans l'arrêté du 4 août 1908, concernant la coloration des liqueurs et sirops.

Arrêté agréant le laboratoire municipal de Saintes pour procéder aux analyses des denrées alimentaires. — Par arrêté de M. le Ministre de l'Agriculture du 31 juillet

1940, le laboratoire municipal de Saintes a été agréé pour l'analyse des denrées alimentaires et des produits agricoles prélevés par application de la loi sur la répression des fraudes du 1^{er} août 1905.

Le ressort de ce laboratoire comprend le département de la Charente-inférieure, moins l'arrondissement de La Rochelle.

Par suite de cette décision, la partie du département de la Charente-inférieure attribuée au laboratoire de Saintes est enlevée au ressort du laboratoire de la station agronomique de Bordeaux.

Conférence internationale pour l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires.

Une Conférence internationale, due à l'initiative de l'Italie, et à laquelle dix-sept États étaient représentés, s'est réunie à Paris, le 27 juin 1910, pour étudier les moyens propres à unifier les méthodes d'analyse des produits alimentaires en vue de la répression des fraudes.

La Conférence a tenu six séances, sous la présidence de M. le docteur Bordas, assisté de M. Buchanan (Angleterre), Paterno (Italie), Ferreira da Silva (Portugal) et Schaffer (Suisse), vice-présidents.

Le programme de la Conférence avait été établi par le gouvernement français.

Nous ferons connaître les résultats des délibérations de la Conférence lorsque ses décisions auront été ratifiées par les gouvernements représentés.

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 Michellet, Paris (6).

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

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

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

ON DEMANDE à acheter un autoclave chauffé à la vapeur ou au gaz, d'une capacité de 50 litres environ.

S'adresser à M. Rocques, 6, place Voltaire.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Contribution à la recherche toxicologique de la sabine,

PAR MM. EFISIO MAMELLI et DOMENICO CANASSINI.

Le *Juniperus sabina* possède, particulièrement dans les sommets des rameaux, des propriétés toxiques. A petite dose, il augmente la fréquence du pouls ; il agit comme diurétique et, dans certaines circonstances, il provoque une congestion des organes pelviens. A forte dose, il donne lieu à de graves troubles circulatoires ; il détermine une inflammation gastro-intestinale intense, avec irritation des organes génitaux-urinaires (hématurie, métrorrhagie, avortement) ; dans les cas graves, on observe des convulsions, de l'anesthésie générale, du coma, et la mort survient après quatre à cinq jours, plus rarement dans les premières 24 heures. Bien qu'elle ait à peu près disparu de la pratique thérapeutique, la sabine est encore assez fréquemment employée comme substance abortive en Italie. C'est un abortif énergique, sûr, mais dangereux. C'est pourquoi cette plante intéresse la chimie légale.

Les recherches la concernant sont restreintes, et les auteurs donnent peu de renseignements sur les méthodes à suivre en cas d'expertise.

Les recherches qui ont été faites ont eu pour but de reconnaître l'huile essentielle de sabine et ont porté généralement sur la plante entière ou pulvérisée ou sur l'huile essentielle, alors que ces substances n'avaient pas encore été altérées, soit par ébullition, soit par digestion, soit par putréfaction, etc.

En présence de l'emploi de décoction de sabine et des recettes très variées auxquelles a recours le public, le toxicologiste se trouve ainsi privé de moyens de recherche.

A l'occasion d'une expertise toxicologique, nous avons essayé d'établir un moyen de reconnaître les résidus de sabine dans les cas d'empoisonnement par une décoction de sabine, et plus spécialement d'identifier les taches de coloration rouge produites sur le linge par lesdites décoctions.

Dans ce but, nous avons procédé aux recherches suivantes :

1° *Examen microscopique*. — Lorsque les éléments de la sabine ont subi une longue macération ou l'action de la chaleur, l'examen microscopique permet encore de reconnaître les éléments anatomi-

ques suivants : cellules aréolées spéciales aux conifères, cellules épidermiques polygonales à parois ponctuées, poils, spores, fragments d'écorce, etc.; ces divers éléments n'ont rien de caractéristique s'ils sont pris isolément, mais leur ensemble acquiert une valeur certaine.

2^o Préparation et examen du liquide d'extraction et des taches qu'il produit. — Les rameaux et l'écorce de sabine cèdent à l'eau lentement à froid, plus rapidement à chaud, une substance colorante, d'abord jaune, puis rouge foncé.

La décoction est obtenue par ébullition avec l'eau sans ou avec emploi de réfrigérant ascendant pendant quatre à huit heures. L'infusion est un liquide dense à odeur aromatique spéciale, de coloration plus ou moins rouge, s'accroissant avec le temps et par l'ébullition.

Sur le lin et sur le coton, ces liquides donnent des taches rougeâtres, assez semblables aux taches de sang.

La décoction de couleur rouge-orangé devient jaune clair avec les acides et plus rouge avec les alcalis.

Taches de	Coloration de la tache	HCl concen.	HCl D=1,05	AzO ² H	Alun 10 0/0	FeSO ⁴	CuSO ⁴	Acétate de cuivre 10 0/0	HgAzO
Sabine (9 mois)	jaune rosé	crème	crème clair	jaune ocre	crème ocre	jaune ocre	ocre sale	ocre vert	—
Sabine (6 mois)	jaune rougeâtre	id.	crème foncé	id.	id.	id.	id.	gris verdâtre	—
Sabine (4 mois)	jaune rosé	id.	id.	id.	id.	id.	id.	gris sale	—
Eosine	rouge écarlate	blanc	blanc	blanc paille	rouge écarlate	blanc	—	bleu céleste	—
Alizarine . . .	rouge violet	paille	paille	id.	rose lilas	paille	—	bleu céleste rose verdâtre	rose sale
Rouge Congo.	rouge écarlate	bleu	bleu	bleu	rose foncé	bleu	rose lilas	rose lilas	gris violet
Safranine . . .	rouge carmin	bleu	lilas	bleu lilas	rouge carmin	lilas foncé	lilas bleu	lilas violet	rose lilas
Ponceau 3 R .	rouge brique	rose lilas	rose lilas	rouge lilas	rouge brique	rouge	rose	bleu céleste	—
Cochénille . .	gris lilas	rouge orangé	rose	rouge orangé	rouge violet	orangé	violet	gris acier	violet
Vin	rouge violet	rose lilas	rose carmin	jaune brun	violet foncé	lilas violet	lilas bleu	id.	lilas foncé
Betterave . . .	rose carmin	lilas	carmin	rose brun	rouge carmin	lilas	rose	rouge lilas	—

Le chlorure ferrique donne un précipité noir. Le nitrate d'argent, l'acétate basique de plomb et le nitrate mercurieux donnent un précipité rougeâtre.

On obtient un précipité brun avec le réactif de Nessler, brunâtre à froid et rouge à chaud avec la liqueur de Fehling et une coloration bleu foncé avec l'acide phosphomolybdique. En solution aqueuse, la coloration rouge de la sabine passe au jaune par HCl, et l'alcool amylique s'empare de cette coloration. Si l'on évapore au bain marie l'alcool amylique coloré, on a un résidu brun-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en jaune-brun, coloration qui devient rougeâtre par addition d'AzH³.

3° *Différences entre les taches de sabiné et les autres taches rouges.*

— Les taches de sabiné peuvent être confondues avec :

1° Les taches de sang ;

2° Les taches de substances végétales ou animales, rouges, telles que cochenille, vin, betterave ;

3° Les taches de substances colorantes artificielles rouges qui, dans le commerce, peuvent se trouver unies à des médicaments,

	Tannin	AzH ³	NaOH 10 0/0	SnCl ² + HCl 10 0/0	CaCl ² 10 0,0	CrO ³ H	SnCl ⁴ 10 0,0	Fe ² Cl ⁶ 10 0,0	Na ² S	Eau de chaux
rouge sabiné	—	—	—	jaune ocre	jaune ocre	jaune foncé	ocre clair	vert jaune	ocre lilas	—
id.	—	—	—	id.	id.	id.	id.	id.	id.	—
id.	—	—	—	id.	id.	id.	id.	id.	id.	—
—	—	—	—	crème	—	jaune clair	blanc	jaune d'or	—	—
—	—	lilas	—	id.	lilas	id.	crème	jaune vert	violet	—
lilas	—	—	—	bleu puis blanc	—	id.	bleu	vert herbe	—	—
lilas rouge	—	—	—	lilas puis blanc	—	id.	lilas foncé	vieux rose	—	—
—	—	—	ocre rose	rose lilas	—	id.	rose pâle	jaune or	crème sale	—
rouge noir	gris rosé	violet foncé	violet	orangé	—	id.	rose jaune	vert herbe	violet	violet
lilas rosé	lilas foncé	vert outremer	vert outremer	lil.roug. puis rouge violet	—	jaune foncé	lilas foncé	vert sale	vert	verdâtre
—	—	jaune	jaune paille	lilas foncé	rouge sang	id.	violet	brun clair	jaune ocre	rose sale

à des bonbons ou à des liqueurs, parmi lesquelles les principales sont : l'éosine, la safranine, le ponceau R, l'alizarine et le rouge Congo.

Des taches de sabbine provenant de solutions plus ou moins fraîches et concentrées, obtenues par macération, infusion et décoction, sur tissu de toile ou de coton ont été comparées avec des taches obtenues avec des solutions aqueuses de matières colorantes.

En ce qui concerne la comparaison avec les taches de sang, un certain nombre de réactions sont semblables (réaction avec l'eau oxygénée et la résine de gailac ; réaction avec SO^4H^2 concentré, avec le sulfate de cuivre, etc.). Mais les taches de sabbine ne donnent pas la réaction de Meyer (phénolphtaline en présence d'alcali et d'eau oxygénée). Avec HCl , SO^4H^2 à 10 p. 100, l'alun, les taches de sabbine prennent une coloration crème plus ou moins claire, tandis que les taches de sang deviennent jaunes ou jaune rougeâtre.

AzO^3H ($D = 1,40$), l'hydrate de soude, le chlorure stanneux rendent les taches de sabbine plus rouges et les font passer au jaune, tandis que les taches de sang passent au rouge foncé.

Le sulfate ferreux, le nitrate d'argent, le chlorure de calcium, le chlorure stannique, font virer la sabbine au jaune clair et n'altèrent pas le sang.

La réaction des cristaux d'hémine différencie aussi nettement les deux taches.

Le tableau précédent donne l'action de divers réactifs sur des taches de diverses matières colorantes pouvant être confondues avec les taches de sabbine.

Suppression du tube ordinaire pour les polarisations. — Emploi du tube continu et du tube à inversion pour toutes les observations polarimétriques,

Par M. H. PELLET.

Pour faire les observations polarimétriques, on s'est d'abord servi uniquement des tubes ordinaires se fermant de différentes manières : on connaît la fermeture à vis, adoptée surtout par les constructeurs étrangers, puis la fermeture à ressort, adoptée depuis longtemps par les constructeurs français, et enfin, il y a quelques années, on a utilisé une fermeture dite de Landolt, consistant en un chapeau métallique qui recouvre et maintient es obturateurs en verre. On a adopté soit les ressorts, soit la

disposition Landolt dans le but d'éviter l'action d'un serrage sur les obturateurs en verre ; car on a remarqué qu'en serrant ceux-ci trop vigoureusement, ils dévient dans une certaine mesure la lumière polarisée ; d'où des erreurs.

On sait, en outre, que, depuis près de 20 ans, nous avons signalé le tube continu, qui présente l'immense avantage de se remplir d'une façon automatique par siphonage et qui rend de très grands services, spécialement en sucrerie, là où il y a à exécuter aussi rapidement que possible un grand nombre d'observations. Le seul inconvénient de ce tube continu consiste en ce qu'il réclame un certain volume de liquide pour être rempli du liquide pur à observer, mais, en sucrerie, on a la facilité de préparer un volume toujours suffisant de liqueur. Dans les laboratoires ordinaires, ce tube est peu employé, et l'on y a conservé le tube à vis, ou à ressort, ou à chapeau.

Or ce système de tube a un grand inconvénient : d'abord on doit souvent déplacer les obturateurs pour les nettoyer, et l'on connaît les ennuis du remplissage du tube ; tantôt il fuit, tantôt le liquide n'est pas absolument pur, tantôt il se forme des bulles d'air, et l'on doit recommencer le remplissage ; puis lorsqu'on désire procéder à une autre opération, les obturateurs peuvent tomber et se briser au moment où l'on enlève le chapeau.

C'est pour éviter cet inconvénient que nous avons fait construire un tube muni de *griffes* qui maintiennent l'obturateur.

Il est bon de faire remarquer que les observations polarimétriques ne sont comparables que si la polarisation du liquide est faite dans les mêmes conditions que la vérification du zéro, par conséquent sans déplacement des galets et sans que le tube ait changé de position, de légères variations pouvant résulter de ce que le tube est placé dans un sens ou dans l'autre et de ce qu'il est déplacé de droite à gauche. A cet égard, le tube continu présente l'avantage de ne pas se déplacer durant l'ensemble des observations pratiquées, ce qui rend celles-ci comparables.

Il y a encore lieu de signaler l'influence que la température exerce sur la polarisation ; il est préférable de faire toujours l'observation à 20°, ce qui a été adopté depuis longtemps à l'étranger. On obtient ce résultat soit en plaçant le polarimètre dans un endroit où la température est maintenue constante à l'aide d'appareils spéciaux de chauffage ou de refroidissement, soit en refroidissant le liquide par de l'eau ou des mélanges réfrigérants ; à cet effet, on utilise des tubes munis d'une double enveloppe, dans laquelle on fait passer le liquide refroidisseur. Disons cependant que, dans quelques pays, on doit adopter 25° et même 30° au

lieu de 20° ; on doit alors vérifier le polarimètre dans ces conditions.

Pour le dosage du sucre cristallisable par inversion, on suit la méthode Clerget avec ou sans modification, mais, vu l'action considérable qu'exerce la chaleur sur la polarisation du liquide inverti, on doit employer également un tube à double enveloppe, construit de telle sorte qu'il ne puisse s'échauffer par le contact de la main.

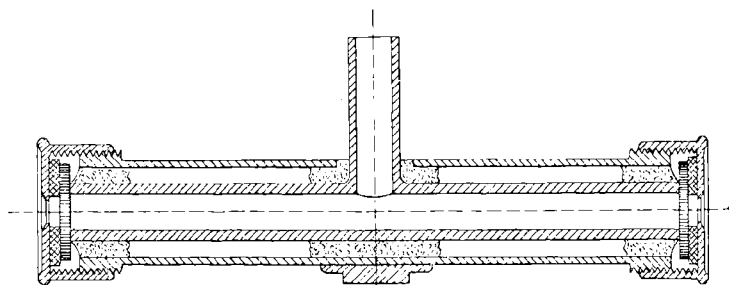
Pour s'assurer de la température, on a disposé une tubulure centrale, dans laquelle on place un thermomètre très sensible, dont les degrés sont divisés en dixièmes ou en cinquièmes.

Le tube a généralement une longueur de 220 millimètres, pour tenir compte des 10 p. 100 d'HCl ajoutés pour produire l'inversion.

Afin que les observations soient précises et comparables, elles doivent être faites à *la même température après inversion qu'avant inversion*.

Le tube que nous recommandons paraît être appelé à remplacer tous les autres tubes (sauf le tube continu, qui a des applications spéciales), dits tubes simples.

En effet, ce tube est facile à remplir par la tubulure ; de plus, il est très facile à rincer rapidement, et enfin les obturateurs, une fois posés, ne sont plus déplacés.



A. JOBIN à Paris.

La tubulure force l'expérimentateur à placer le tube toujours dans une même position verticale.

Il ne reste plus qu'à mettre le tube du même côté, ce qu'on réalise facilement à l'aide d'un signe gravé sur le bout du tube tourné du côté de la source lumineuse ou inversement.

En outre, on évite tous les inconvénients relatifs aux galets.

On a donc, pour les polarisations ordinaires, un tube parfait, qu'on remplit sans difficulté et sans qu'il se forme des bulles d'air.

Il est vrai qu'on a imaginé, pour remédier à l'inconvénient des bulles d'air, le tube à olive ou élargi aux extrémités.

Mais tout cela devient inutile avec le tube à *inversion employé pour toutes les polarisations ordinaires*.

Ce tube, étant en verre, peut recevoir tous les liquides, acides ou alcalins, et sans crainte des colorations plus ou moins verdâtres ou bleuâtres qu'on observe parfois avec les tubes métalliques.

Evidemment on doit avoir un tube de 200 millim. pour le service ordinaire, et l'on peut faire construire des tubes de 400 et de 500 millim. dans le même genre.

Nous avons adopté ce tube depuis quelques mois pour une série d'observations, et jamais les obturateurs n'ont été déplacés.

Ayant toujours la même source de lumière et le polarimètre étant placé lui-même toujours dans les mêmes conditions, tout reste parfaitement réglé, et l'on n'a pour ainsi dire pas besoin de toucher à l'échelle pour remettre le zéro.

Lorsqu'on dispose de très petites quantités de liquide à polariser, on peut introduire dans les tubes de 100 millim. un tube de plus petit diamètre, coupé à 98-99 millim., dans lequel on peut polariser une quantité de liquide ne dépassant pas 4 à 5 cc.

La figure ci-contre représente le tube à inversion que nous proposons en remplacement des tubes ordinaires pour toutes les observations polarimétriques (en dehors de celles qui peuvent être faites avec notre tube continu). On remarquera les nombreux avantages de cette substitution, qui rendent les opérations faciles, rapides, sans nuire à l'exactitude des observations.

Méthode exacte pour le dosage de la caféine dans les thés, les cafés verts et torréfiés,

PAR M. JAMES BURMANN.

Il existe actuellement de nombreux procédés de dosage de la caféine. La meilleure des méthodes connues, celle de Keller, est loin de donner des résultats exacts.

Ce manque de précision tient d'abord à l'extraction insuffisante de l'alcaloïde contenu dans la drogue, et surtout à l'extrême difficulté d'éliminer les impuretés qui accompagnent la caféine (chlorophylle, graisses, cires, dans le café vert et le thé, huiles essentielles et matières ulmiques colorantes dans les cafés torréfiés).

Les procédés d'extraction sont des plus variés. Beaucoup d'auteurs emploient l'eau comme solvant; d'autres ont recours

au benzène, à l'acétate d'éthyle, au chloroforme et même aux solutions de salicylate et benzoate de sodium, après un traitement alcalin soit par l'oxyde de magnésium ou de calcium, soit par l'ammoniaque destiné à libérer la caféine, qui se trouve en majeure partie combinée aux acides tannique et cafétannique.

Si la méthode de Keller se prête relativement assez bien au dosage de cet alcaloïde dans le thé (pour lequel elle a été instituée), elle est, par contre, inutilisable lorsqu'il s'agit de cafés torréfiés. Appelé à analyser différents échantillons de cafés, il m'a été impossible de recourir aux diverses méthodes connues, et j'ai été obligé d'en étudier une nouvelle, permettant d'obtenir des résultats exacts. Il s'agissait d'arriver à une extraction quantitative suivie de purifications permettant de peser la caféine pure. (Celle qu'on obtient avec les anciens procédés peut contenir jusqu'à 50 p.100 d'impuretés, et plusieurs analyses officielles sont entachées d'une pareille erreur).

Les extractions au Soxhlet en présence de la chaux ou de la magnésie calcinée sont loin d'être parfaites, ce dont je me suis rendu compte après plusieurs essais ; il est préférable d'employer l'ammoniaque à 10 p.100 et, comme liquide extracteur, le chloroforme, qui est un des meilleurs solvants de la caféine.

Mais alors il est nécessaire de sécher et de dégraisser préalablement à l'aide de l'éther de pétrole la substance à extraire ; contrairement à ce que disent les auteurs, cet éther de pétrole dissout, en même temps que les matières grasses, une quantité appréciable de caféine ; aussi faut-il en tenir compte pour l'analyse. (A la température de 18°, 100 cc. d'éther de pétrole (D = 0,630-0,670, ébullition 60°) dissolvent 2 milligr.5 de caféine).

Après qu'on a chassé le chloroforme, la caféine brute ainsi extraite constitue un résidu jaunâtre, cristallin, possédant à un très haut degré l'arome de la substance dont il provient ; dans le cas de cafés torréfiés, elle contient de 40 à 50 p.100 d'impuretés et ne saurait être pesée ainsi.

Keller conseille l'emploi d'une quantité déterminée d'alcool et d'eau (7 cc. d'eau + 3 cc. d'alcool) pour dissoudre le résidu ; après addition d'une plus grande quantité d'eau (10 cc.), une partie de la chlorophylle (thés et cafés verts) se précipite. Cependant la caféine n'est pas encore pure, et, pour les thés noirs et les cafés torréfiés, cette méthode est impraticable. Il préconise également la dissolution du résidu de caféine brute dans l'alcool absolu et la précipitation par l'éther de pétrole ; mais il avoue que cette opération n'est pas quantitative et entraîne des pertes de plusieurs centigrammes.

Dans le cours de mes recherches, j'ai déterminé la solubilité de la caféine dans un mélange composé de 2 gr. de chloroforme, 5 gr. d'éther et 50 gr. d'éther de pétrole ; la caféine était dissoute dans les 2 cc. de chloroforme, puis précipitée par 5 gr. d'éther et 50 gr. d'éther de pétrole.

Il s'en dissout ainsi 13 milligr. à 20° et 9 milligr. 5 à 0°. Si l'on tient compte du poids relativement faible des substances qu'on a généralement dans ces analyses, poids qui sont toujours voisins de 50 milligr., cette solubilité a une énorme influence.

Une autre cause d'erreur, mais facilement évitable, peut provenir de ce que l'alcaloïde cristallise ordinairement avec une molécule d'eau ; comme il la perd facilement à 100° ou dans le vide, il suffit de sécher jusqu'à poids constant.

J'ai cherché alors un moyen sûr de purification en me basant sur une propriété physique de la caféine : la sublimation. Il est surprenant que les nombreux auteurs qui se sont occupés de la question n'y aient pas songé, mais je crois volontiers que, s'ils n'ont pas eu recours à ce moyen, c'est qu'ils ne savaient comment opérer pour ne pas avoir de pertes sensibles.

Après avoir construit divers appareils dans ce but, je me suis finalement arrêté à une simple éprouvette, étranglée en deux endroits. La substance est placée dans la partie inférieure, qu'on plonge dans un bain d'huile et à une température convenable ; la sublimation commence, la caféine se sublime dans la partie située entre les deux étranglements. Primitivement, craignant qu'une partie ne soit entraînée en dehors de l'éprouvette, je sublimais dans le vide, mais plus tard, j'ai reconnu qu'aucune perte n'était à redouter. On obtient, par ce moyen, la caféine en cristaux incolores, ou très légèrement colorés (dans ce cas, il suffit de les laver avec un peu d'éther de pétrole), et les impuretés qui la souillaient restent au fond de l'éprouvette. Il ne reste qu'à dissoudre les cristaux dans le chloroforme ; on transvase la solution dans un ballon taré ; on chasse le solvant, on sèche et l'on pèse.

Ainsi conduite, l'opération est très simple.

Si l'on veut obtenir la caféine très pure, il suffit de la resublimer, et l'on a finalement de superbes cristaux incolores, dont le point de fusion est 234° (capillaire mince).

Plusieurs analyses de contrôle ont été faites en partant de solutions de caféine de titre connu, auxquelles j'avais incorporé diverses substances comme impuretés.

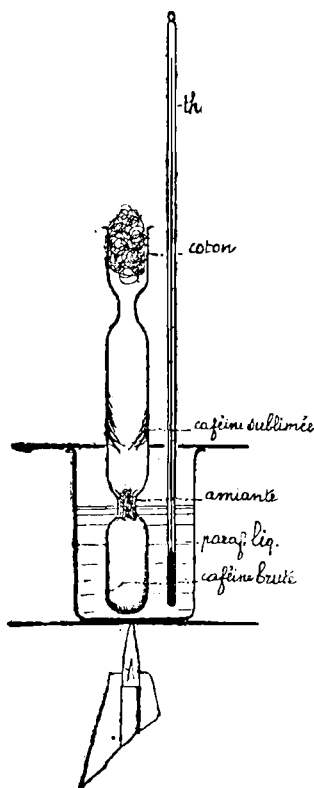
Voici la technique que je suis : 5 gr. du café à analyser, moulu très fin, sont introduits dans une capsule de porcelaine tarée et desséchés jusqu'à poids constant dans une étuve au bain-marie

ou dans le vide ; la perte de poids $\times 20$ donne le pourcentage d'humidité. On introduit la poudre sèche dans un erlenmeyer de 100 cc., et l'on agite pendant 10 minutes avec 50 cc. d'éther de pétrole léger (ébullition 60°) ; on décante sur un filtre (il est préférable d'employer, pour toutes les filtrations, un entonnoir cylindrique de porcelaine de 4 cc. de diamètre avec erlenmeyer tubulé de 150 cc.) ; on agite encore avec 25 cc. d'éther de pétrole ; on jette le tout sur le filtre, et on lave avec 25 cc. d'éther de pétrole.

Le solvant, placé dans un erlenmeyer taré de 150 cc., est chassé au bain-marie et, après séjour l'étuve à 100°, on pèse jusqu'à poids constant.

Le poids trouvé $\times 20$ donne la teneur p. 100 en matières grasses contenues dans l'échantillon.

La poudre, dégraissée et séchée à l'air libre, est introduite dans un flacon de 200 cc. sec et bouché à l'émeri ; on ajoute 150 gr. de chloroforme, et l'on agite pendant quelques minutes, après lesquelles on introduit 5 gr. d'une solution d' AzH_3 à 10p.100 ; on agite souvent et vigoureusement pendant 1/2 heure, et l'on filtre à l'aide d'un entonnoir en porcelaine recouvert de deux rondelles de papier filtre préalablement humectées de chloroforme ; on chasse le solvant, placé dans un erlenmeyer taré de 150 cc. au bain-marie ; on sèche à l'étuve et l'on pèse. Le poids $\times 20$ donne la caféine brute (cristaux colorés fortement en brun).



Le résidu de caféine brute est dissous dans très peu de chloroforme et introduit dans une éprouvette de 15 à 18 centim. de longueur, sur 15 à 18 mill. de diamètre, étranglée en deux endroits (voir la figure) ; on rince 2 à 3 fois ; on chasse le chloroforme au

bain-marie et l'on achève la dessiccation à 100° ou dans le vide ; on introduit alors un tampon d'amiante lavée (pas trop serré)

dans l'étranglement inférieur, et l'on obture l'ouverture supérieure par un peu de coton ; on place la partie inférieure du tube, y compris l'étranglement, dans la paraffine liquide. Un thermomètre placé à côté du tube permet de régler facilement la température, et l'on chauffe vers 210°-240°, en réglant la flamme. Peu à peu la caféine se sublime, et, au bout de trois heures, l'opération est terminée.

Un trait de lime au milieu de l'étranglement inférieur permet de séparer la caféine pure des impuretés, et il ne reste qu'à dissoudre la caféine dans un peu de chloroforme en plaçant le tube sur un erlenmeyer taré ; on chasse ensuite le solvant au bain-marie ; on sèche et l'on pèse.

Le poids $\times 20 + 2$ milligr. 5 donne le pourcentage de caféine pure (résultat bien suffisamment exact pour une analyse industrielle) contenue dans l'échantillon.

Une seconde sublimation donne la caféine absolument pure fondant à 234°.

J'ai fait une analyse de contrôle, afin de m'assurer de la valeur de la méthode. Un mélange intime de poudre de biscuit, de beurre de cacao, de tannin et de caféine, dont les proportions étaient connues, m'a donné les résultats suivants :

	Trouvé
Caféine brute	{ 1,24 p. 100 1,18
Caféine pure 1 ^{re} sublimation	{ 1,04 — 1,07 —
Caféine très pure 1 p. 100 2 ^e subl.	{ 0,98 — 1,01 —

Cette méthode est applicable à tous les produits contenant de la caféine : thé, maté, noix de kola, etc.

Travail exécuté au laboratoire de la Zyma, à Aigle (Suisse).

Sur la présence accidentelle de sulfocyanures dans le lait et leur origine,

Par MM. STÖCKLIN et CROCHETELLE.

Nous avons eu l'occasion d'examiner un échantillon de lait de vache dont la teinte rose chair rappelait la coloration des sels de manganèse.

Tandis que l'un de nous recherchait ce métal dans le lait, puis dirigeait ses investigations vers la bactériologie, supposant la couleur due à la présence d'une espèce microbienne, l'autre déce-

lait une teneur exagérée des cendres en oxyde de fer et découvrait que la présence de sulfocyanure de ce métal était la cause de la coloration anormale du lait.

Y avait-on ajouté un poison ? Le sulfocyanure était-il tombé accidentellement dans le liquide, ce qui était possible, car le fait se passait dans un hôpital ? D'où pouvait provenir, en dehors de ces deux causes, l'accident constaté ?

Tels sont les points sur lesquels se portèrent nos recherches.

La coloration existant encore dans un échantillon qui nous était remis le lendemain, il fallait rejeter l'hypothèse d'un accident fortuit. L'un de nous, s'occupant précisément des tourteaux de crucifères, pensa que l'essence de moutarde pourrait bien être l'origine du produit en question. Une enquête nous apprit que le fer pouvait facilement provenir du chaudron servant à la cuisson du lait. La laitière nous affirma, d'abord, ne donner à ses animaux que du seigle vert et du tourteau de lin garanti pur, puis elle nous fit remarquer que celui qu'elle employait alors ne lui semblait pas aussi beau que d'habitude, et que son petit vacher, qui croquait volontiers les tourteaux précédents, ne voulait pas mordre à celui-là. Le tourteau, examiné au laboratoire, contenait, en effet, des quantités notables d'impuretés, notamment des crucifères (moutarde, navette, colza, cameline) et des coques d'amandes.

Un essai nous montra que, après une heure de contact avec l'eau, 100 gr. de tourteau donnaient 94 milligr. 6 d'essence de moutarde. Chaque vache, recevant par jour 3 kilog. de tourteau, pouvait ainsi produire dans son estomac 2 gr. 85 d'essence de moutarde en une heure ; cette essence pouvait ensuite se transformer dans le tube digestif en sulfocyanures alcalins et passer dans le lait. La laitière ayant continué, malgré notre avis, à donner du tourteau à ses vaches, mais en moindre quantité, on observa pour le lait la même coloration rouge, seulement un peu plus faible, dans la marmite de fer.

Ayant alors supprimé complètement le tourteau de la ration, pour certaines vaches, la coloration disparut rapidement ; c'étaient précisément celles qui étaient d'introduction récente dans l'étable et qui, par conséquent, n'avaient reçu cette nourriture que pendant peu de jours. Au contraire, pour certains animaux, la présence des sulfocyanures persista longtemps, surtout pour deux d'entre eux, qui éprouvèrent de sérieuses indispositions.

Notons en passant que la recherche des sulfocyanures dans le lait est assez délicate ; elle peut s'effectuer dans le lait entier ou dans son sérum au moyen de la réaction classique par le chlorure

ferrique acide, sous réserve de certaines observations particulières. Dans le lait entier, et surtout en présence de très faibles quantités de sulfocyanures, cette réaction colorée est fugace et souvent difficile à saisir, le coagulum formé entraînant une partie du sulfocyanure de fer. Dans le sérum obtenu à froid, après précipitation de la totalité de la caséine par le sel de fer, le sulfocyanure n'est décelé que s'il existe en quantité appréciable.

La présence des sulfocyanures dans le lait peut donc être attribuée à l'alimentation des vaches laitières avec des tourteaux de crucifères ou autres tourteaux falsifiés par des crucifères; elle permet d'expliquer les accidents survenus à de jeunes bovidés et même à des nourrissons. L'un de nous s'occupe de rechercher comment se forme l'essence dangereuse et quelles sont les conditions qui favorisent ou entravent sa production.

A propos du dosage physico-chimique des cendres du vin,

Par M. H. PELLET.

MM. P. Dutoit et M. Duboux ont fait paraître, dans le numéro de septembre 1910 de ce recueil, un article très intéressant sur le dosage des cendres dans le vin, basé sur la conductibilité électrique de ce liquide.

On a déjà appliqué cette méthode au dosage des matières minérales dans plusieurs matières, et, il y a vingt ans, M. Reichert a essayé d'adapter cette méthode au dosage des cendres dans les produits de sucrerie, mais les résultats n'étaient pas absolument satisfaisants.

La question a été reprise par M. Hugh Main, chimiste à Londres, qui a présenté à la 5^e section du 7^e Congrès international de chimie appliquée, tenu à Londres en 1909, un mémoire très complet sur la *détermination rapide des cendres dans les sirops de sucrerie par la détermination de la conductibilité électrique*.

M. Hugh Main a donné des détails très complets sur sa méthode et des tableaux démontrant l'exactitude du procédé qu'il a signalé pour obtenir des résultats parfaits, et il a indiqué le dispositif imaginé par lui pour opérer facilement.

Le mémoire complet paraîtra prochainement dans le compte rendu du 7^e Congrès international de chimie appliquée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Cause d'erreur dans le dosage de l'azote total de l'urine à l'aide du persulfate de soude. — M. P. LEMAIRE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1910). — M. Huguet a proposé de doser l'azote total de l'urine en traitant celle-ci par le persulfate de soude et SO_3H^2 . Ayant eu à essayer, il y a quelques années, plusieurs échantillons de persulfate de soude, M. Lemaire avait constaté qu'ils contenaient tous de l'ammoniaque, et que certains d'entre eux en contenaient même une proportion très notable. Il peut donc y avoir de ce fait une erreur assez considérable, et l'on comprend qu'elle ait une répercussion sur l'établissement du rapport azoturique, qui se trouve nécessairement abaissé.

M. Lemaire estime que, si l'on doit se servir du persulfate de soude pour le dosage de l'azote total de l'urine, on est obligé d'essayer le sel qu'on emploie et de faire, s'il y a lieu, une correction appropriée.

Nouvelle méthode de dosage de la glycérine. — M. BÉYS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 4 juillet 1910). — Il est difficile d'obtenir des résultats concordants lorsqu'on dose la glycérine dans les vins, même si l'on suit la même méthode. On recommande, pour insolubiliser les acides et les sucres, d'ajouter au vin de la chaux ou de la baryte, mais sans en indiquer la quantité; or, un excès peut s'unir à la glycérine et en retenir une portion plus ou moins considérable. Il suffit d'un excès de 0gr.05 de baryte pour entraîner une perte très sensible de glycérine. Avec la baryte, il peut se produire des erreurs plus considérables encore, en plus ou en moins, lorsque la quantité de sucre à insolubiliser dépasse 10 gr. Il est donc très utile de n'employer que la quantité de chaux ou de baryte juste nécessaire.

Voici le mode opératoire qu'indique M. Béys : on prend 50 cc. de vin, ou seulement 25 cc. si le degré du vin est inférieur à 5°; on neutralise ce vin avec la baryte, et l'on concentre dans une capsule de porcelaine jusqu'à consistance sirupeuse, mais en ayant soin de ne pas dépasser la température de 70°; on ajoute du sable, afin de bien diviser le sirop, et l'on traite par l'acétone.

M. Béys choisit ce dissolvant parce qu'il dissout facilement la glycérine et qu'il dissout difficilement les sucres et les autres substances étrangères, et aussi parce qu'il est très volatil.

Pour l'extraction, M. Béys chauffe au bain-marie, au-dessous de 56°, le contenu de la capsule avec 40 à 50 cc. d'acétone; il filtre

après refroidissement ; il répète l'opération plusieurs fois, de manière à avoir au moins 200 cc. de filtratum ; il prend deux parties aliquotes de ce filtratum, qu'il évapore, sans aller jusqu'à l'ébullition ; dans l'un des résidus, il dose les sucres avec la liqueur de Fehling ; l'autre est dissous dans 5 fois son poids d'eau, puis additionné de baryte pulvérisée $[Ba(OH)_2]$ en quantité égale aux $\frac{4}{5}$ du sucre interverti contenu dans le résidu. Il a fixé cette proportion de baryte après de nombreuses expériences faites sur des moûts et des vins de divers cépages greccs ; il faut évidemment essayer les vins des autres pays, mais il est probable que ces essais donneraient des résultats à peu près semblables.

Après un contact d'une demi-heure, durant laquelle M. Béys agite le mélange, il ajoute un peu de sable, et il extrait la glycérine à l'aide de l'acétone ; il suffit de chauffer 4 fois avec 15 cc. d'acétone, sans atteindre l'ébullition ; il filtre, et il évapore à une température inférieure à 56° ; il sèche à l'étuve chauffée à $60-65^\circ$, et il pèse avec les précautions ordinaires.

Si le vin contient moins de 5 p. 100 de sucre, la première extraction est inutile ; on mélange directement le résidu de l'évaporation de 50 cc. de vin, préalablement neutralisé, à la quantité de baryte nécessaire, puis on continue comme précédemment.

La glycérine obtenue contient environ 5 milligr. de matières étrangères, qui compensent la perte par évaporation.

M. Béys a contrôlé cette méthode sur des mélanges synthétiques dans lesquels il a retrouvé la quantité de glycérine qu'ils contenaient.

Caractérisation de l'urobilline par les sels de zinc. — M. WEITZ (*Journal de pharmacie et de chimie* du 4^{er} juin 1910). — Jaffé a proposé de caractériser l'urobilline par la fluorescence verte qu'elle donne en présence de certains sels de zinc ; on s'adressa d'abord au chlorure de zinc ammoniacal ; plus tard, M. Denigès fit remarquer qu'avec le sulfate de zinc on obtient la même fluorescence ; enfin, on utilisa l'acétate de zinc, qui donne de bons résultats ; MM. Roman et Delluc emploient une solution alcoolique de ce sel au millième ; M. Schlesinger prend un excès de ce sel, ce qui présente l'avantage d'éliminer de l'urine examinée une grande partie de ses pigments autres que l'urobilline et permet ainsi d'opérer sans défécation préalable. Il opère de la manière suivante : il prépare un mélange d'acétate de zinc avec 10 fois son poids d'alcool absolu, et il ajoute à un volume donné d'urine un même volume de ce mélange ; il filtre et il observe le liquide filtré sur un fond noir : la fluorescence caractéristique se manifeste si l'urine contenait de l'urobilline.

On décèle ainsi l'urobilline déjà formée ; pour déceler l'urobi

line totale (*urobiline préformée + chromogène*), il suffit d'ajouter à l'urine quelques gouttes de solution iodo-iodurée de Gram avant l'expérience.

M. Weitz, dans ses essais, a adopté le procédé de M. Schlesinger, qu'il a légèrement modifié ; il lui a paru inutile de préparer à l'avance un mélange alcoolique au dixième ; d'autre part, il a augmenté la proportion d'acétate de zinc, dans le but d'en avoir un excès non dissous, qui rend la filtration plus rapide ; enfin, au lieu d'alcool absolu, il s'est servi d'alcool à 95°. Voici, d'ailleurs, comment il procède : il prend dans un verre à pied 20 cc. d'urine, dans laquelle il projette 4 gr. d'acétate de zinc pulvérisé ; il agite, et il ajoute 20 cc. d'alcool à 95° ; il agite de nouveau ; il laisse en contact pendant une heure ou deux, et il filtre (ce contact prolongé n'est pas indispensable ; si l'urine contient une proportion notable d'urobiline, on obtient la fluorescence en filtrant immédiatement)

Le *valérianate de zinc*, employé dans les mêmes conditions, a donné à M. Weitz des résultats identiques. Comme avec l'acétate de zinc, la fluorescence se conserve très longtemps, quelquefois pendant un mois, à condition d'éviter l'oxydation par l'air et la lumière.

L'*hydrocarbonate*, obtenu par double décomposition, lavé et desséché à basse température, donne aussi la fluorescence verte, mais avec moins d'intensité.

Quant au *lactate de zinc*, M. Weitz a constaté qu'il est indispensable d'ajouter au mélange, avant de filtrer, de 2 à 4 gouttes d'ammoniaque pour les quantités ci-dessus indiquées ; on obtient ainsi une réaction aussi nette qu'avec l'acétate ou le valérianate de zinc, mais il faut éviter un excès d'ammoniaque, qui nuirait à la réaction.

M. Weitz a recherché si les sels de zinc des acides forts conduiraient aux mêmes résultats ; il a essayé le chlorure et le sulfate de zinc, mais ces réactifs, trop énergiques, ont été d'un emploi moins facile. Leurs solutions sont plus acides que celles des sels à acide organique ; on peut toutefois les utiliser si l'on prend la précaution d'ajouter à ces solutions de l'ammoniaque diluée au tiers jusqu'à neutralité absolue. On prépare ainsi des suspensions selon la formule suivante :

Sulfate ou chlorure de zinc	45 gr.
Ammoniaque au tiers, environ	80 cc.
Eau distillée q. s. pour faire	100 cc.

Ces suspensions renferment, dans le cas du sulfate, un précipité d'oxyde de zinc hydraté, et, dans le cas du chlorure, un mélange d'oxychlorure et de sous-sels.

En mélangeant 20 cc. d'urine avec 10 cc. de l'un ou l'autre de ces réactifs et 20 cc. d'alcool à 95°, on observe presque immédiatement la fluorescence verte, après agitation et filtration. Toute-

fois, si la réaction semble plus rapide, elle est certainement moins sensible, et le dichroïsme est moins persistant, ce qui résulte vraisemblablement d'une oxydation de l'urobiline par le réactif.

Il est bien entendu que, dans tous les cas ci-dessus énumérés, on ne retrouve que l'urobiline préformée et que l'urobiline totale ne peut être décelée qu'en oxydant le chromogène en ajoutant à l'urine 1 à 2 p. 100 de liqueur de Gram ou d'une solution de persulfate de soude au centième.

Les pigments étrangers (pigments biliaires, sang, indoxyle) ne semblent pas nuire à la réaction ; chaque fois que M. Weitz a trouvé ces pigments associés à l'urobiline, il a pu caractériser nettement les uns et les autres.

Les pigments biliaires ont donné la réaction de Gmelin, ainsi que la teinte verte par le chlorure de baryum et l'alcool chlorhydrique (procédé Grimbert).

Le sang est reconnu facilement au spectroscope ou par la réaction de Meyer à la phénolphthaline ou par celle de Teichmann (cristaux d'hémine).

Enfin, l'indoxyle a pu être séparé de l'urobiline en précipitant celle-ci par le sous-acétate de plomb ; par des lavages réitérés, l'indoxyle est éliminé et peut être caractérisé dans les premières portions du filtratum. Le précipité plombique, lavé à l'eau distillée et desséché à une douce chaleur, est repris par l'alcool à 90° additionné de 5 p. 100 en volume d'acide sulfurique pur ; après ce traitement, on a un liquide alcoolique jaunâtre, qui, neutralisé par l'ammoniaque au tiers, donne la fluorescence caractéristique.

Si l'on emploie l'acétate, le valérianate ou le lactate de zinc, on peut retrouver l'urobiline dans des urines où le spectroscope clinique à vision directe n'en montre pas et où il avait été impossible de la déceler à l'aide du procédé bien connu qui consiste à déféquer l'urine par le sulfate mercurique, à agiter avec le chloroforme et à ajouter de l'acétate de zinc ; il est, d'ailleurs, fort possible, comme le pense M. Florence, que le sulfate mercurique contribue à enlever une portion notable d'urobiline.

Avec son procédé, M. Weitz a pu caractériser nettement l'urobiline dans des urines qui n'étaient pas fraîches ; pendant 20 jours consécutifs, il l'a retrouvée dans une même urine, qui n'en renfermait pourtant pas de notables proportions et qui était conservée en vase clos à l'obscurité sans autre précaution, mais dont l'acidité naturelle s'était maintenue.

Analyse des miels artificiels. — M. MUTTELET (*Annales des falsifications* de mai 1910). — Le miel naturel est constitué par un mélange contenant de l'eau et du sucre interverti (formé de glucose et de lévulose, ce dernier se trouvant souvent en quantité légèrement prédominante). Il contient fréquemment du sac-

charose, mais à faible dose. Il renferme en même temps des grains de pollen et quelquefois des traces de cire, des débris d'abeilles et des matières minérales. La dextrine s'y rencontre fréquemment.

L'analyse de ce produit comprend donc nécessairement un examen polarimétrique et un examen microscopique.

Il est une fraude qui échappe à ces deux examens : c'est l'addition de sucre interverti artificiel au miel naturel ; dans ce cas, le microscope révèle la présence des grains de pollen, et le polarimètre montre qu'il n'y a ni glucose, ni saccharose en excès, et pourtant le miel a été l'objet d'une falsification.

Il est cependant un cas où l'addition de sucre interverti artificiel peut être décelée : c'est lorsque ce sucre interverti a été obtenu à l'aide d'un acide avec élévation de la température. Dans ces conditions, le lévulose, surtout, éprouve une décomposition partielle, et, en se déshydratant, il donne naissance à un dérivé du furfurol, le β -oxy- δ -méthylfurfurol, qui donne, même à très faible dose, une coloration rouge-cerise avec une solution de résorcine dans HCl concentré.

Cette réaction a été appliquée pour la première fois à l'examen des miels par le chimiste allemand Fiehe, et on la désigne souvent sous le nom de *réaction de Fiehe*. Le réactif qu'on emploie est préparé en dissolvant 1 gr. de résorcine dans 100 gr. d'HCl (D = 1,19). Pour l'essai, on prend 10 gr. de miel, qu'on dissout dans son poids d'eau ; on épuise cette solution par 10 cc. d'éther ; on filtre ; on évapore lentement et à la température ordinaire la liqueur éthérée dans une capsule de porcelaine ; on laisse tomber sur le résidu de l'évaporation 1 ou 2 gouttes de réactif résorcine-HCl. Si le miel examiné contient du sucre interverti obtenu par voie chimique, il se produit immédiatement une coloration rouge-orangé, qui passe rapidement au rouge-cerise, s'il y a présence du dérivé du furfurol. Lorsque ce dérivé est abondant, on peut même obtenir un précipité rouge.

La réaction ne doit être considérée comme positive que si la réaction est rouge-cerise ; une coloration jaune-orangé ne prouverait rien, car on peut l'obtenir avec un miel naturel surchauffé.

Dans les cas douteux, on peut essayer une réaction basée sur l'emploi de l'acétate d'aniline et préconisée par les Américains, ou encore la réaction de Ley, fort répandue en Allemagne. L'analyse des cendres et le dosage de l'acidité peuvent également donner d'utiles indications.

Dosage du brome dans le camphre monobromé.

— MM. ANDRE et LEULIER (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 1^{er} juin 1910). — Ce procédé est basé sur une réaction observée par M. Schiff, qui a constaté qu'en mettant une solution de

camphre monobromé dans le toluène en contact avec le sodium, il se forme un précipité constitué par un mélange de camphre sodé et de bromure de sodium. Voici comment MM. André et Leulier proposent d'opérer : on introduit, dans un matras de 125 cc., 0gr.50 de camphre monobromé avec 10 cc. de toluène ; on ajoute 1 gr. environ de sodium, et l'on chauffe durant une heure au réfrigérant à reflux ; après refroidissement, on ajoute 30 cc. d'eau, afin de détruire l'excès de sodium ; on acidifie fortement par AzO^3H , et l'on verse dans le matras 25 cc. de solution décimormale de nitrate d'argent ; on titre ensuite l'excès de nitrate d'argent à l'aide d'une solution décimormale de sulfocyanure de potassium en présence de l'alun de fer. Le toluène ne gêne nullement l'apparition de la teinte rose.

Recherche de l'alcool dénaturé dans la teinture d'iode. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1910). — M. Denigès indique le moyen suivant comme permettant de déceler la présence de faibles proportions (jusqu'à 1p.100) d'alcool dénaturé dans la teinture d'iode.

On prend, dans un fort tube à essais de 18 à 20 centim. de longueur et ayant un diamètre de 25 millim. environ, 10 cc. de la teinture à essayer, à laquelle on ajoute goutte à goutte, jusqu'à décoloration, et en agitant constamment, une solution aqueuse d'hyposulfite de soude à parties égales ; on bouche le tube avec un bouchon dans lequel passe un tube de verre recourbé deux fois ; on a ainsi un petit appareil distillatoire, dont la branche ascendante sert de déflegmateur et permet la séparation des portions les plus volatiles (alcool méthylique, acétone) ; on chauffe avec une flamme très faible, de manière à avoir une ébullition tranquille, qu'on peut d'ailleurs régulariser à l'aide de quelques grains de pierre ponce ; on recueille dans un tube à essai 2 cc. de distillatum, avec lesquels on fait les essais suivants :

Recherche de l'alcool méthylique. — On prend dans un tube 0 cc.1 de ce distillatum, auquel on ajoute 5 cc. de solution de permanganate de potassium à 1p.100 et 0 cc.2 de SO^4H^2 pur ; on agite ; après un repos de 2 à 3 minutes, on ajoute 1 cc. d'une solution d'acide oxalique à 8 p. 100 ; on agite, et, lorsque le mélange a pris une couleur mère, on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 pur, et l'on agite. Le liquide se décolore immédiatement ; on ajoute alors dans le tube 5 cc. de bisulfite de rosaniline, et, au bout de quelques minutes, on voit se produire une coloration violette assez intense si la teinture contenait une assez forte proportion d'alcool dénaturé ; la coloration est moins prononcée si la dose d'alcool dénaturé était faible.

Recherche de l'acétone. — Pour rechercher l'acétone, on prend 1 cc. du distillatum ci-dessus obtenu, auquel on ajoute 1 cc. d'eau, 2 gouttes d'une solution de nitro-prussiate de soude à 5p.100 et

2 gouttes de lessive des savonniers ; on agite, puis on verse dans le tube 5 à 6 gouttes d'acide acétique, et l'on agite. Une coloration rouge-pourpre pour les concentrations élevées, rosée pour les minimes doses d'acétone, indique la présence de l'acétone.

Cause d'erreur dans la recherche des peptones urinaires. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1910). — M. Denigès a eu l'occasion d'examiner une urine qui, avec le réactif de Tanret, donnait un louche très accentué, disparaissant à chaud et réapparaissant par refroidissement ; cette urine donnait, avec la liqueur de Fehling, la réaction rose-violacé du biuret. On était donc tenté de conclure à la présence de peptones dans l'urine examinée, mais il fallut y renoncer lorsqu'on constata que cette urine se colorait en rouge au contact des alcalis, ce qui ne se produit pas avec les peptones. On dut alors attribuer à l'alcalinité de la liqueur de Fehling la coloration primitivement observée.

M. Denigès pensa alors que cette coloration pouvait être due à la santonine, ce que confirmèrent la réaction barytique et l'examen spectroscopique. Etant donné que, depuis quelque temps, on prescrit la santonine dans le traitement du diabète, on doit penser à ce médicament et ne pas conclure à la présence de peptones avant d'avoir alcalinisé l'urine et avant de recourir aux réactions spéciales et à la spectroscopie pour caractériser la santonine.

Le chromogène de la santonine n'est pas le seul qu'on soit susceptible de rencontrer dans l'urine et qui donne avec la liqueur cupropotassique la réaction du biuret ; les mêmes causes d'erreur se retrouvent lorsque le malade a absorbé de l'acide chrysophanique ou de la phénolphthaléine.

Pour en revenir à l'urine examinée par M. Denigès, il fallait expliquer le trouble qui se produisait en présence du réactif de Tanret ; il fallait nécessairement croire à la présence d'un alcaloïde ; les réactions spéciales, entre autres la fluorescence, permirent de constater que la réaction en question était due à la quinine ; l'enquête faite apprit que le malade avait pris 30 centigr. de quinine quelques heures avant l'émission de l'urine examinée.

Comparaison des résultats que donnent la catalasimétrie et le dosage de l'acidité dans le contrôle de la fraîcheur des laits. — M. SARTHOU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1910). — Soxhlet a montré que le lait ne subit la fermentation lactique qu'après une période d'incubation durant laquelle les germes lactiques se développent plus ou moins rapidement, suivant la température ; ce n'est qu'au bout de 8 heures à 35°, 38 heures à 17°5, 70 heures à 10° que la

décomposition du lactose est assez avancée pour être facilement décelée par le dosage de l'acidité.

La catalasimétrie, basée sur la décomposition de l'eau oxygénée par les bacilles lactiques, permet de suivre, dès le début de la traite, la contamination lactique, grâce à la catalase que ces bacilles sécrètent.

Le tableau suivant, dans lequel sont consignés les résultats des essais pratiqués sur trois laits de vaches différentes, montre que la période d'incubation de Soxhlet existe bien et que, pendant cette période, les germes prolifèrent, mais sans décomposer le lactose ; cette décomposition ne commence qu'entre la 42^e et la 66^e heure. On constate la même progression dans la marche de l'acidité. Quant au pouvoir catalytique, il augmente progressivement ; au bout de la 42^e heure, il est visiblement plus élevé qu'au début de la traite, l'acidité étant restée invariable.

	A		B		C	
	Acidité	Dégagement d'oxygène	Acidité	Dégagement d'oxygène	Acidité	Dégagement d'oxygène
1/2 heure après la traite	1.80	0cc.25	1.80	0cc.2	1.80	0cc.3
18 heures	1.80	0— 4	1.80	0— 5	1.89	0— 8
42 —	1.80	1— 7	1.80	1— 6	1.89	1— 6
66 —	2.25	5— 8	2.25	3— 6	2.34	3— 8
72 —	2.61	7— 1	2.61	4— 9	2.70	4— 9

Les chiffres portés dans le tableau précédent sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus dans les expériences relatées dans l'article publié antérieurement par M. Sarthou (voir *Annales de chimie analytique*, p. 143) ; cela tient à ce que ses nouvelles expériences ont été faites à une température plus basse que les premières (10 à 14°), et à ce que les échantillons de lait ont été recueillis presque aseptiquement, ce qui n'a lieu que très rarement dans la pratique de la laiterie.

La température, en effet, joue un rôle important dans le développement des germes ; d'autre part, les germes lactiques qu'on trouve dans les étables sont autrement vivaces que ceux qui existent dans l'atmosphère d'un laboratoire. Cette différence explique que, 42 heures après le prélèvement des échantillons, le pouvoir catalytique, fonction des germes lactiques, soit aussi faible et que le lait n'atteigne sa limite de conservation que 72 heures après la traite.

M. Sarthou a fait encore d'autres expériences à une température comprise entre 10 et 14°, c'est-à-dire ne dépassant pas celle de ses dernières expériences ; il a fait ses essais sur le lait des mêmes vaches, mais sans observer les mêmes précautions aseptiques. Il a alors constaté des différences considérables dans le dégagement d'oxygène produit par les échantillons examinés.

C'est ainsi que tel lait, qui supportait l'épreuve de l'ébullition, dégageait 41 cc. d'oxygène, tandis que tel autre, qui tournait à l'ébullition et qui avait, par conséquent, dépassé la limite de conservation, n'en dégageait que 5 cc. Ces écarts sont dus à la race du bacille lactique ensemencée, les bacilles des étables jouissant d'une activité plus considérable que ceux contenus dans l'atmosphère des laboratoires, cette activité étant même susceptible de varier d'une étable à l'autre.

Essai de la teinture d'iode. — M. DESVIGNES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juin 1910). — Il est indispensable de titrer, dans la teinture d'iode, non pas seulement l'iode libre, mais aussi l'iode total. A cet effet, M. Desvignes prend 10 gr. de teinture, renfermant par conséquent 1 gr. d'iode : il l'additionne d'une solution alcoolique de potasse jusqu'à décoloration complète ; il évapore à siccité au bain-marie la solution obtenue ; après évaporation, il incinère et transforme ainsi en iodure de potassium tous les composés iodés que pouvait contenir la teinture ; il redissout le produit de l'incinération dans 10 gr. d'eau, et il dose l'iode de l'iodure sur une partie de cette solution en se servant du procédé de Personne.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage et séparation des métaux alcalino-terreux. — MM. P. DUTOIT et P. MOJOIN (*Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 456). Le calcium peut être dosé sous forme d'oxalate dans les solutions neutres ou très faiblement acides, en présence de 2 volumes d'alcool. Le strontium peut être dosé comme chromate, par addition d'un égal volume d'alcool ; comme sulfate par addition de 1,5 à 2 volumes d'alcool ; comme oxalate en présence de l'acide acétique et de l'alcool.

Le baryum peut être dosé comme sulfate dans les solutions légèrement acides ; comme chromate, par addition d'un égal volume d'alcool ; comme fluosilicate, avec le fluosilicate de cuivre, en présence de 1 volume d'alcool.

On emploie comme réactifs les sels de lithium, qui sont titrés par un dosage préalable à l'aide du chlorure de baryum titré.

Pour la séparation des trois éléments, une partie aliquote de la solution est titrée avec le sulfate de lithium, en présence de 2 volumes d'alcool ; on précipite ainsi les sulfates des trois métaux. Une autre portion est alors titrée par le chromate de lithium, en

présence de 1 volume d'alcool ; on précipite ainsi le mélange des chromates de baryum et de strontium. Finalement le baryum, dans une troisième portion, est précipité sous forme de fluosilicate.

P. T.

Dosage rapide du plomb. — M. J.-F. SACHER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 220). — L'auteur a simplifié la méthode d'Alexander au molybdate (titrage en liqueur acétique chaude avec la liqueur de molybdate d'ammoniaque, en se servant de tannin comme indicateur). On dissout le produit à essayer dans AzO^3H ; on précipite le plomb par un excès d'ammoniaque et on laisse reposer pendant quelques minutes au bain-marie ; on acidifie avec l'acide acétique, et l'on titre la solution chaude avec le molybdate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'une goutte donne une coloration jaune avec la solution de tannin à 3 p. 100 ; on établit d'une façon analogue le titre du molybdate en opérant sur du nitrate de plomb pur. Dans tous les cas, il faut tenir compte de ce que l'eau exige un certain volume de molybdate, variable avec le volume sur lequel on opère.

E. S.

Détermination quantitative de l'antimoine d'après la méthode Gutzeit. — MM. CH.-R. SANGER et E.-R. RIEGEL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 418). — Lorsqu'on fait agir de l'hydrogène antimonié sur du papier au chlorure mercurique, il ne se produit aucune coloration pour les teneurs inférieures à 70 milligr. La coloration apparaît par traitement à l'ammoniaque et est proportionnelle à la quantité d'antimoine. Pour faire le dosage, on dégage l'hydrogène antimonié par le zinc et HCl ; on élimine par du papier à l'acétate de plomb H^2S qui pourrait exister, et l'on fait passer le gaz sur une bande de papier au chlorure mercurique. Celle-ci est « développée » dans de l'ammoniaque normale, et l'on détermine la quantité d'ammoniaque correspondante par comparaison avec des bandes obtenues par des quantités connues de ce corps. La limite pratique de sensibilité est de 1 milligr., et la limite absolue est de $1/2$ milligr. de trioxyde d'antimoine.

E. S.

Recherche de l'acide fluorhydrique en présence de fluorures. — M. W. CRONHEIM (*Biochem. Zeits.*, 1909, p. 145, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1910, p. 85). — La solution à étudier est traitée par un grand excès d'alcool à 95°, puis par une grande quantité d'éther.

Les sels de l'acide fluorhydrique sont ainsi précipités quantitativement, pendant que l'acide fluorhydrique lui-même et la plupart des composés organiques du fluor restent en solution.

Le précipité est laissé au repos pendant 24 heures à froid, puis filtré ; le filtratum est rendu alcalin par l'eau de baryte ou de chaux, et le précipité obtenu est filtré après un repos de plusieurs heures, lavé, calciné et soumis à un essai de gravure de verre.

L'acide fluorhydrique peut ainsi être décelé dans les solutions aqueuses et les jus de fruits n'en contenant que 1 partie dans 800.000.

P. T.

Dosage rapide du cuivre dans les scories. — M. F. D. ALLER (*Engin. and. min. Journ.*, 1909, p. 1278, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 138). — 5 gr. de l'échantillon finement pulvérisé sont attaqués par 200 à 400 cc. d'eau bouillante contenant 10 à 15 cc. de SO^2H^2 préalablement dilués ; la scorie se dissout, donnant un résidu de cuivre métallique, matte, sulfate de plomb, charbon, etc. ; on dilue à 500 cc., et l'on précipite le cuivre à l'ébullition maintenue pendant 20 minutes par l'aluminium en feuilles. Le précipité et le résidu sont séparés, lavés et redissous dans AzO^3H , et le cuivre est titré dans la solution par électrolyse.

P. T.

Analyse de l'aluminium et de ses alliages. — MM. R. SELIGMAN et F.-J. WILLOTT (*Inst. of metals*, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 217). — *Silicium.* — On attaque 1 gr. de tournures par 5 cc. d' AzO^3H , auxquels on ajoute successivement 20 à 25 cc. de SO^2H^2 et une quantité suffisante d' HCl : on évapore lentement jusqu'à formation de fortes fumées d'anhydride sulfurique ; on refroidit ; on dilue ; on fait bouillir pour dissoudre le sulfate d'aluminium ; le silicium et la silice sont filtrés, lavés, calcinés et pesés ; pour le silicium graphitoïde, on ne met pas d' AzO^3H , et l'on prend soin d'absorber l'hydrogène silicié SiH^4 qui se dégage. Le résidu de silicium graphitoïde et de silice est filtré sur un creuset de Gooch, lavé et séché lentement à poids constant ; de la différence entre le poids trouvé et celui du silicium total, on déduit le silicium graphitoïde.

Fer. — Le fer est dosé en dissolvant l'aluminium dans la soude caustique, puis le fer dans SO^2H^2 et titrant au permanganate de potassium.

Sodium. — Le sodium est dosé en dissolvant le métal dans AzO^3H avec de petites quantités d' HCl s'il est nécessaire ; on évapore à siccité, et le nitrate d'aluminium décomposé donne de l'alumine insoluble, en chauffant à 250° ; le résidu est porté à l'ébullition avec de l'eau ; on filtre ; on lave ; on évapore à siccité, et l'on calcine de nouveau ; le résidu est dissous dans l'eau chaude ; on ajoute quelques gouttes de carbonate d'ammonium ;

on laisse déposer ; on filtre et l'on évapore le filtratum dans une capsule de platine ; le sel de sodium est converti en sulfate ou en chlorure, puis pesé.

Dans les alliages de cuivre, on dose ce dernier par précipitation à l'aide de l'hydrogène sulfuré ou par électrolyse.

Dans les alliages avec nickel et zinc, le nickel est séparé du zinc en dissolvant dans la soude caustique.

Avec le magnésium, on sépare le fer et l'aluminium à l'état d'acétates basiques.

Le titane et le manganèse sont dosés colorimétriquement, et le tungstène sous forme d'acide tungstique.

P. T.

Analyse d'alliages de titane. — MM. L. WEISS et H. KAISER (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1910, p. 345, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 282). — On chauffe au préalable une quantité pesée de l'alliage dans un creuset de platine pour le convertir en oxyde, puis on le fait fondre avec 10 fois son poids de bisulfate de potassium ; on fait digérer avec SO^2H^2 dilué, et l'on filtre ; le résidu de silice avec traces d'acide titanique est repris par HFl ; dans le filtratum le fer peut être dosé par précipitation à l'aide de l'hydrogène sulfuré en présence de l'acide tartrique.

Le fer et le titane sont alors dosés ensemble dans une autre prise d'essai, par précipitation directe à l'aide de l'ammoniaque, et le titane est obtenu par différence.

En présence de l'aluminium, on précipite ensemble le fer, le titane et l'alumine ; on lave le précipité, et on le chauffe pendant quelque temps avec l'acide acétique à 15 p. 100 (en volume) ; l'alumine et le fer sont ainsi dissous.

Il est préférable cependant de faire fondre les oxydes, après élimination de la silice, avec un mélange de soude et de borax à parties égales ; on fait digérer le produit fondu avec de l'eau froide pendant 24 heures ; le titane et le fer restent dans le résidu, et l'alumine est dosée dans le filtratum.

P. T.

Dosage rapide du chrome dans les aciers au chrome-nickel. — M. N.-M. RANDALL (*Metall. and chem. Eng.*, 1910, p. 17, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 215). — On dissout 1 gr. d'acier dans 25 cc. d'un réactif composé de 300 cc. d' AzO^3H ($D = 1,42$), de 300 cc. de SO^2H^2 (1 pour 3), de 300 cc. d'eau, de 100 cc. d'acide phosphorique à 85 p. 100 et de 1 gr. 5 de sulfate manganéux ; la solution est diluée avec 15 à 20 cc. d'eau et agitée dans un becher pendant qu'on y ajoute 1 gr. de bismuthate de sodium ; au bout de quelques secondes, on fait bouillir vigoureusement.

Le permanganate produit par l'action du bismuthate de sodium est décomposé avec formation de métaphosphate manganique violet, lequel, à l'ébullition, transforme le chrome en acide chromique ; l'excès de métaphosphate manganique est détruit par une quantité d'HCl dilué à l'ébullition pendant une minute ; après refroidissement, la solution est diluée à 200 cc. ; on ajoute un léger excès de sulfate ferroso-ammonique, et la solution est titrée par le permanganate de potassium. P. T.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique. — M. HOLLIGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 84, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 435). — La solution presque neutre des sulfates, ne contenant ni carbonates, ni sels de chaux, ni agents oxydants, ni de grandes quantités de sels alcalins, ni de chlorure d'ammonium, est chauffée à l'ébullition, puis précipitée par une solution acide de chromate de baryum ; on fait bouillir pendant quelques minutes ; on ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution de chlorure ferrique, suivies par un excès d'ammoniaque ; on chasse cet excès par ébullition ; on filtre et on lave à l'eau chaude ; on ajoute au filtratum refroidi 20 cc. d'HCl et 20 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 ; on dilue à 400 cc. et on laisse reposer pendant une demi-heure, le flacon contenant le filtratum étant fermé ; on titre l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium N/10, dont 1 cc. correspond à 3 gr. 269 de SO^2H^2 .

La solution de chromate de baryum est obtenue en dissolvant 19 gr. 44 de chromate de potassium et 24 gr. 44 de chlorure de baryum respectivement dans 400 à 500 cc. d'eau et mélangeant les deux solutions bouillantes ; le chromate de baryum précipité est lavé à l'eau chaude, puis mis en suspension dans l'eau dans la proportion de 0 gr. 05 de chromate de baryum par cc. de solution. Pour l'emploi dans la précipitation du sulfate, le volume nécessaire de ce liquide est dilué à 50 cc. et mélangé avec 1 cc. d'HCl concentré.

Les résultats obtenus sont, d'après l'auteur, aussi exacts que ceux obtenus par la méthode pondérale.

P. T.

Naphténate de cobalt, réactif de l'eau oxygénée. — M. K. CHARITSCHKOFF (*Merk's Report*, 1910, p. 106). — Le naphténate de cobalt est un réactif très sensible de l'eau oxygénée. On emploie une solution de sel dans la benzine ; on imprègne du papier à filtrer blanc avec cette solution ; par dessiccation, on obtient un papier de couleur rose, qui passe au vert olive lorsqu'on le mouille avec une solution contenant seulement 0,03 p. 100 de peroxyde d'hydrogène.

L'ozone est sans action sur ce papier réactif.

A. D.

Dosage du silicium dans les ferro-siliciums à haute teneur. — M. G. PREUSS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 301).

— L'auteur a opéré sur des ferro-siliciums à 25-50-75 et 90 p. 100 et aussi sur un carbure de silicium. Les produits finement pulvérisés au mortier d'agate sont mélangés avec 10 gr. de carbonate sodico-potassique et 0 gr. 5 de peroxyde de sodium pour 0 gr. 5 de matière à analyser ; on peut employer, pour la même quantité de ferro-silicium, 10 gr. d'hydrate de potasse exempt de silice et concassé en petits morceaux. On peut opérer dans du nickel dans les deux cas. On chauffe d'abord doucement le creuset pendant 20 minutes, puis fortement pendant 20 autres minutes, afin d'avoir une bonne fusion ; après refroidissement, on reprend par l'eau chaude, et, lorsque le contenu du creuset est dissous, on acidifie ; on évapore à siccité ; l'évaporation à siccité doit être répétée une seconde fois pour insolubiliser totalement la silice. Les deux attaques fournissent des résultats concordants, et le nickel n'est pas attaqué même après un certain temps. On fait ainsi une sérieuse économie de platine.

Pour le ferro-silicium à 10 p. 100, on recommande d'opérer comme suit : 0 gr. 5 de produit sont attaqués dans un becher avec 10 gr. de chlorate de potassium et 100 cc. d'HCl concentré ; on chauffe pendant une heure au bain de sable, puis on évapore à siccité.

La silice paraît pure, mais les résultats sont toujours trop forts de 0,5 à 1,5 p. 100. Il convient donc de la refondre avec du carbonate potassico-sodique ou avec de la potasse et de terminer comme il est indiqué ci-dessus.

E. S.

Dosage de la potasse totale dans le silicate de potasse. — M. A. WEWEY (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 218).

— Cette méthode a été recommandée pour la vérification de la composition d'un engrais vendu sous le nom de *Kalisilicat* dans le Rheinland. 1 gr. de substance finement broyée est trituré avec 1 gr. de chlorure d'ammonium pur et 5 gr. de CaCO_3 pur ; on verse dans un creuset en platine, et l'on recouvre avec 3 gr. de CaCO_3 ; on chauffe sur une petite flamme pour chasser l'ammoniaque, puis on calcine pendant 1 heure en couvrant le creuset ; après refroidissement, on fait digérer dans l'eau jusqu'à désagrégation ; on transvase dans un ballon jaugé à 200 cc. ; on fait bouillir pendant 15 minutes ; on jauge après refroidissement. Sur 50 cc. de liquide clair, acidifié par HCl, on précipite la potasse par le chlorure de platine, et l'on termine comme d'habitude.

E. S.

Dosage de l'alcalinité des hypochlorites en poudre ou en solution. — MM. KENNEDY J.-P. ORTON et W.-J.

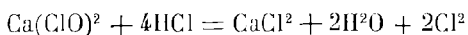
JONES (*The Analyst*, 1909, p. 317). — La méthode usuelle pour le dosage de l'alcali libre dans les hypochlorites. L'hypochlorite de soude, par exemple, a été décrite en 1891 par Blattner ; elle est basée sur le fait qu'une semblable solution colore la phénolphtaléine, et, lorsqu'on la titre avec une solution titrée de SO^{H}_2 , la couleur disparaît, non pas par l'excès d'acide, mais par l'action du chlore mis en liberté et provenant de la réaction de HCl et de l'acide hypochloreux, lorsque l'excès d'alcali a été neutralisé. Du reste, cette réaction peut facilement se confirmer, car si, après la décoloration de l'indicateur, on ajoute de l'alcali, la coloration n'est plus rétablie. Cette réaction n'est cependant pas correcte, car, en raison de la grande facilité de dissociation de l'hypochlorite, la destruction de l'indicateur a lieu bien avant la neutralisation de l'alcali, et, par conséquent, le dosage de ce dernier donne un résultat trop faible.

D'un autre côté, le procédé de Blattner n'est pas applicable aux hypochlorites secs, comme l'hypochlorite de chaux, car il n'est pas possible de dissoudre complètement celui-ci, à moins d'employer de très grandes quantités d'eau, ce qui est un autre inconvénient.

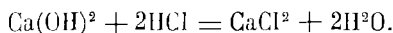
Les auteurs ont imaginé la méthode suivante, qui s'applique aussi bien aux hypochlorites dissous qu'aux hypochlorites solides. Un volume connu de solution d'HCl N/10 est placé dans un tube à boules ; on y fait couler un volume donné de la solution de l'hypochlorite à essayer ; on fait barbotter dans le tube un courant d'air rapide et exempt de poussières ; le tube est soigneusement protégé contre les rayons solaires. Trois quarts d'heure suffisent pour que tout le chlore mis en liberté soit éliminé complètement du liquide par le courant d'air ; il est facile de s'en rendre compte en ajoutant au liquide 1 goutte d'une solution de méthylorange à 1 p. 100 ; la coloration de ce réactif disparaît s'il reste encore un peu de chlore. Lorsqu'on s'est assuré qu'il n'y a plus de chlore, on titre l'excès d'acide contenu dans le liquide au moyen d'une solution de carbonate de soude N/10.

Dans le cas d'un hypochlorite sec, comme l'hypochlorite de chaux, le procédé est identique à celui qui vient d'être décrit, sauf qu'il est préférable d'introduire l'hypochlorite dans l'appareil avant l'acide.

L'alcalinité des solutions ou des composés solides est calculée suivant l'équation suivante :



et



Au moyen d'une liqueur arsénieuse titrée, on détermine, sur une solution de l'hypochlorite à essayer, la quantité d'HCl N/10 nécessaire pour la décomposition du produit.

Pour que la méthode puisse donner des résultats exacts, il faut tenir compte de certaines conditions :

1° Il ne faut pas que le courant d'air entraîne d'acide hypochloreux ; celui-ci doit être dissocié entièrement par HCl ;

2° Tout le chlore mis en liberté doit être dégagé à l'état de gaz et non transformé en HCl ;

3° HCl ne doit point réagir sur les chlorates à la dilution employée et à la température ordinaire.

Pour démontrer l'exactitude de la méthode, les auteurs ont fait passer du chlore dans une solution titrée de soude caustique, et les résultats obtenus ont été les suivants :

100 cc. de cette solution contenaient 0gr.5476 de NaOH :

NaOH trouvé à l'état de NaCl et NaClO	0,4125
— — de NaClO ³	0,0098
— — de NaOH	0,1247
Total de NaOH trouvé	0,5470
	H. C.

Essai de Sabatier-Senderens pour distinguer entre eux les alcools primaires, secondaires et tertiaires. — M. G. B. NEAVE (*The Analyst*, 1909, p. 346). —

Sabatier et Senderens ont proposé, en 1905, pour distinguer entre eux les alcools primaires, secondaires et tertiaires, de faire agir ceux-ci sur une colonne de cuivre très divisé chauffé à 300°. Dans ces conditions, les alcools sont décomposés : les primaires donnent de l'hydrogène et des aldéhydes ; les secondaires, de l'hydrogène et des acétones ; et les tertiaires, de l'eau et des hydrocarbures non saturés.

L'auteur a repris cette étude en employant un appareil formé d'un tube en verre dur de 55 à 56 centim. de longueur et de 4 centim. de diamètre, contenant une couche de cuivre finement divisé de 47 à 48 centim. de longueur. Le cuivre a été préparé en réduisant de l'oxyde de cuivre pulvérisé dans un courant d'hydrogène sec à 300°. Une des extrémités du tube est réunie à un tube capillaire recourbé verticalement et portant à sa partie supérieure, par l'intermédiaire d'un bouchon de liège, un tube de verre de 5 à 6 centim. de longueur et 4 centim. de diamètre, formant entonnoir. L'autre extrémité du tube en verre dur est réunie avec un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Un espace libre d'environ 10 centim. est ménagé entre l'extrémité du tube capillaire et la colonne de cuivre, de façon que, dans cet espace, l'alcool puisse être vaporisé avant d'entrer en contact avec le métal divisé. Pour régulariser la température nécessaire à la réaction, l'auteur a employé un bain d'air cylindrique d'environ 50 centim. de longueur et portant à sa partie supérieure deux ouvertures distantes de 25 centim. et destinées

à placer deux thermomètres. Le chauffage de ce cylindre était fait avec trois brûleurs Ramsay.

Lorsque le tube a atteint la température de 300°, 2 ou 3 cc. de l'alcool à essayer sont versés dans l'entonnoir surmontant le tube capillaire; l'alcool s'écoule lentement dans le tube chaud et se vaporise. La vapeur qui contient un peu d'alcool non altéré se condense dans le récipient. A quelques gouttes du distillatum on ajoute une solution de rouge-magenta décolorée par l'acide sulfureux; si une coloration rouge se produit, cela indique la présence d'un aldéhyde. Si aucune coloration rouge n'apparaît, on essaie le distillatum sur une autre portion additionnée d'une solution contenant 1 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 1 gr. d'acétate de potasse pour 6 cc. d'eau. Un précipité blanc se forme immédiatement ou après quelque temps s'il y a de l'acétone. Finalement, un carbure non saturé peut être reconnu par la propriété qu'il possède de décolorer le brome.

Trente alcools divers provenant de Kahlbaum ont été essayés par ce procédé, dont l'exactitude a été constatée. Avant leur passage sur la colonne de cuivre, ils ont été reconnus exempts d'aldéhydes et d'acétones.

ALCOOLS PRIMAIRES. — *Alcool méthylique.* — Les vapeurs de cet alcool, après leur passage sur la colonne de cuivre, ont été recueillies directement dans la solution de rouge-magenta décolorée par l'acide sulfureux.

Alcool éthylique. — L'échantillon étudié était absolu; il avait été distillé au préalable sur la potasse caustique et plusieurs fois sur du calcium métallique. MM. Sabatier et Senderens ont recommandé leur méthode pour la préparation de l'acétaldéhyde. L'auteur a reconnu qu'on peut en recueillir environ 50 p. 100 du poids de l'alcool employé.

Alcool propylique. — Cette méthode peut être employée pour la préparation de l'aldéhyde correspondant. Pour les *alcools butylique, isobutylique, amylique, amylique actif, heptylique, octylique, cétylique*, l'alcool était contenu dans une petite nacelle de porcelaine placée dans le tube en verre dur fermé par un bouchon de liège au lieu et place du tube capillaire. Les alcools *allylique*, le *glycol* et l'*alcool benzylque* ont aussi été étudiés.

ALCOOLS SECONDAIRES. — *Alcool isopropylique.* — Le produit recueilli ne donne pas la réaction des aldéhydes, mais il se forme un précipité par l'addition de la solution de semi-carbazide.

L'*alcool butylique secondaire* (méthyléthylcarbinol), l'*alcool amylique secondaire* (méthylpropylcarbinol), l'*alcool amylique secondaire* (diéthylcarbinol) ont été étudiés; ce dernier avait été préparé par la méthode de Grignard et bouillait à 118°. Enfin l'étude a porté aussi sur l'*alcool hexylique secondaire* (éthylpropylcarbinol) bouillant vers 130-135° et sur l'*alcool heptylique secondaire* (dipropylcarbinol) bouillant à 153°.

ALCOOLS TERTIAIRES. — *Alcool butylique tertiaire* (triméthylcarbinol). — Le produit de la réaction était gazeux et traversait une petite quantité de brome, laquelle se trouvait immédiatement décolorée. Les alcools également étudiés de ce groupe ont été les suivants :

L'alcool amylique tertiaire (diméthylcarbinol); *l'alcool hexylique tertiaire* (méthyl-diéthylcarbinol) bouillant à 121°; *l'alcool hexylique tertiaire* (diméthylpropylcarbinol) bouillant à 123°; *l'alcool hexylique tertiaire* (diméthylisopropylcarbinol) bouillant de 110 à 120°; *l'alcool heptylique tertiaire* (méthyléthylpropylcarbinol) bouillant à 140°; *l'alcool heptylique tertiaire* (méthyléthylisopropylcarbinol); enfin, *l'alcool octylique tertiaire* (méthyl-dipropylcarbinol).

H. C.

Séparation d'un mélange de quelques acides aliphatiques par l'action de la benzine. — MM. C. A. KEANE et PERCIVAL NARRACOTT (*The Analyst*, 1909, p. 436).

Lasserre a décrit, en 1907, une méthode pour la séparation de l'acide formique et de l'acide acétique d'avec les acides butyrique et valérique. Cette méthode est basée sur l'extraction au moyen de la benzine d'une solution aqueuse contenant le mélange acide. L'acide formique et l'acide acétique restent en solution dans l'eau, tandis que leurs homologues supérieurs sont éliminés par la benzine.

Dans le but de rechercher si cette méthode est convenable pour l'analyse et la séparation des acides cités plus haut, les auteurs ont vérifié celle-ci et en même temps déterminé le rapport de partage des acides qui se fait entre l'eau et la benzine.

Un volume connu de solution renfermant 1 gr. d'acide était placé dans un entonnoir à séparation avec de la benzine, et le mélange était fortement agité pendant cinq minutes; après un repos suffisant pour que les deux couches liquides fussent complètement séparées, on a déterminé l'acidité de chacune des couches de liquide.

RÉSULTATS OBTENUS

ESSAI I. — Rapport du volume de la solution aqueuse employée à celle de la benzine = 1 : 1

Acides essayés	Proportion d'acide dans la couche aqueuse = 1 gr.	
	Eau	Benzine
Acide formique	1	0,0242
Acide acétique.	1	0,0267
Acide propionique	1	0,1290
Acide butyrique normal	1	0,7585
Acide isobutyrique	1	0,8100
Acide isovalérique	1	2,7440

ESSAI II. — Rapport du volume de la solution aqueuse employée
à celle de la benzine = 1 : 10

Acides essayés	Proportion d'acide dans la couche aqueuse = 1 gr.	
	Eau	Benzine
Acide formique	1	: 0,056
Acide acétique	1	: 0,443
Acide butyrique normal . . .	1	: 8,710
Acide isobutyrique	1	: 13,010
Acide isovalérique (1)	1	: 43,820

ESSAI III. — Rapport du volume de la solution aqueuse employée
à celui de la benzine = 10 : 1

Acides essayés	Proportion d'acide dans la couche aqueuse = 1 gr.	
	Eau	Benzine
Acide formique	1	: 0,0022
Acide acétique	1	: 0,00297
Acide butyrique normal . . .	1	: 0,1110
Acide isobutyrique	1	: 0,1377
Acide isovalérique	1	: 0,3920

Dans l'essai I, on peut voir que l'acide formique ou acétique sont environ cent fois moins solubles que l'acide valérique. Si l'on emploie une plus grande proportion de benzine comme dans l'essai II, la séparation de ces acides est meilleure, mais ne peut pas s'appliquer à la séparation des autres acides; lorsque l'eau est en excès, comme dans l'essai III, les différences de solubilité sont similaires, mais l'acide isovalérique est seulement environ 200 fois plus soluble dans la benzine que l'acide acétique.

Le rapport de solubilité de l'acide acétique dans l'essai II est entièrement différent de celui de l'essai I; ce rapport est du reste en concordance avec les résultats publiés par Herz et Fischer, qui ont montré que celui-ci dépend de la concentration et varie dans de larges limites (de 0,0274 à 0,1294) suivant qu'on emploie des volumes égaux de dissolvants, mais en faisant varier la concentration de la solution acide.

Les déterminations suivantes ont encore été faites en employant un mélange de deux acides dans chacun des essais. La proportion de chaque acide était connue, ainsi que le nombre de cc. de soude normale nécessaire à la saturation complète. Après avoir agité un volume connu du mélange des deux acides avec un même volume de benzine, la couche aqueuse et celle de benzine étaient toutes deux titrées séparément.

(1) Le volume de solution aqueuse employée ne contenait que 0gr. 440 d'acide, celui-ci étant peu soluble dans l'eau.

Les résultats obtenus par titrage des solutions benzéniques ont été les suivants :

1° *Acide formique et acide isovalérique.* — La couche de benzine exige 3cc. de NaOH ; le nombre de cc. exigés, calculé d'après le rapport de partage, était de 3cc.3.

2° *Acide acétique et acide isovalérique.* — La couche de benzine exige 3cc.3 de NaOH. Le nombre de cc. exigés, calculé d'après le rapport de partage, était de 3cc.3.

Ces résultats montrent que le rapport de partage des acides entre la benzine et l'eau est le même dans un mélange d'acides et que la séparation de quelques mélanges serait effective à condition de connaître les solubilités respectives.

En résumé, ces expériences montrent que la méthode recommandée par Lasserre n'est pas satisfaisante pour une séparation quantitative, les résultats variant avec les proportions et la concentration des acides présents. H. G.

Détermination quantitative de l'acide formique.

— MM. H. FRANZEN et G. GREVE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 224). — Pour le dosage de l'acide formique dans les bouillons de culture, on le déplace d'abord par un courant de vapeur ; on opère dans un ballon de distillation de Kjeldahl de 800 cc., muni d'un assez long col relié au réfrigérant et à la conduite de vapeur ; le distillatum est recueilli dans un béccher ouvert d'environ 2 litres ; 200 cc. de la solution de formiate sont mis en distillation avec 10 cc. d'acide phosphorique à 50 p. 100 ; on fait passer la vapeur, et l'on chauffe pour réduire le volume à 1/4 environ ; on distille jusqu'au moment où 10 cc. de distillatum restent colorés d'une façon persistante par 1/2 goutte de baryte N/10 en présence de la phénolphtaléine ; on neutralise alors le distillatum avec la soude normale en présence de la phénolphtaléine. La méthode pondérale pour doser ensuite l'acide formique repose sur la réaction suivante : $\text{HCOOK} + 2\text{HgCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{KCl} + \text{HCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$. On peut calculer l'acide formique d'après la quantité de calomel recueillie (méthode de Lieben et Coutelle). On ajoute à 1 litre de la solution qui doit contenir de 0gr.2 à 1 gr. de formiate, environ 15 fois le poids correspondant de sublimé dissous dans 100 à 200 cc. d'eau chaude ; on mélange et on laisse pendant 3/4 d'heure au bain-marie ; au liquide chaud on ajoute de la lessive de soude jusqu'à formation d'un précipité persistant jaune-brun ; on laisse au bain-marie pendant 1/2 heure, et l'on ajoute encore de la lessive de soude pour neutraliser HCl formé ; après dépôt complet, on verse 20 cc. d'HCl concentré ; on remet pendant une heure au bain-marie ; on filtre sur un creuset de Gooch ; on lave le précipité à l'eau chaude ; on sèche pendant 6 à 8 heures à 95-100°, et l'on pèse après avoir laissé séjourner pendant une nuit sur la potasse ou SO_4H_2 . E. S.

Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique. — M. ANTON VORISCK (*Journal of Society of chemical Industry*, 1909, p. 823). — Pour rechercher l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, on prend dans un tube 1/2 ou 1 cc. de l'alcool à essayer ou du distillatum alcoolique, qu'on mélange avec 1 cc. d'une solution d'acide chromique à 0,8 p. 100 ; on ajoute de l'eau pour compléter un volume de 4 à 5 cc. et quelques grains de pierre ponce ; on fait bouillir au réfrigérant ascendant et l'on recueille dans un tube à essais 3 à 4 cc. de distillatum ; on ajoute à ce distillatum une goutte de solution de perchlorure de fer à 0,4 p. 100 et 2 gouttes de solution d'albumine ; on agite, et l'on ajoute 4 à 5 cc. de SO_2H_2 exempt de produits nitrés, en ayant soin de ne pas mélanger les deux liquides ; à la surface de contact des deux couches, on observe, soit immédiatement, soit au bout de quelques minutes, une coloration violette si l'alcool examiné contenait de l'alcool méthylique. Cette recherche est basée sur la formation et la réaction de la formaldéhyde.

La solution d'albumine est obtenue en battant un blanc d'œuf avec 50 cc. d'eau et en ajoutant à la solution 2 gouttes de chloroforme.

Essai rapide pour la recherche de la paraffine dans le saindoux. — M. HERBERT SCHREWSBURY (*The Analyst*, 1909, p. 348). — 5 gr. de saindoux fondu sont mesurés dans une éprouvette graduée et versés dans une fiole de 200 cc. ; on saponifie avec 20 cc. d'une solution de soude glycerinée préparée en mélangeant 100 cc. de solution de soude 10/N (433 gr. de NaOH et 1000 cc. d' H_2O) avec 500 cc. de glycérine. La masse chaude est dissoute dans 50 cc. d'esprit de bois industriel, qu'on ajoute goutte à goutte au moyen d'une pipette. La solution obtenue est refroidie, et l'on observe son aspect après refroidissement. Si elle est claire, on peut conclure qu'il n'existe pas de paraffine. Une proportion de ce composé d'un peu moins de 2 p. 100 donne une solution trouble avec flocons opaques.

Après quelque temps, la solution se prend en gelée ; il en est de même avec le saindoux pur, mais avec celui-ci la gelée est seulement légèrement opalescente et homogène.

2 p. 100 de paraffine donnent de nombreux flocons opaques répartis dans la masse, qui possède une opalescence caractéristique.

H. C.

Recherche du glucose dans le miel et dans le suc de fruits. — M. J. FIEHE (*Pharmaceutical Journal*, 1910, 1, p. 27). — On chauffe au bain-marie une solution de 10 gr. de miel dans 20 gr. d'eau ; on ajoute 1 cc. de solution de tannin à 5 p. 100 pour précipiter les matières albuminoïdes ; on filtre après quelques heures de repos ; à 2 cc. du liquide filtré on ajoute

2 gouttes d'HCl et 20 cc. d'alcool à 94°; s'il y a du glucose, on observe un trouble plus ou moins considérable.

Pour les sucres de fruits, on en prend 10 gr., auxquels on ajoute 10 gr. d'eau et 8 gouttes d'oxalate d'ammoniaque; après ébullition, on traite par un peu de noir animal, et le liquide filtré est traité comme ci-dessus.

A. D.

Essai de la gomme adragante. — M. RUNNE (*Pharmaceutical Journal*, 1910, I, p. 7). — La recherche de l'amidon dans la gomme adragante au moyen de l'iode donne des résultats insuffisants lorsqu'on emploie comme réactif l'eau iodée; il vaut mieux se servir de la solution iodo-iodurée, qu'on fait agir sur le résidu sur filtre d'une décoction de gomme adragante. L'amidon normal de la gomme adragante ne donne pas de coloration bleue appréciable, tandis que l'amidon ajouté prend une coloration bleu-noir intense.

L'addition de gomme arabique est reconnue par son oxydase si le produit n'a pas été au préalable chauffé à 120°.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels. Tome II, troisième fascicule. *Bière. Vin. Cidre et poiré. Alcool et levure pressée. Vinaigre et esprit de bois.* Supplément au tome II, par Post et NEUMANN. Edition française traduite et augmentée par G. CHENU et M. PELLET. 4 vol. de 413 pages. (A. Hermann et fils, éditeurs). Prix : 13 francs.

Le nouveau volume du traité de Post et Neumann correspond à la deuxième partie du fascicule II du tome II de l'édition allemande, les additions considérables effectuées par les traducteurs, MM. G. Chenu et Pellet, ayant nécessité ce fractionnement.

Le chapitre relatif à la bière est dû aux professeurs Dr H. Vogel et Dr C. Bleisch, de Weihenstephan, qui ont traité d'une façon remarquable toute la question relative au contrôle chimique de sa fabrication; on y trouve l'étude des différentes matières premières et de leurs succédanés, celle des produits obtenus en cours de fabrication de la bière elle-même et des sous-produits. L'ensemble constitue une suite rationnelle des diverses analyses ou recherches qu'il serait indispensable de voir exécuter dans tous les brasseries.

Le chapitre du vin est dû au professeur B. Kulisch, de Colmar (Alsace), dont les publications, en matière d'œnologie, font autorité depuis longtemps. L'édition allemande ne comprenait qu'une étude

complète des différentes méthodes officielles allemandes d'analyse des vins, avec un grand nombre de remarques et d'observations sur ces mêmes méthodes. MM. Pellet et Chenu ont tenu à reproduire intégralement tout le travail du professeur Kulisch, estimant que tous ces documents présenteraient un certain intérêt pour les spécialistes français. L'exportation de nos vins en Allemagne étant considérable, nos viticulteurs seront heureux de trouver dans ce chapitre une étude des procédés d'analyse auxquels leurs produits pourraient être soumis dans ce pays.

Les traducteurs ont, en outre, complété cet ouvrage en y ajoutant la description des méthodes officielles françaises, ainsi que celle des principaux procédés de contrôle employés dans la fabrication et le commerce des vins.

Le chapitre cidre et poiré n'existait pas dans l'édition allemande. MM. Chenu et Pellet ont cru devoir donner quelques notions sur le contrôle de la fabrication de ces produits, dont le premier, surtout, présente en France une réelle importance.

Le chapitre concernant l'alcool et la levure pressée est dû au Dr H. Hanow, professeur à l'Institut des industries de fermentation de Berlin. Sa compétence est suffisamment connue, même en France, pour qu'il soit utile d'insister sur l'intérêt que présente son travail; il en est de même pour le chapitre vinaigre et esprit de bois, dû au Dr F. Rottenbach, professeur au même Institut, et ces deux chapitres, mis à jour et complétés au point de vue des méthodes généralement employées en France, rendront certainement de nombreux services aux industries de l'alcool et du vinaigre.

Enfin, MM. Chenu et Pellet ont complété ce volume, qui termine le tome II du traité complet, par un supplément au fascicule 1^{er} de ce même tome. Ces additions, outre quelques nouvelles méthodes d'analyse des chaux, ciments et plâtres, comprennent les conclusions de la Commission des méthodes d'essais des matériaux de construction (ciments, chaux, pouzzolanes, etc.), ainsi que certains documents officiels relatifs aux produits céramiques.

Notions fondamentales de chimie organique, par CH. MOCREU, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, membre de l'Académie de Médecine. — 4 vol. de 354 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 8 fr. 50.

Conçue dans le même esprit que les précédentes, la nouvelle édition que publie l'auteur a été très soigneusement mise au courant des derniers travaux. Une large place y est faite aux réactions catalytiques, ainsi qu'aux méthodes de synthèse basées sur l'emploi des dérivés organo-halogéno-magnésiens. Entre autres composés ou familles de composés récemment découverts, on y trouvera, toujours décrits sous une forme abrégée, concise et claire : les ozonides, les dérivés iodés et iodylés, l'hexaméthylacétone, les cétènes, les sous-oxydes de carbone, les polypeptides, l'azométhane, etc.

Le premier chapitre, relatif aux théories générales, a reçu plusieurs additions importantes. Signalons tout spécialement quelques pages sur la pression osmotique et la réfraction moléculaire.

Les renseignements historiques abondent, et le texte est émaillé d'un

grand nombre de noms propres et de dates, avec de courts exposés à propos des principales questions.

L'auteur a enfin eu l'heureuse idée de terminer son ouvrage par un index alphabétique très complet.

Les élèves des Facultés des sciences, des Ecoles de médecine et de pharmacie, du P. C. N., de l'École polytechnique, de l'École normale, de l'École centrale, de l'Institut agronomique, etc., trouveront dans ces *Notions fondamentales* un guide précieux pour leurs études de chimie. Il leur permettra de suivre avec fruit, et sans jamais perdre pied, cours et conférences, et aussi de comprendre immédiatement et sans difficulté les traités proprement dits et jusqu'aux mémoires originaux.

Les roches et leurs éléments minéralogiques. Description, analyses microscopiques, structures, gisements, par Ed. JANNETAZ, maître de conférence à la Sorbonne, assistant de minéralogie au Muséum. 1 vol. de 704 pages, 20 pl. chromolithographiques, 8 pl. en simili-gravure. (A. Hermann et fils, éditeurs, Paris). Prix : 8 fr. — Cet ouvrage est divisé en trois livres : le premier peut être considéré comme un traité élémentaire de cristallographie physique. Le second, comme un précis de minéralogie, et le troisième est consacré à la description des roches.

Dans le premier livre : *Propriétés générales des minéraux et des roches*, l'auteur donne d'abord les caractères préliminaires, tels que la densité et les différentes méthodes et appareils pour la déterminer, la dureté, l'élasticité, la malléabilité, etc. ; les couleurs en lumière naturelle, les caractères géométriques des minéraux, leur structure, les lois de symétrie, la mesure des angles et les différents systèmes de cristallisation ; puis viennent les propriétés physiques générales, les propriétés optiques, la théorie de la double réfraction, les cristaux à un axe, les cristaux à plusieurs axes, la polarisation, la microscopie et les différents microscopes, la mesure de l'angle des axes, la polarisation rotatoire, la dilatation des cristaux, leur conductibilité et leurs propriétés magnétiques et électriques. Il termine ce premier livre en décrivant les groupements des cristaux, leurs anomalies optiques et leurs caractères chimiques.

Le second livre est consacré à la description des minéraux, et, comme cet ouvrage a surtout un but pratique, l'auteur a réuni les minéraux d'un même métal. Ce livre se termine par une comparaison des notations de Miller et de Lévy.

Le troisième livre traite des roches. Il explique d'abord leur origine et leur arrangement, la détermination de leurs éléments et leur classification. L'auteur donne ensuite leur description avec de nombreuses gravures, dont plusieurs coloriées.

L'ouvrage contient un appendice donnant la méthode pour la détermination des roches et les tableaux des caractères de leurs éléments, un ordre chronologique des roches éruptives et sédimentaires et une bibliographie. A la fin du volume, on trouve deux belles cartes géologiques, l'une de France, l'autre de l'Europe.

En publiant la quatrième édition de son ouvrage, l'auteur n'a pas craint de donner trop de développement aux notions géométriques et optiques nécessaires à la connaissance des roches ; il a voulu faire un

traité complet sur l'ensemble des roches, de façon à satisfaire entièrement ceux qui veulent aborder cette étude ; il a pleinement atteint le but qu'il s'était proposé.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire du ministre de l'Agriculture aux agents du service de la répression des fraudes, concernant la répression des fraudes sur les vins. — Par suite des intempéries, la quantité de vin produite cette année en France sera inférieure à la moyenne des années précédentes, et, dans quelques départements particulièrement éprouvés, la récolte sera presque nulle.

En présence de cette situation, qui provoque une élévation exceptionnelle du cours des vins, le bruit a été répandu que le Gouvernement userait d'une large tolérance dans l'application des lois et règlements sur la répression des fraudes et que, notamment, il ne serait pas interdit aux viticulteurs d'augmenter leur récolte dans une certaine mesure en ajoutant de l'eau à la cuve, et même que la fabrication et la vente des vins de sucre ou des piquettes seraient autorisées.

Il importe que de telles informations ne trouvent pas créance auprès des viticulteurs.

Je vous invite donc à redoubler de vigilance dans la stricte application des lois et règlements concernant la préparation et la vente des vins, et, afin qu'aucun doute ne subsiste dans votre esprit et qu'il vous soit possible de répondre avec la plus grande précision aux questions qui pourront vous être posées par les intéressés, en votre qualité d'agent du service de la répression des fraudes, je crois utile de vous rappeler les points principaux de la législation en vigueur :

1° En aucun cas, on ne peut ajouter de l'eau à la vendange. De même on ne peut y ajouter de l'alcool.

2° Lorsque les raisins sont trop mûrs, il est permis de relever leur acidité en ajoutant dans la cuve de l'acide tartrique pur (lequel acide est un produit extrait industriellement du raisin).

3° Au contraire, lorsque les raisins sont trop verts, et, par conséquent, insuffisamment sucrés, on peut ajouter du sucre à la vendange ; mais on ne peut ajouter à la fois de l'acide tartrique et du sucre ; l'un exclut l'autre.

La quantité de sucre à employer est limitée : elle ne doit pas dépasser 10 kilogr. pour trois hectolitres de vendange ou 2 hectolitres de mout. En outre, l'opération doit être déclarée trois jours au moins à l'avance à la recette bucoliste, en raison de la taxe complémentaire de 40 francs par 100 kilogr., exigible au moment de l'emploi, qui frappe le sucre utilisé.

4° En dehors du sucre ou de l'acide tartrique, rien ne peut être ajouté à la vendange, exception faite toutefois pour quelques substances dont le rôle est exclusivement d'assurer une meilleure vinification : levures sélectionnées, bisulfites alcalins cristallisés purs, acide sulfureux provenant de la combustion des mèches soufrées, tannin, plâtre, phosphate de chaux ou d'ammoniaque. Ces produits n'interviennent, d'ailleurs,

qu'en quantité très faible, dans les conditions fixées à l'article 3 du décret du 3 septembre 1907 sur les vins.

5^o Le vin ainsi préparé ne peut, à son tour, subir aucune addition ; il peut seulement être collé et méché, c'est-à-dire recevoir les soins qu'exige sa bonne conservation, et, en vue d'empêcher le développement de la maladie de la casse, il peut recevoir une addition de 50 grammes d'acide citrique pur par hectolitre. Il est donc formellement interdit d'y ajouter de l'eau, de l'alcool ou du sucre, par exemple, même en faisant connaître ces opérations à l'acheteur, étant bien entendu, d'autre part, que celui-ci reste évidemment libre d'ajouter au vin qu'il consomme tout ce que bon lui semble.

6^o Les marcs résultant du pressurage ou du foulage de la vendange peuvent être utilisés à la fabrication de « vin de sucre » par addition d'eau et de sucre ; mais la boisson ainsi obtenue doit servir exclusivement à la consommation familiale et ne peut, sous aucun prétexte, être vendue ni mélangée au vin.

Le sucre employé à cette fabrication n'est soumis à aucune taxe complémentaire, mais on n'en peut employer plus de 20 kilogr. pour 3 hectolitres de vendanges, ni plus de 20 kilogr. par membre de la famille ou par domestique attaché à la personne, ni, au total, plus de 200 kilogrammes pour l'ensemble de l'exploitation.

En outre, cette fabrication doit faire l'objet d'une déclaration à la recette buraliste.

7^o Les marcs peuvent également être utilisés, par simple addition d'eau, à la préparation de « piquette », mais, comme le vin de sucre, cette boisson doit être réservée à la consommation familiale ; en outre, il est interdit d'en fabriquer plus de 40 hectolitres par exploitation.

8^o Il est donc interdit aux débitants, épiciers, hôteliers, par exemple, de fabriquer, en vue de les vendre, sous quelque dénomination que ce soit, des boissons avec des raisins ou des marcs, du sucre et de l'eau, ou de fabriquer ces boissons pour les mélanger à du vin.

Aucune dérogation ne peut être apportée aux règles que je viens de rappeler et à l'observation desquelles, dans la mesure de vos attributions, je vous prie de veiller avec le plus grand soin pendant la période des vendanges qui commence.

Vous voudrez bien procéder à des prélèvements d'échantillons dans la forme ordinaire, sur tous les produits qui vous paraîtraient suspects et signaler au service des contributions indirectes tous les faits qui vous sembleraient délictueux en ce qui concerne le sucrage des vendanges ou des marcs.

Je vous rappelle que votre qualité d'agent du service de la répression des fraudes vous permet de pénétrer, en vue d'opérer des prélèvements, dans tous les lieux où des vins sont préparés ou détenus en vue de la vente, c'est-à-dire ne sont pas exclusivement réservés à la consommation familiale.

Paris, le 12 septembre 1910.

Prix de la Chambre syndicale de la féculerie. — La *Chambre syndicale de l'industrie et du commerce de la féculerie en France*, dont le siège est à Paris, 48, rue des Petites-Ecuries, toujours à la recherche de tout ce qui peut contribuer au progrès de l'industrie qu'elle représente, a décidé d'offrir un prix de **trois mille**

francs en espèces à l'inventeur d'un appareil ou d'un procédé pratique permettant de reconnaître rapidement et exactement la teneur en fécule des tubercules de pommes de terre.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. G. Salès, secrétaire général, 75, avenue d'Orléans, à Paris.

ERRATA.

Page 152, à la fin de l'article intitulé : *Dosage volumétrique de l'uranium et du vanadium*, au lieu de : *pour oxyder l'uranium de VO² au trioxyde VO³*, lire : *pour oxyder l'uranium de UO² au trioxyde UO³*.

Page 153, à la 5^e ligne de l'article intitulé : *Dosage volumétrique de l'acide sulfocyanique*, au lieu de : *il ne peut pas être estimé directement*, lire : *il ne peut pas être estimé directement par le permanganate de potassium*.

Distinctions honorifiques. — Nous adressons nos félicitations à M. Périno, chimiste à Nice, membre du Syndicat des chimistes, qui vient de recevoir la décoration de *Chevalier du Mérite agricole*.

Les lecteurs des *Annales de Chimie analytique* apprendront avec plaisir que l'Association des chimistes de sucrerie, de distillerie et d'œnologie de France vient d'accorder une médaille d'or à notre collaborateur et ami M. le Docteur P. Carles de Bordeaux, pour ses travaux d'œnologie. 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 Michel, Paris (6).

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

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

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

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage volumétrique du mercure au moyen de l'ammoniaque,

Par M. G. BRESSANIN.

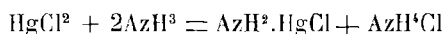
Le Dr A. Archetti (*Bollettino farmaceutico*, 1900, p. 765), se fondant sur le fait que, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de chlorure mercurique, il se forme un précipité blanc de chloramidure mercurique ($AzH^2.HgCl$) ; que la solution mercurique offre une réaction acide aux indicateurs et que, lorsque tout le mercure est précipité par l'ammoniaque, une goutte rend le liquide alcalin, proposait de doser le mercure volumétriquement par un simple titrage ammoniacal. Il proposait comme indicateur la phénolphtaléine et donnait l'équation suivante comme représentant la réaction :



La phénolphtaléine n'étant pas un indicateur convenable pour le titrage des bases faibles, l'équation même de M. Archetti me persuaderait que la méthode ne peut pas conduire à de bons résultats.

En effet, comme la fin de la réaction est marquée par l'alcalinité de la liqueur, il est nécessaire que la molécule d'HCl du deuxième membre de l'équation soit saturée par une seconde molécule d' AzH^3 .

D'après cela, la réaction pouvait être la suivante :



Mais, étant données les conditions dans lesquelles se fait la précipitation, se forme-t-il exclusivement du $AzH^2.HgCl$?

Selon Millon et André, lorsque le chlorure mercurique est en excès, le premier composé qui se forme est le chlorure de mercurammonium $AzH^2.HgCl$ et le dernier terme le chlorure d'oxydimercurammonium $AzH^2(HgO.Hg)Cl$, un grand nombre de composés intermédiaires pouvant encore se former, selon les conditions de la précipitation.

Je me suis donc proposé de contrôler la méthode d'Archetti selon ses indications, et j'ai préparé une solution N/10 de $HgCl^2$, contenant 13 gr. 55 par litre, soit un vingtième du poids moléculaire, et une solution N/10 d' AzH^3 .

Dans un verre, j'ai versé 10cc. d' $HgCl^2$ N/10 en ajoutant

NOVEMBRE 1910.

2 gouttes de phénolphtaléine, puis goutte à goutte de l' AzH^3 N/10; après avoir ajouté 8 cc.55 d' AzH^3 N/10, le liquide paraissait légèrement rose (moyenne d'un certain nombre de déterminations).

Pour m'assurer que tout le mercure était précipité, j'ai filtré et fait agir sur le filtratum l'hydrogène sulfuré; la solution est restée limpide et incolore.

D'après cela, pour précipiter tout le mercure de 10 cc. de $HgCl^2$ N/10, il est nécessaire d'ajouter 8 cc.55 d' AzH^3 N/10.

Selon l'équation de M. Archetti, 5 cc. devraient suffire, et de la relation suivante on aurait :

$$17 : 271 = p : x ; \text{ d'où } x = 0 \text{ gr. } 2317 \text{ de } HgCl^2.$$

Comme nous opérons sur 10 cc. de $HgCl^2$ N/10, soit 0 gr. 1355, on a une erreur en plus de 0 gr. 0962.

Si la réaction s'opère suivant l'équation :



on a la relation suivante :

$$34 : 271 = p : x ; \text{ d'où } x = 0 \text{ gr. } 1158,$$

quantité de $HgCl^2$ inférieure de 14,53 p.100 à la quantité prise.

Evidemment, la réaction n'a pas lieu selon cette dernière équation, car on aurait trouvé équivalente les deux solutions décimales de $HgCl^2$ et d' AzH^3 .

A côté du chloramide $AzH^2.HgCl$, il est très probable que, dans les conditions de l'expérience, il se forme des composés plus complexes de mercurammonium signalés par Millon et André, et, puisque, en suivant les indications d'Archetti, la précipitation des composés amido-mercuriques a lieu avec un déficit d' AzH^3 , j'ai voulu démontrer qu'en opérant avec un excès de solution ammoniacale titrée, on peut éviter l'erreur que je signalais.

Voici comment j'opère : dans un ballon jaugé de 100 cc. bouché à l'émeri, je fais tomber, à l'aide d'une burette graduée, 40 cc. d' AzH^3 N/10, puis 20 cc. d' $HgCl^2$ N/10; je complète le volume de 100 cc. avec de l'eau distillée. Pour titrer l'excès d' AzH^3 , je ne filtre pas afin d'éviter toute perte d'alcali, mais, après agitation, je laisse reposer, et, de la solution limpide surnageante, je prélève, à l'aide d'une pipette, 25 cc., et, en présence du tournesol, je titre l'excès d' AzH^3 avec HCl N/10.

Dans les 25 cc., il restait 5 cc. d' AzH^3 libre; donc, pour 100 cc., 20 cc. d' AzH^3 libre, ce qui fait correspondre parfaitement les deux solutions N/10 de $HgCl^2$ et d' AzH^3 .

J'ai cherché à déterminer approximativement quel est l'excès

d' AzH^3 nécessaire et, d'après mes expériences, j'ai trouvé que, pour obtenir la correspondance entre des solutions équivalentes de $HgCl^2$ et AzH^3 , il faut une quantité d' AzH^3 telle que le rapport moléculaire d' $HgCl^2$ à celui d' AzH^3 soit au moins de 1 à 4. J'ai appliqué le procédé d'Archetti ainsi modifié au dosage de bichlorure de mercure dans les pastilles, en opérant à la touche, quand la coloration m'empêchait d'observer le virage de l'indicateur.

Les résultats obtenus de cette manière correspondent parfaitement avec ceux de la voie pondérale.

Méthode pour le dosage polarimétrique direct du saccharose en présence de quelques sucres réducteurs,

Par M. P. LEMELAND (1).

Qu'il s'agisse de matières premières d'origine végétale (racines, fruits, etc.) ou animale (miels), ou encore de produits pharmaceutiques (sirops, mellites, granulés, etc.), ou industriels (laits en poudre, chocolats, confitures, etc.), on rencontre le plus souvent le saccharose mélangé à d'autres sucres, à des glucosides, ou à une foule de composés tels que les albumines végétales, les pectines, la caséine, toutes substances qui peuvent gêner les procédés analytiques. L'intérêt de ce sucre, au point de vue physiologique, les conditions sans cesse renouvelées de sa recherche et de son dosage, expliquent facilement le grand nombre de travaux dont il a été l'objet.

La question délicate de la recherche du saccharose dans les végétaux a été reprise au point de vue historique et critique par M. Bourquelot (2), à qui l'on doit, en outre, une méthode (3) d'une spécificité beaucoup plus limitée que les procédés chimiques d'hydrolyse, basée sur la propriété que possède l'invertine de dédoubler le saccharose, et qui permet à M. Marcel Harlay (4) de caractériser ce sucre dans un grand nombre d'organes souterrains. Mais si l'invertine peut, à bon droit, être considérée « comme le réactif du sucre de canne libre ou combiné », son

(1) Communication faite à la Société de Pharmacie (27 juillet 1910).

(2) BOURQUELOT. Le saccharose dans les végétaux (*Bull. Soc. Hist. nat. des Ardennes*, X, 1903, p. 8).

(3) BOURQUELOT. Recherche du sucre de canne dans les végétaux à l'aide de l'invertine, et des glucosides à l'aide de l'émulsine (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XIV, 1901, p. 481. C. R., CXXXIII, 1901, p. 690).

(4) MARCEL HARLAY. Le saccharose dans les organes végétaux souterrains (*Thèse. Doct. univ. (Pharmacie)*, Paris, 1905).

emploi implique une expérience suivie pendant plusieurs jours ; pour les recherches analytiques courantes, on s'adresse à l'inversion par les acides ; la variation qui en résulte, soit dans le pouvoir réducteur, soit dans le pouvoir optique du mélange, sert de base au dosage. Mais l'acidité de la liqueur, le temps de l'hydrolyse, la présence d'un sel organique, d'un glucoside ou d'un polysaccharide, une erreur dans la lecture des températures influent sur la précision du résultat ; on sait d'ailleurs combien est large, pour beaucoup d'analystes, l'approximation du saccharose dans les mélanges complexes. Une observation courante nous a conduit à chercher la solution du problème dans une autre direction. On sait que la liqueur de Fehling permet d'oxyder les sucres réducteurs sans que la réaction soit troublée par la présence du saccharose ; nous avons donc cherché un oxydant analogue, mais susceptible de respecter ce dernier. Nous inspirant de la composition des liqueurs cupropotassiques et aussi des recherches de M. Lindet (1), qui réussit à extraire le saccharose en nature de la pomme et du malt, en détruisant le sucre réducteur par un mélange de chaux et de sulfate de cuivre, nous avons d'abord essayé sans succès les solutions alcalines glycéринées de sulfate de cuivre, qu'il fallait employer en trop grand excès ; nous avons ensuite essayé, successivement, puis abandonné l'eau bromée, l'eau iodée, le permanganate de potasse et l'eau de baryte, l'oxyde jaune de mercure, qui ne sont pas sans action sur le saccharose. On ne pouvait songer au perchlorure de fer, dont l'action inversive sur le saccharose a été précisée par M. Hérissey (2).

Nous nous sommes enfin adressé à l'eau oxygénée ; ce réactif avait déjà été employé par Cross, Bevan et Claude Smith. Ces auteurs (3) obtinrent, par l'action de l'eau oxygénée en présence de sels ferreux sur le glucose, le lévulose et le sucre de canne, des produits réducteurs que R. S. Morrell et J. Murray Crofts (4) caractérisèrent l'année suivante comme les osones correspondantes. Nous l'avons employée dans des conditions différentes : nous avons constaté, en effet, qu'un certain nombre de sucres réducteurs (arabinose, glucose, lévulose, galactose, lactose), chauffés au bain-marie en solution aqueuse, en présence d'une trace de

(1) L. LINDET. *Bull. Soc. Chim. de Paris* (3), XI, 1894, p. 48.

(2) H. HÉRISSEY. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], I, 1895, p. 358, et II, 1895, p. 203.

(3) *Chem. Soc.*, 1893, t. LXXIII, p. 463, d'après *Bull. Soc. Chim.* Paris (3), XXII, 1899, p. 953.

(4) *Id.*, 1899, t. LXXV, p. 786, d'après *Bull. Soc. Chim.*, Paris (3), XXII, 1899, p. 953.

bioxyde de manganèse, voient disparaître d'abord leur pouvoir rotatoire, puis leur pouvoir réducteur, par addition ménagée d'eau oxygénée alcalinisée, tandis que le saccharose est respecté. Nous nous sommes arrêté à la technique suivante :

Etant donné un mélange des sucres réducteurs ci-dessus et de saccharose, en solution aqueuse, déterminer son pouvoir réducteur, l'exprimer en lactose si ce sucre existe dans le mélange, ou en glucose dans le cas contraire; en prélever une prise d'essai choisie d'après sa teneur présumée en saccharose, l'introduire avec 0gr.50 de bioxyde de manganèse dans un matras de 100 cc., qu'on plonge dans un bain-marie bouillant, puis, l'équilibre de température étant établi, introduire peu à peu, dans le matras, pour chaque gramme de sucre à détruire, le mélange suivant :

Eau oxygénée officinale	30 cc.
Soude caustique à 36°.	2 cc.

Ces quantités de réactifs conviennent pour détruire 1 gr. de lactose, qui, de tous les sucres examinés, s'est montré le plus résistant; à plus forte raison sont-elles suffisantes pour tous les autres; pour des quantités plus grandes, on calculera proportionnellement les doses de mélange oxydant à employer et, pour 10 à 20 gr. de sucre réducteur à détruire, on augmentera jusqu'à 2 gr. le bioxyde de manganèse.

L'opération se conduit aisément en 35 à 45 minutes, mais la température du bain-marie est nécessaire, et à 60° centigrades la réaction est incomplète. La totalité de l'eau oxygénée étant employée, laisser refroidir, neutraliser exactement par l'acide azotique dilué, décolorer au noir, ou mieux déféquer à l'acétate de plomb, compléter 100 cc., filtrer et examiner au polarimètre. En opérant ainsi avec une solution des sucres réducteurs ci-dessus, on obtient une liqueur optiquement inactive et ne réduisant plus le réactif cupropotassique. Par contre, le saccharose, qui est attaqué par la soude en solution dans l'eau distillée à la concentration du réactif, est respecté par la même concentration en soude, en présence de l'eau oxygénée et du bioxyde de manganèse. Il en est de même de la dextrine.

Les expériences suivantes permettent de se rendre compte de la précision de cette méthode :

20 gr. de glucose sont dissous avec 2 gr. de saccharose dans 100 cc. d'eau, et la liqueur est additionnée de 2 gr. de bioxyde de manganèse; on porte au bain-marie, et l'on ajoute peu à peu un mélange de :

Soude à 36°.	20 cc.
Eau oxygénée officinale.	600 cc.

Après refroidissement, on neutralise presque complètement, et l'on évapore au bain-marie pour obtenir finalement 400 cc. de liqueur ; après décoloration (1), on observe au polarimètre :

$$\alpha = + 42', \text{ pour } l = 2^{\text{dm}},$$

alors qu'une solution témoin de saccharose nous donnait :

$$\alpha = + 40', \text{ pour } p = 0\text{gr.}50, v = 100 \text{ cc. et } l = 2^{\text{dm}},$$

et qu'une solution de 10 gr. de glucose, traitée comme il vient d'être dit, nous donnait dans les mêmes conditions de dilution :

$$\alpha = + 1'.$$

Pour rechercher le saccharose dans des mélanges où sa proportion vis-à-vis des sucres réducteurs est extrêmement faible, on peut mettre à profit sa solubilité dans l'alcool à 91° (cfr. M. Lindet, *loc. cit.*) témoin l'expérience suivante :

On mélange intimement 1 gr. de saccharose et 25 gr. de glucose, et on laisse le tout en contact avec 100 cc. d'alcool à 91° *neutre* pendant 24 heures, à la température du laboratoire, en agitant fréquemment ; au bout de ce temps, la partie insoluble, séparée au centrifugeur, est lavée à deux reprises avec 50 cc. chaque fois d'alcool à 91°, et, les liqueurs alcooliques étant réunies et distillées sur une trace de carbonate de chaux, on détruit les sucres comme nous l'avons indiqué. On obtient ainsi une liqueur qui donne :

$$\alpha = + 1^{\text{m}}14 \text{ pour } l = 2^{\text{dm}}2 \text{ et } v = 110 \text{ cc.}$$

alors qu'une liqueur témoin de saccharose donne :

$$\alpha = 1^{\text{m}}48', \text{ pour } l = 2^{\text{dm}}2, v = 110 \text{ cc., } p = 1 \text{ gr.}$$

La méthode ci-dessus trouvera donc son application dans la plupart des cas où il s'agit de doser le saccharose en présence de sucres réducteurs ; une cause d'erreur doit cependant être mentionnée, c'est la présence du maltose ; nous n'avons pu détruire ce sucre par aucun traitement respectant le saccharose ; une solution de 0gr.40 maltose complétée à 100 cc., après le traitement ci-dessus, donnait encore : pour $l = 2^{\text{dm}}$, $\alpha = 16'$.

Par contre, en l'absence de ce sucre, cette méthode conduit facilement à la recherche de la dextrine sur le mélange préalablement interverti (s'il contient du saccharose) ; mais ce n'est là

(1) Dans toutes nos expériences, nous n'avons eu recours, pour décolorer les liqueurs obtenues, qu'au noir animal, mettant de côté toutes les méthodes de défécation, afin de laisser en solution tous les produits de la réaction. L'inactivité de ceux-ci étant établie, on a tout avantage, en pratique, à recourir à l'acétate de plomb, qui défèque parfaitement les liqueurs neutralisées.

qu'une des applications sur lesquelles nous nous proposons de revenir.

Innocuité de l'acide sulfureux dans les vins,

Par M. P. CARLES.

Depuis quelques années, on fait, dans tous les pays, une guerre soi-disant hygiénique aux vins renfermant de l'acide sulfureux.

En France, la propriété viticole et le commerce vinicole, surtout en Gironde, en ont beaucoup souffert; aussi les divers Syndicats intéressés ont-ils fait appel au groupe bien connu des chimistes œnologues bordelais et les ont-ils chargés de constituer une Commission compétente pour donner son avis sur la question.

Les chimistes ont sollicité le concours de physiologistes et de médecins, et tous (1) se sont efforcés, pendant des mois, de rechercher la vérité par des méthodes scientifiques et en expérimentant finalement sur l'homme lui-même.

M. Gautrelet, professeur agrégé de physiologie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, a été chargé du rapport de cette Commission. Nous en donnerons ultérieurement un résumé; mais nous pensons que, dès maintenant, les lecteurs de^s *Annales de chimie analytique* accueilleront favorablement les explications suivantes.

Lorsque la Société de médecine de Bordeaux a mis à son ordre du jour la discussion du rapport de M. Gautrelet, plusieurs membres de cette Société nous ont demandé pourquoi l'innocuité de l'acide sulfureux ajouté au vin avait autant d'importance qu'on le prétend.

C'est pour répondre à cette question que nous avons écrit ce qui va suivre, et il nous a paru que notre réponse pourrait intéresser les chimistes.

L'acide sulfureux est un antiseptique et un microbicide. C'est de tous le plus anciennement connu, le plus inoffensif, le plus efficace.

Lorsqu'on brûle dans un fût une mèche de soufre, on vise, en principe, les microbes du bois; mais si le fût est mis peu de temps après en usage, ce soufre brûlé aseptise en réalité le vin rouge ou blanc ou toute autre boisson qu'on y loge. De cette façon, en effet, on tue non seulement les microbes de ce vin, mais on rend aussi le milieu impropre à la pullulation de ceux qu'on

(1) La Commission insiste sur ce fait que, parmi ses membres, nul n'était propriétaire de vignes et n'était à aucun titre intéressé dans la question.

pourrait y introduire plus tard dans les diverses manipulations auxquelles le vin est soumis ; on prévient ainsi les maladies œnologiques qui, toutes, ont une origine microbienne.

Si certains vins blancs de la Gironde, tels que les Sauternes, les Barsac, en réclament plus que d'autres, en voici le motif : ces vins sont doux ; tous doivent renfermer un excès de sucre, qui est la base de leur finesse, de leur valeur marchande. Pour obtenir cet excès de sucre, on est obligé d'attendre que le raisin soit surmûri et même en partie desséché. Cette perte d'eau ne peut pas se produire en Gironde comme dans le Roussillon, l'Algérie ou l'Espagne avec le soleil d'été. La maturité n'arrive guère dans nos contrées qu'en octobre, époque où les nuits sont fraîches et longues, où le sol est humide et le soleil à demi-voilé. Sous l'influence de cet état atmosphérique, le raisin mûr est rapidement envahi par un champignon microscopique, qui lui donne un aspect cendré et que, pour cette raison, on appelle *botrytis cinerea* ou pourriture noble. Les milliers de parasites qui vivent sur la baie du fruit absorbent son jus et principalement son eau, de telle sorte qu'au bout de peu de jours le raisin se ride, diminue de volume, prend un aspect disgracieux, mais s'enrichit en sucre. C'est une dessiccation indirecte. Comme elle ne se manifeste qu'irrégulièrement, on est obligé de trier le raisin, de ne prendre que le pourri, de faire les vendanges en quatre, cinq et six fois, quelquefois davantage.

Malheureusement, en vivant ainsi, le *botrytis* introduit dans le jus de la baie (1), une oxydase particulière, qui persiste jusque dans le vin fait. Cette diastase a la propriété, lorsqu'on met le vin au contact de l'air, de l'altérer rapidement en attirant sur lui l'oxygène. Dans la barrique même, le vin n'est pas absolument à l'abri de cette altération, à cause des pores du bois, de l'ouverture des bondes, des soutirages intermittents.

C'est pour combattre l'action néfaste de cette oxydase qu'on a recours à l'acide sulfureux. Mais, comme cet agent chimique s'oxyde lui-même par le seul effet de l'air, on est obligé de le renouveler plusieurs fois par an et de faire plusieurs méchages. Si l'on y manquait, le jaune d'or du vin prendrait l'aspect de lessive des ménages ; son bouquet se changerait en celui de méchante vinasse ; la délicatesse hors ligne de sa saveur se trans-

(1) Ce *botrytis*, sans lequel on ne peut faire en Gironde de vin blanc doux-cœureux de grande race, cause au contraire au vignoble rouge de véritables désastres. C'est lui qui, par son oxydase, provoque la maladie de la casse, qui insolubilise la couleur. On guérit aussi cette maladie par l'acide sulfureux.

formerait en celle d'une mauvaise tisane de gentiane. Bref, sans acide sulfureux, ces vins inimitables deviendraient infects.

En dehors de ces grands vins bordelais, il en existe d'autres en Gironde, en France et même au delà, qui sont secs. Cette sécheresse atteint quelquefois un état d'acidité qu'on appelle de la verdeur. Le goût public, sans s'en rendre exactement compte, ne veut pas de ces vins ; il réclame plus de moelleux et même une pointe de douceur, ce qui signifie un peu de sucre indécomposé à la cuve. Comme tous ces vins proviennent de raisins simplement mûrs (ou non surmûris), tout le sucre a disparu à la cuve, de telle sorte que, pour donner satisfaction au consommateur, il n'y a pas d'autre moyen que de les adoucir avec des moûts qu'on a mutés, en cours de fermentation, avec des doses massives d'acide sulfureux. Mais dès que ce moût est dilué dans la masse vineuse, son sucre se remet à fermenter et le vin redevient sec. Or, en fermentant, il se trouble, il dépose, et le gaz carbonique qu'il dégage fait sauter le bouchon ou casse les bouteilles. A cette situation, il n'y a qu'un remède : c'est d'empêcher la fermentation de ce sucre à l'aide de l'acide sulfureux et avant la mise en bouteilles.

Cela arrive, non seulement en Gironde, mais dans tous les pays à vins blancs de force alcoolique moyenne, c'est-à-dire de consommation courante et même de demi-luxe.

L'ensemble de ces faits marque donc combien il importe que l'emploi de l'acide sulfureux aux doses légales ne soit pas nuisible. Mais n'oublions pas que, pour convaincre les médecins, les hygiénistes et plus encore le bon sens public, il est nécessaire :

1^o Que les essais soient faits sur l'homme ;

2^o Que l'acide sulfureux soit absorbé non en capsules, ou à l'état de sel, ou en solution aqueuse plus ou moins concentrée (ainsi qu'on l'a fait en Suisse ou aux États-Unis), mais uni au vin, comme à l'ordinaire ;

3^o Que le vin ainsi soufré soit pris aux repas, ainsi que le font tous les jours la très grande majorité des consommateurs du monde entier.

Telle a été la façon d'agir de la Commission bordelaise. Il était vraiment impossible de donner à ses conclusions, relativement à l'innocuité de l'acide sulfureux, une base plus solidement établie.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

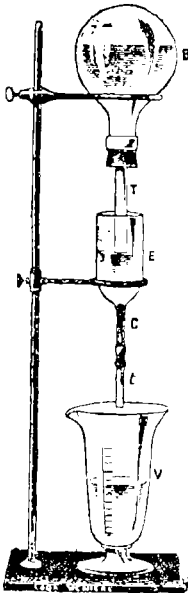
Nouvelle méthode de dosage du mercure dans l'urine. — M. le Dr MENIÈRE (*Bulletin médical* du 29 juin 1910).

— Dans un ballon de 2 litres on introduit :

HCl pur. λ	50 gr.
Urine à analyser.	1 litre.

On chauffe et, aussitôt que l'ébullition commence, on ajoute 30 gr. de permanganate de potasse par pincées successives de 0gr.20 à 0gr.30.

La réaction est très violente; il faut procéder prudemment pour éviter les projections et la perte d'une partie du liquide; cependant l'opération doit être menée rondement et terminée en 15 à 20 minutes, afin d'éviter une trop grande volatilisation du sel mercuriel; l'urine est alors filtrée pour la séparer du précipité de sesquioxyde de manganèse, et elle doit passer *claire et incolore comme de l'eau de roche*, sinon on devrait reprendre à chaud la décoloration par addition de 5 à 10 gr. de permanganate.



D'autre part, on a monté le petit appareil que montre la figure ci jointe; à un ballon B de 1 litre on adapte un tube T, long de 10 centim. et de 15 à 20 millim. de diamètre; ce tube plonge dans un entonnoir E de forme spéciale et dont la douille C est constituée par un tube bien calibré de 8 centim. de longueur et de 2 millim. de diamètre intérieur; ce tube est relié par une bague en caoutchouc au tube *t*, long de 5 centim. et capillaire (deux dixièmes de millim.) Enfin, une éprouvette ou un verre gradué reçoit le liquide au fur et à mesure de son écoulement.

On introduit dans le tube C 1 gr. de limaille de cuivre rouge très fine, en ayant soin de la mouiller au préalable. Cette limaille occupe ainsi toute la hauteur du tube C; on rejette l'eau et les parcelles de cuivre qui pourraient surnager, et l'on introduit un minuscule bourdonnet d'ouate entre les tubes C et *t*, afin d'empêcher l'obstruction de ce dernier. L'urine est alors introduite dans le ballon B, qui est renversé dans l'entonnoir.

Normalement il doit s'écouler par le tube *t* 20 gr. d'urine à

l'heure *au maximum*, soit environ 4 gouttes à la minute, et jamais davantage; pour se tenir dans ces limites, il suffit, suivant les circonstances, de lever ou d'abaisser le support du ballon. L'opération dure donc environ quarante heures, et c'est à ce prix et grâce à toutes ces conditions qu'on arrive à épuiser l'urine de la totalité du mercure.

Il faut ensuite séparer le mercure du cuivre amalgamé au passage; à cet effet, on lave successivement la limaille à l'eau tiède, à l'eau additionnée de 1/10 de soude ou de potasse caustique, puis à l'alcool à 95°, et on la laisse sécher sur une feuille de papier buvard.

On l'étale alors sur une feuille de tôle très mince (de 2 à 3 dixièmes de millim. d'épaisseur), occupant une surface égale à celle d'une pièce de 2 francs, et on la recouvre d'un verre de montre ou d'une capsule en verre de 5 centim. de diamètre; posant ce petit appareil sur un support métallique et tenant à la main une lampe à esprit de vin à petite flamme, on s'arrange pour que l'extrémité de la flamme vienne lécher la face inférieure de la tôle pendant environ deux secondes. Cette manœuvre des plus délicates exige une grande attention; un chauffage insuffisant ne dissocie qu'une partie de l'amalgame; s'il est trop intense ou trop prolongé, le mercure s'échappe au dehors.

Le verre de montre, examiné aussitôt après refroidissement, présente, même pour les quantités les plus minimales, une empreinte de *buee mercurielle* plus ou moins dense, qui recouvre parfois tout le verre. Si l'œil ne percevait rien, il faudrait contrôler avec le microscope; c'est qu'on serait en présence de millièmes de milligramme.

On laisse tomber au centre de l'empreinte trois gouttes de teinture alcoolique d'iode du Codex, et l'on imprime au verre de montre un lent mouvement de rotation, de façon à mettre la teinture successivement en contact avec tous les points de sa surface, après quoi on laisse l'alcool s'évaporer, et l'on porte le verre de montre à 20 ou 30 centim. au-dessus de la flamme d'une lampe à esprit de vin jusqu'à ce qu'on voie apparaître nettement la coloration rouge écarlate du bi-iodure de mercure. Ce sel, examiné au microscope, se présente sous forme d'arborisations variées, parfois très élégantes, roses ou rougeâtres, absolument pures et par conséquent différentes de ce qu'on obtient avec les vapeurs d'iode, qui donnent toujours un mélange de bi-iodure, de proto-iodure, de mercure métallique et d'iode libre.

Muni de deux solutions d'iodure de potassium contenant l'une 5 centigr. de ce sel pour 100 gr. d'eau distillée, et l'autre 5 milligr. seulement, et destinées, la première aux doses apparemment fortes et la deuxième aux doses faibles de bi-iodure, on dissout le sel mercuriel en laissant tomber goutte à goutte l'une des deux solutions et en agitant avec un petit pinceau d'ouate

enfilé dans la partie effilée d'un tube en verre, qui sert en même temps à détacher le biiodure très adhérent. Lorsqu'on n'aperçoit plus traces de biiodure et que le liquide est devenu parfaitement limpide et incolore, on pèse ou l'on mesure la quantité de solution employée.

Sachant que 0gr.001 de bi-iodure exige, pour se dissoudre, 10 cc. de solution faible ou 1 cc. de solution forte, si, par exemple, on a dû employer 7 cc. de solution faible, on en déduit qu'il y avait 0gr.0007 de bi-iodure sur le verre de montre. Comme le bi-iodure contient 56 p. 100 de mercure, on en conclut que la quantité de mercure totale est égale à 0gr.000392.

Correction. — Avec cette méthode, une double correction s'impose. Il faut, en effet, tenir compte de la perte résultant de l'abandon de 1/5 de l'urine contenue dans la bouillie manganique qui reste sur le filtre après destruction de la matière organique, et de la perte d'une certaine quantité de sel mercuriel sous l'influence de l'ébullition. D'après les nombreux essais faits sur ce dernier point, j'estime qu'il faut majorer la quantité trouvée de 1/4. Ainsi, dans l'exemple précédent, à 0gr.000392 on devra ajouter 0gr.000098, ce qui donnerait, comme résultat définitif, 0gr.00049. Si l'on opérait dans une capsule au lieu d'un ballon, les pertes seraient encore plus importantes.

Dosage de la ferripyryne. — MM. ASTRUC et BOUISSON (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1910) — La ferripyryne est une combinaison bien définie d'oxyde de fer et d'antipyryne; pour en faire l'essai, on dose l'antipyryne.

Pour pratiquer ce dosage, on se sert de la méthode imaginée par M. Bougault, qui consiste à précipiter l'antipyryne à l'aide d'une solution alcoolique d'iode en présence du sublimé, ou de la méthode proposée par M. Lemaire, consistant à faire la précipitation à l'aide de l'aide picrique.

Avant de faire intervenir la solution d'iode ou celle d'acide picrique, il faut séparer l'oxyde de fer; la ferripyryne est dissoute dans l'eau; on ajoute à la solution une quantité suffisante de potasse pour précipiter l'hydrate ferrique, et l'on opère en présence de la phtaléine du phénol; pour amener la neutralité de la liqueur, il faut employer 6 molécules de potasse pour 1 molécule de ferripyryne. Lorsqu'on a ainsi précipité l'hydrate ferrique, on obtient une solution limpide et incolore, sur laquelle on fait agir la solution alcoolique d'iode en présence du sublimé. De la quantité d'iode absorbée on déduit facilement la proportion d'antipyryne et, par suite, celle de ferripyryne. Une molécule de ferripyryne correspond à 3 molécules d'iode.

Si l'on fait le titrage de l'antipyryne à l'aide de l'acide picrique, on commence également par précipiter l'hydrate ferrique, mais on emploie à cet effet la soude et non la potasse, qui pour-

rait être précipitée par l'acide picrique. Lorsqu'on a obtenu une solution neutre à la phénolphthaléine, on porte le volume de cette solution à 100 cc.; on filtre; on prend 50 cc. du filtratum, auxquels on ajoute 50 cc. de solution N/20 d'acide picrique; on agite; on filtre pour séparer le picrate d'antipyrine; on prend 50 cc. du nouveau filtratum, et l'on détermine, à l'aide d'une solution N/20 de soude, la quantité d'acide picrique non combinée à l'antipyrine. Soit n le nombre de cc. de soude N 20 employés; on peut facilement calculer la quantité de ferripyridine se trouvant dans le produit essayé, sachant que le poids moléculaire de ce corps est 889 et qu'une molécule de ferripyridine correspond à trois molécules d'acide picrique. La formule à appliquer est la suivante :

$$\frac{(50 - n \times 2)}{3} \times 2 \times \frac{889}{20 \times 1.000} = \frac{(50 - n \times 2)}{3} \times \frac{889}{10.000}$$

Isomaltol. — M. BACKE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 4 juillet 1910). — M. Backe a montré (voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 312) que, par l'action combinée d'un enzyme et de la chaleur sur l'amidon, il se forme un corps analogue, mais non identique, au maltol.

Ce corps a la même formule que le maltol ($C^6H^6O^3$); aussi M. Backe lui a-t-il donné le nom d'*isomaltol*. Ses cristaux sont solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'éther et le benzène; il se dissout dans l'eau chaude, moins bien dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole. Il fond à 98°. Il rougit le tournesol et se dissout dans le carbonate de soude; ses solutions alcalines sont jaunâtres.

Il réduit la liqueur cupropotassique à chaud; il réduit à froid les solutions ammoniacales de nitrate d'argent. Il donne de l'iodeforme avec l'iode et la potasse. Il donne, avec le sulfate de cuivre, des cristaux verts d'un composé qui a pour formule $Cu(C^6H^5O^3)_2 + H^2O$; avec le diazométhane, l'isomaltol donne un dérivé méthylé $C^6H^5O^3 (CH^3)$, qui cristallise dans l'éther en tablettes dures, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 102°. Le dérivé correspondant du maltol fond à 114°.

L'isomaltol appartient à la même famille que le maltol, mais l'hydrolyse de son éther méthylique ne donne que de l'acide formique, sans acide acétique.

Par oxydation, l'isomaltol donne un composé d'odeur caractéristique; ce composé se forme au contact de la liqueur de Fehling, du permanganate de potasse et de l'oxyde d'argent. Il s'en produit aussi dans l'hydrolyse de l'éther méthylique de l'isomaltol.

Dans la préparation de l'isomaltol par distillation de la poudre de biscuit, du sucre, etc., avec un acide, on obtient aussi une faible quantité de maltol, et si, au lieu de distiller, on épure la

poudre de biscuit par l'éther ou le chloroforme, on recueille surtout du maltol avec très peu d'isomaltol. On pouvait, par suite, croire que ce dernier provient d'une transformation du maltol; il n'en est rien, car le maltol résiste absolument à l'action de l'acide phosphorique bouillant sans s'isomériser. Il est donc bien établi que l'isomaltol se forme seulement par la distillation acide d'un corps qui s'est produit dans les mêmes conditions que le maltol, car, sans enzyme et sans cuisson préalable, les matières amylacées ne donnent rien.

Dans des circonstances favorables, on peut ainsi, par distillation, obtenir 7 centigr. d'isomaltol par kilogr. de poudre de biscuit, alors qu'il ne se trouve réellement, dans ce même poids de farine, que 1 milligr. environ de maltol et seulement des traces d'isomaltol, l'un et l'autre pouvant être extraits par l'éther.

Les mélanges de maltol et d'isomaltol se laissent facilement séparer par sublimation. L'isomaltol étant déjà volatil à la température ordinaire; il suffit d'une faible quantité de maltol (fusion 159°) pour abaisser le point de fusion de l'isomaltol de 98° à 80-90°.

Recherche de la cryogénine dans l'urine. — M. DENI-GÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août 1910).

— La coloration verte que donnent, même à froid, avec la liqueur de Fehling, les urines renfermant de la cryogénine suffit pour caractériser la présence de ce corps, mais cette réaction peut faire défaut lorsque l'urine a subi la fermentation alcaline. dans ce cas, la cryogénine s'est oxydée au contact de l'oxygène atmosphérique; la couche supérieure de l'urine, directement exposée à l'air, prend une teinte jaune qui peut devenir très intense et qu'on peut confondre, quoiqu'elle soit moins brune, avec celles que produisent, dans les mêmes conditions, les alcaptones du type homogentisique. Cette coloration de l'urine se produit encore plus rapidement si, avant d'être en contact avec l'air, elle a été additionnée d'un alcali caustique, et surtout si l'on ajoute à l'urine ainsi alcalinisée de l'eau oxygénée, ou un perborate, un persulfate, un percarbonate alcalin. Le maximum d'intensité est obtenu si l'on ajoute à 10 cc. d'urine, fermentée ou non, 2 ou 3 gr. de bioxyde de plomb ou de manganèse, puis 5 à 6 gouttes de lessive de soude; le filtratum qu'on obtient est jaune-orangé (nuance bichromate de potasse); la teinte est celle du chromate neutre, si l'urine contient peu de cryogénine; d'ailleurs, la teinte jaune-orangé passe au jaune-chromate si l'on dilue l'urine.

Cette réaction, qui est sensible et qui se prête à un dosage colorimétrique, ne saurait être confondue avec celle que donnent les alcaptones vraies avec le bioxyde de plomb en milieu alcalin.

Les urines à cryogénine sont également colorées en jaune lorsqu'on les additionne de leur volume de sulfate acide de mercure (bioxyde de mercure 5 gr., SO^4H^2 20 cc., eau distillée 100 cc.) ; après un contact de quelques instants, on filtre. et l'on obtient un filtratum d'autant plus jaune que l'urine contient plus de cryogénine.

Si l'on remplace le sulfate acide de mercure par l'acétate mercurique (acétate de mercure 5 gr., acide acétique 4 cc., eau distillée 100 cc.) et si l'urine contient suffisamment de cryogénine, on obtient un précipité dont la teinte, qui est blanche ou à peine jaunâtre pour les urines normales, peut aller jusqu'au rouge-saumon avec les urines à cryogénine.

Réactif clinique de l'urobiline, de l'urobillinogène et du sang. — M. ALBERT FLORENCE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 août 1910) — Les procédés de recherche de l'urobiline exigent des précipitations et des filtrations qui en rendent l'application difficile cliniquement ; M. Albert Florence utilise le réactif suivant, qui agit comme réducteur et qui peut transformer l'urobillinogène en urobiline :

Pyridine	10 gr.
Alcool	10 —
Chloroforme	10 —
Acétate de zinc.	1 — 50

Ce réactif se conserve parfaitement.

On prend dans un tube 2 à 3 cc. d'urine et le double de réactif ; on agite sans émulsionner ; on laisse évaporer ; la couche inférieure est et reste incolore, si l'urine ne renferme ni urobiline, ni urobillinogène ; elle prend une fluorescence verte si elle renferme de l'urobiline ; elle devient peu à peu fluorescente, si l'urine contient de l'urobillinogène ; elle est verdâtre, si l'urine contient de la biliverdine, qui bientôt, par transformation, devient également fluorescente ; elle devient rose ou rouge-cerise s'il y a du sang.

Dans tous ces cas, on a des spectres de bande d'une grande pureté. Les réactions sont assez intenses pour permettre d'estimer approximativement la richesse de l'urine en pigment.

Ce réactif a l'avantage de n'exiger aucune manipulation, pas même de filtration.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du titane. — M. B. NEUMANN (*Stahl und Eisen*, 1910, p. 457, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1910, p. 518). — On chauffe au chalumeau la substance dans un creuset de

platine, puis on ajoute dix fois son poids de bisulfate de potassium ; le creuset est couvert, puis chauffé doucement jusqu'à fusion ; après refroidissement, on dissout dans 100 cc. de SO^2H^2 (1 : 3 ou 1 : 5) ; la silice est filtrée, calcinée, puis reprise par l'acide fluorhydrique, et le résidu d'acide titanique trouvé, redissous, est ajouté à la solution principale ; on neutralise par AzH^3 ; on fait bouillir, et l'on ajoute quelques gouttes d' AzH^3 pour compléter la précipitation de l'acide titanique ; on lave à l'eau et avec AzH^3 , et l'on calcine jusqu'à poids constant.

On a ainsi l'ensemble de l'acide titanique, de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Comme précédemment, une deuxième prise d'essai est dissoute : on ajoute 2 gr. d'acide tartrique à la solution ; on neutralise par AzH^3 ; on chauffe à 60° , et l'on sature d'hydrogène sulfuré ; le sulfure de fer est filtré, puis dosé ; pour doser l'alumine, le mélange des oxydes, calcinés, est fondu avec 20 à 25 parties de carbonate de sodium et de borax à parties égales ; on ajoute encore la moitié de ce mélange, et, après refroidissement, on reprend par l'eau froide. L'alumine se dissout sous forme d'aluminate ; le fer et le titane restent insolubles.

P. T.

Dosage du thorium dans les sables monazités. — MM. R. J. MEYER et M. SPETER (*Chem. Zeit.*, 1910, p. 306, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1910, p. 486). — Les auteurs ont constaté que l'acide iodique est le meilleur réactif pour la séparation du thorium : 50 gr. de minerais sont chauffés avec 100 cc. de SO^2H^2 pendant six heures à 250° ; après refroidissement, on ajoute 500 cc. d'eau froide, et on laisse en contact, en agitant fréquemment, jusqu'à dissolution des sulfates ; on filtre, et l'on complète 1000 cc. ; on prélève 100 cc., auxquels on ajoute 50 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) et l'on refroidit ; on ajoute une solution de 15 gr. d'iodate de potassium dans 50 cc. d' AzO^3H concentré, puis 30 cc. d'eau, et l'on refroidit de nouveau ; il se forme un précipité blanc d'iodate de thorium, floconneux, qui se dépose rapidement ; on agite pendant une demi-heure, et l'on filtre ; on lave le becherglass avec une solution de 2 gr. d'iodate de potassium dans 50 cc. d' AzO^3H et 200 cc. d'eau ; le précipité est de nouveau lavé dans le même becher, agité avec 100 cc. de liquide de lavage, puis recueilli sur le même filtre ; le précipité est ensuite replacé dans le becher avec de l'eau chaude ; on fait bouillir et l'on ajoute 30 cc. d' AzO^3H , qui dissout l'iodate de thorium ; on reprécipite l'iodate par addition de 4 gr. d'iodate de potassium dans un peu d'eau chaude et d' AzO^3H dilué ; on filtre et on lave comme précédemment. L'iodate de thorium pur et exempt de cérium est lavé, réduit par SO^2 en solution chlorhydrique, précipité par AzH^3 et lavé jusqu'à élimination complète

de l'iode ; l'hydrate est dissous dans HCl dilué : la solution est précipitée par un excès d'acide oxalique, puis filtrée, et le précipité, après lavage à l'eau acidulée, est calciné, puis l'oxyde est pesé.

P. T.

Détermination du nickel par la diméthylglyoxime.

— M. P. BOGOLUBOFF (*Stahl und Eisen*, 1910, p. 458, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1910, p. 493). — Des dosages comparatifs exécutés avec la diméthylglyoxime, en calcinant le précipité, en le séchant seulement, et d'autre part, en précipitant le nickel par voie électrolytique, ont montré qu'il n'y a aucun danger de perte par la calcination du précipité ; les résultats sont quelquefois légèrement plus élevés.

Le filtre et le précipité sont doucement chauffés dans le creuset jusqu'à complète carbonisation, sans flamme, puis la température est progressivement élevée jusqu'à incinération du filtre ; enfin, le résidu est fortement calciné.

Pour le dosage du nickel dans l'acier au nickel, il est préférable d'enlever préalablement le fer par l'éther, d'ajouter au résidu de l'extraction un excès d' AzH^3 et de l'acide tartrique, et de précipiter par la diméthylglyoxime.

P. T.

Analyse de la zircoue naturelle. — MM. S. WEISS et R. LEHMANN (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1909, p. 178, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 150). — Le minerai soigneusement pulvérisé est fondu avec 4 à 5 fois son poids de bisulfate de sodium ; le produit fondu est dissous dans l'eau, et l'on filtre pour séparer un peu de silice ; on traite par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le platine provenant de la fusion ; on filtre et l'on évapore trois fois à siccité à 110^0 pour insolubiliser la silice ; on filtre ; on lave, et l'on pèse SiO^2 ; on reprend par HFl et la petite quantité de zircoue qu'on trouve est réunie, après fusion au bisulfate, à la liqueur primitive ; on neutralise le filtratum par AzH^3 ; on ajoute un excès d'oxalate et de tartrate d'ammonium ; on chauffe légèrement, et l'on ajoute du sulfure d'ammonium ; on chauffe pendant une heure à une douce température, et le précipité de sulfure de fer et d'alumine est filtré ; on évapore le filtratum à siccité et l'on calcine ; on fond le résidu au bisulfate de sodium, et l'on reprend par l'eau ; la solution est ensuite additionnée d'eau oxygénée et de soude caustique, qui précipite l'hydrate de zirconium ; on redissout le précipité dans HCl ; on ajoute AzH^3 ; on fait bouillir ; on filtre ; on lave et l'on calcine ; la solution alcaline est chauffée pour décomposer l'excès d'eau oxygénée, acidifiée par HCl, puis l'acide titanique est précipité par AzH^3 .

La zircone brésilienne contient 85 à 90 p. 100 d'oxyde de zirconium ; son poids spécifique est de 4,9 et sa dureté d'environ 7.
P. T.

Dosage de petites quantités de fer dans les argiles.
— M. J. W. MELLOR (*Trans. eng. ceram. Soc.*, 1910, p. 125, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1910, p. 426). — Pour les argiles contenant moins de 0,5 p. 100 d'oxyde de fer, les procédés volumétriques sont défectueux. L'auteur a essayé les méthodes colorimétriques, en employant le sulfure d'ammonium, l'acide pyrophosphorique, le ferrocyanure de potassium, le tannin, l'acide salicylique, l'acétylacétonate ferrique, et il a constaté que la méthode au sulfocyanure est la plus convenable. La présence des acides organiques, de l'alumine et des terres alcalino-terreuses exerce une influence défavorable. Tatlock a proposé d'extraire le sulfocyanure ferrique par l'éther et de comparer avec des types. Au lieu d'éther, l'auteur emploie un mélange à volumes égaux d'éther méthylique et d'alcool isoamylique. Les hydrates de fer et d'alumine, précipités par AzH_3 , sont calcinés, fondus au bisulfate et repris par l'eau ; on fait un volume connu, puis on prélève une partie aliquote, sur laquelle on dose colorimétriquement au sulfocyanure, en comparant avec un type obtenu dans les mêmes conditions avec une solution type d'alun ferrico-potassique.

P. T.

Dosage de l'antimoine. — MM. F. COOLBAUGH et J. O. BETTERTOU (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 712). — On fond le minerai avec du persulfate d'ammoniaque ; après extraction avec HCl chaud ($D = 1,4$), on dilue ; on chauffe et l'on fait passer un abondant courant d'hydrogène sulfuré pendant 15 minutes ; le précipité est filtré, puis redissous sur le filtre par HCl concentré ; à la solution portée à 90° on ajoute 2 gouttes de chlorure ferrique, puis, goutte à goutte, du chlorure d'étain jusqu'à disparition de la couleur jaune du chlorure ferrique ; la solution est versée dans un becher qui contient une solution de chlorure mercurique et titrée avec une solution de permanganate de potasse jusqu'à coloration rose. Le chlorure d'étain réduit l'antimoine en solution chlorhydrique avant l'arsenic. Le chlorure de mercure absorbe l'excès de chlorure d'étain.

L'exactitude des résultats dépend de l'observation stricte des prescriptions ci-dessus.

E. S.

Emplois du kupferron pour la séparation du fer d'avec l'arsenic et le cobalt. — M. H. NISSENSON (Assemblée générale du Verein deutsch. Chemiker à Munich, 18/22 mai

1910. — *Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 969). — Oskar Baudisch a proposé le kupferron (nitrosophénylhydroxylaminammonium) pour la précipitation du fer et du cuivre. On sait que la séparation du nickel, du cobalt et du fer en grande quantité est très difficile ; l'auteur a essayé d'appliquer ce nouveau réactif au dosage du nickel et du cobalt dans les alliages. On dissout 1 gr. de l'alliage dans HCl concentré saturé de brome ; on évapore pour chasser l'arsenic, et l'on reprend le résidu par SO^2H^2 dilué ; on évapore jusqu'à dégagement de vapeurs blanches ; après refroidissement, on reprend par l'eau chaude, et l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré ; après filtration, le liquide limpide est porté à l'ébullition pour chasser H^2S ; on oxyde avec de l'eau oxygénée ou du persulfate, et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant continuellement, une solution de 8 gr. de kupferron dans 100 cc. d'eau ; le fer précipité est filtré, et la liqueur limpide est évaporée jusqu'à apparition de vapeurs de SO^2H^2 ; le résidu est repris par l'eau et additionné de 50 cc. d'ammoniaque ; on fait bouillir, et l'on soumet à l'électrolyse la solution, qui contient le nickel et le cobalt.

Si l'on veut doser aussi l'arsenic dans l'alliage, on dissout à chaud 1 gr. dans 15 cc. de SO^2H^2 concentré ; on ajoute de l'eau chaude après refroidissement, et l'on précipite l'arsenic par H^2S . Le filtratum est porté à l'ébullition, oxydé et soumis aux traitements indiqués ci-dessus

E. S.

Nouvelle méthode pour la recherche du sodium, du cæsium et du rubidium. — M. W.-C. BALL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 710). — Pour identifier le rubidium et le cæsium, on se sert d'une solution de nitrite de bismuth et de sodium préparée comme suit : on dissout 10 à 20 gr. de nitrate de bismuth pulvérisé dans une solution neutre de nitrite de sodium (50 gr. pour 100 cc. d'eau). Si, à une solution de nitrate de rubidium faiblement acide, on ajoute AzO^3H (5 à 10 cc.), il se forme un précipité cristallisé, jaune clair, de $\text{Bi}(\text{AzO}^2)^3 \cdot 2\text{RbAzO}^2, \text{NaAzO}^2$.

La recherche du cæsium s'exécute de la même manière et est encore beaucoup plus sensible.

Pour identifier le cæsium, on se sert d'une solution de nitrite de bismuth et de potassium, additionnée de nitrate de cæsium, dans le but de séparer le sodium qui souille toujours le nitrite de potassium. Le réactif se prépare comme suit : 50 gr. de nitrite de potassium sont dissous dans 100 cc. d'eau, additionnés de 10 gr. de nitrate de bismuth pulvérisé, puis de nitrate de cæsium en quantité suffisante pour précipiter le sel de sodium. Après filtration, on conserve à l'abri de l'air. Les solutions de nitrate et de sulfate de sodium donnent, avec ce réactif, un précipité cristallin jaune de 5 $\text{Bi}(\text{AzO}^2)^3$, 9 CsAzO^2 , 6 NaAz^2 .

Quelques essais ont montré que cette réaction est susceptible d'être utilisée pour le dosage quantitatif du sodium.

E. S.

Détermination de l'or et de l'argent dans le cuivre noir. — M. H. NISSESON (Assemblée du Verein deuts. Chem. à Munich, 18 mai 1910. — *Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 968). — Il existe deux méthodes pour cette détermination : méthode mixte et méthode par voie sèche. Dans la méthode mixte, on opère comme suit : 25 gr. de cuivre noir sont dissous dans AzO^3H , qui laisse l'or dans l'insoluble, et l'on filtre ; dans le filtratum, on précipite l'argent par le chlorure de sodium ; on filtre, et l'on réunit le chlorure d'argent à l'insoluble ; l'ensemble est fondu dans un creuset en fer au four à vent avec 25 gr. de litharge et un mélange de carbonate de soude, de borax et d'acide tartrique ; on affine le régulus. Le bouton d'or et d'argent obtenu est pesé, et l'argent est séparé par deux dissolutions dans AzO^3H ($D = 1,2$) et une dissolution dans le même acide ($D = 1,13$) (concentrations rigoureuses). L'or insoluble est pesé, et l'on calcule l'argent par différence. La méthode est simple et très exacte ; malheureusement, les affineurs ne l'ont pas encore acceptée, et, pour les transactions, la méthode par voie sèche est seule valable.

Pour cette méthode par voie sèche, on traite 40 fois 2 gr. 5 avec 40 gr. de plomb granulé. Le régulus est affiné dans des coupelles, et l'on sépare l'or et l'argent comme ci-dessus. La méthode a été simplifiée en faisant les pesées de 2 gr. 5 dans des creusets de plomb d'environ 10 gr., qu'on traite directement dans les coupelles avec le plomb granulé ; mais on a toujours l'inconvénient d'être obligé de peser 40 prises d'essai, ce qui prend beaucoup de temps lorsque le produit est en gros grains. L'auteur recommande d'opérer comme suit : on pèse 8 fois 12 gr. 5 dans un creuset en terre avec chaque fois 20 gr. de flux noir (1 partie de salpêtre et 3 parties d'acide tartrique décrépités dans une capsule portée au rouge et ensuite pulvérisés ; le véritable flux noir est encore mélangé avec 2 fois 1/2 son poids de carbonate de soude et de borax), 25 gr. de litharge et environ 60 gr. du mélange ordinaire (7 parties de carbonate de soude, 6 parties 5 de borax et 1 partie d'acide tartrique) ; on rend bien homogène, et l'on fond au four à vent ; lorsque l'essai est bien chaud, on ajoute 200 gr. de plomb, et l'on chauffe encore pendant 5 minutes ; le culot est divisé en cinq parties et affiné. On détermine l'or et l'argent comme ci-dessus. Cette méthode donne de très bons résultats.

E. S.

Dosage de petites quantités de calcium en présence de beaucoup de magnésium. — M. A. CAPPEL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 711). — L'auteur décrit un procédé qui donne des résultats très exacts : la prise d'essai, additionnée de 50 cc. d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, est chauffée à l'ébullition. Après avoir retiré le brûleur, on ajoute avec précaution une solution saturée à froid de $NaHCO_3$ jusqu'à appa-

rition de précipité. Après une courte ébullition, on laisse déposer au bain-marie.

Après refroidissement, décantation et lavage du précipité, on pèse le calcium à l'état d'oxyde.

E. S.

Analyse du métal Babbitt, des soudures, des bronzes, etc. — M. J. DEMOREST (*Journ. Ind. eng. Chem.*, 1910, p. 80). — Dans l'analyse des alliages contenant de l'étain, du cuivre et du plomb, mais pas d'antimoine, l'étain peut être séparé des autres métaux sous forme d'acide métastannique par AzO^3H ; il est cependant souillé par des oxydes de plomb, de cuivre et du phosphore que les lavages ne peuvent pas éliminer.

L'acide métastannique est redissous dans le sulfure d'ammonium, laissant ainsi le cuivre et le plomb insolubles, puis la solution est électrolysée.

En présence de l'antimoine, l'échantillon est attaqué par AzO^3H avec de l'acide tartrique, puis la solution est traitée par $NaOH$ jusqu'à redissolution du précipité d'hydrates ; elle est ensuite versée, en agitant constamment, dans un mélange bouillant de $NaOH$ et de solution saturée de sulfure de sodium ; les sulfures de plomb et de cuivre se déposent, et, après lavage, ils sont de nouveau traités par AzO^3H , puis par $NaOH$ et sulfure de sodium et sont prêts pour l'électrolyse après redissolution. Le filtratum, contenant l'antimoine et l'étain, est traité par SO^4H^2 , et, après décantation, le précipité est redissous dans le sulfure d'ammonium ; on ajoute du cyanure de potassium, et l'on électrolyse les deux métaux ensemble ; on les redissout, et l'antimoine, transformé en acide antimonique, est titré iodométriquement. L'étain est obtenu par différence.

P. T.

Dosage volumétrique de l'acide sélénieux au moyen du permanganate de potasse en solution alcaline. — M. L. MARINO (*Zeits. f. anorg. Chemie.* décembre 1909, p. 32). — Les méthodes connues de dosage volumétrique de l'acide sélénieux ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants, parce qu'elles exigent des conditions d'exécution très méticuleuses. Le procédé proposé par l'auteur est, par contre, indépendant des conditions de l'essai ; à la solution aqueuse d'acide sélénieux, on ajoute de la lessive de soude jusqu'à réaction alcaline, puis on fait couler goutte à goutte, en agitant, la liqueur alcaline de permanganate de potasse. Cette liqueur est préparée comme suit : 6 gr. de $KMnO^4$ sont dissous dans environ 800 cc. d'eau, puis additionnés de 40 gr. de carbonate de potassium et de 0 gr. 4 de soude caustique ; on complète 1 litre ; on fixe le titre d'après une solution d'acide oxalique $N/5$ contenant par

litre 36 gr. de SO^2H^2 ; on s'arrête à la coloration jaune-rouge intense; on fait bouillir, et l'on verse encore du permanganate de potasse jusqu'à coloration fortement violette persistant pendant 4 à 5 minutes. Après refroidissement, on acidifie par SO^2H^2 ; on ajoute un petit excès d'acide oxalique N/5; tout l'oxyde de manganèse est redissous. On titre l'excès au moyen du permanganate de potasse dans le liquide chauffé à 80-90°. Les chlorures et les nitrates exercent une action perturbatrice; ils doivent être préalablement séparés.

E. S.

Dosage volumétrique du sélénium. — M. P. KLASON (*Wochenbl. Papierfab.*, 1910, p. 545, d'après *Journ. of Society of chem. Ind.*, 1910, p. 375). — L'auteur a constaté qu'il se produit de l'acide sélénique par l'action d' AzO^3H sur le sélénium et que cette quantité échappe au titrage par le permanganate de potasse; il propose la méthode suivante: le sélénium est transformé en acide sélénique par l'eau oxygénée, dont l'excès est détruit; l'acide sélénique est chauffé en vase clos dans une atmosphère d'acide carbonique au bain-marie avec de l'iodure de potassium et HCl, comme pour le dosage du perchlorure de fer par l'acide iodhydrique; le sélénium est précipité sous une forme dense et noire, et l'iode libéré est titré à l'hyposulfite de sodium.

Des fractions de milligr. de sélénium peuvent ainsi être dosées. Si le tellure est présent, il est dosé comme sélénium.

P. T.

Dosage volumétrique de l'arséniate de sodium. — M. E. LUKANOW (*Apoth. Zeit.*, 1910, p. 122, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1910, p. 421). — 40 cc. de la solution d'arséniate de sodium, placés dans un flacon bouché, sont traités par 3 gr. d'iodure de potassium et 20 cc. d'HCl; après un repos de 10 à 15 minutes (pas davantage), on titre l'iode à l'hyposulfite de sodium N/10.

P. T.

Dosage de l'azote total de l'urine à l'aide du formol. — MM. RONA et OTTENBERG (*Apotheker Zeit.*, 1910, p. 490). — M. Ronchèse (*Annales de chimie analytique*, 1907, p. 366) et M. Malfatti ont réussi à doser l'ammoniaque dans l'urine en utilisant le formol. Les auteurs se sont demandé si la même méthode ne pourrait pas être employée pour le dosage de l'azote total dans les urines traitées par le procédé Kjeldahl, et ils ont constaté que la chose est possible. Voici comment ils procèdent: ils prennent 5 cc. d'urine, qu'ils additionnent de 10 cc. de SO^2H^2 concentré et de 8 à 10 gouttes d'une solution de chlorure de platine à 1 p.100. qui agit comme agent catalytique; on chauffe jus-

qu'à décoloration, puis on dilue avec 100 cc. d'eau distillée, on sature l'acide en ajoutant de la soude jusqu'à coloration bleue du tournesol employé comme indicateur; on acidifie alors légèrement la liqueur avec l'acide sulfurique et l'on neutralise de nouveau; lorsqu'on est arrivé à la neutralité absolue, on ajoute au liquide 30 cc. de formaldéhyde exactement neutralisée en présence de la phénolphtaléine; on titre ensuite avec la soude normale l'acidité qui s'est formée par l'action de la formaldéhyde; on arrête l'affusion de la soude dès qu'apparaît la coloration violette du tournesol utilisé comme indicateur. Le volume de liqueur alcaline employée correspond à l'ammoniaque formée aux dépens de l'azote urinaire.

A. D.

Recherche des halogènes. — M. G. B. NEAVE (*The Analyst*, 1909, p. 345). — Dans le dosage de l'azote dans les composés azotés par agitation de ceux-ci avec du mercure et SO^2H^2 concentré, en présence de l'alcool comme dissolvant, il a été constaté que la présence des halogènes détermine la production d'un précipité d'un sel de mercure halogéné. L'auteur s'est proposé de rechercher si cette méthode est générale et si elle peut être employée pour le dosage des halogènes.

La substance est dissoute dans la plus petite quantité possible d'alcool; on agite cette solution avec un peu de mercure et de SO^2H^2 concentré. Environ 40 composés ont été examinés dans ces conditions, mais, à part quelques composés iodés, qui ont donné un précipité abondant, la plupart des autres composés n'ont donné qu'un léger précipité; quelques autres ternissaient tout au plus la surface brillante du mercure.

Composés iodés. — Avec les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et l'iodure de méthylène, on obtient un fort précipité; avec l'iodoforme et l'iodobenzène, on n'obtient qu'un précipité très léger.

Composés bromés. — Le bromure d'éthyle, le dibromure d'éthylène, le bromoforme, le tétrabromure d'acétylène, l'acide tribromacétique, la benzine monobromée, la benzine dibromée, le toluène bromé, l'acide bromobenzoïque, l'anthracène dibromé et le bromotriphénylméthane ne donnent qu'un précipité très léger.

Composés chlorés. — Comme les composés bromés, les composés chlorés ne donnent qu'un très léger précipité; parmi ceux-ci, on a examiné le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le chloral, le bichlorure d'éthylène, le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle, les trois acides acétiques chlorés, le chlorure de benzyloxy, les benzènes chlorées, le chloronitrobenzène, l'acide dichlorophtalique et l'anthracène dichloré.

La conclusion de ce travail est qu'au point de vue qualitatif on peut, par ce procédé, reconnaître les composés halogénés, mais que, quantitativement, il est impossible de doser l'halogène qu'ils contiennent.

H. C.

Analyse d'un mélange d'acides halogénés. — M. W. M. DEIN (*Journ. of american chem. Soc.*, 1909, p. 525).

L'auteur recommande la méthode qu'il a imaginée pour le dosage des produits halogénés contenus dans un mélange renfermant, par exemple, du brome, de l'hypobromite et du bromate. Cette méthode est basée sur les réactions suivantes :

1^o Précipitation du brome *en solution alcaline* à l'état de AgBr ;

2^o Décomposition de l'hypobromite par l'action de AzH³ ($3\text{NaBrO} + 2\text{AzH}^3 = \text{Az}^2 + 3\text{NaBr} + 3\text{H}^2\text{O}$) ou par l'eau oxygénée ($\text{NaBrO} + \text{H}^2\text{O}^2 = \text{O}^2 + \text{NaBr} + \text{H}^2\text{O}$), et précipitation de l'halogène total à l'état de AgBr dans une *solution alcaline* ;

3^o Décomposition de l'hypobromite par AgII³, réduction du bromate par le fer et SO²H² dilué, puis titrage du brome total en *solution acide*. Cette méthode est rapide et exacte.

Brome. — Un volume mesuré exactement de la solution contenant le mélange est traité par un excès de liqueur de nitrate d'argent N/10 ; le liquide est agité vigoureusement pendant qu'on y fait couler lentement la liqueur traitée. L'oxyde d'argent se précipite après que tout le brome a été lui-même précipité, la solution étant alcaline ; on reconnaît que l'oxyde d'argent se précipite à ce que le précipité prend une coloration brun-noir. La solution originale doit être franchement alcaline ; si elle ne l'est pas, on doit y ajouter une quantité convenable de NaOH avant d'y ajouter la solution de AgAzO³. La précipitation obtenue, on ajoute au mélange du bicarbonate de soude pour convertir en carbonates la soude caustique et l'oxyde d'argent ; la couleur du précipité passe du brun-noir au jaunâtre (l'addition de bicarbonate de soude est nécessaire dans le cas de composés du chlore seulement ; elle peut être supprimée dans le cas des composés du brome, mais, dans le cas des composés iodés, elle ne doit pas être appliquée. Les alcalis fixes dissolvent le chlorure d'argent, mais non les carbonates). Le précipité, bien agité, est séparé de la solution par décantation en s'aidant d'un creuset de Gooch pour retenir ce qui pourrait être entraîné ; après lavage complet, le précipité est traité par AzO³H étendu, et l'excès d'argent contenu dans le filtratum est déterminé par la méthode habituelle de Charpentier-Volhard.

Hypobromite. — Un volume mesuré de la solution contenant le mélange est traité par un léger excès d'AzH³ ou par l'eau oxygénée ; si l'on emploie le premier réactif, il faut en éliminer tout excès par ébullition, car il y aurait dissolution du sel argentique halogéné. Le liquide, après décomposition de l'hypobromite, est traité par le nitrate d'argent et le bicarbonate de soude, comme il a été indiqué plus haut. Le mélange peut être filtré sur du papier. Par titrage de l'excès d'argent, on obtient l'halogène à l'état simple et l'halogène à l'état d'hypohalogène.

Halogène total et bromate. — Un volume mesuré de la solution

originale est traité par l'ammoniaque ou par l'eau oxygénée pour décomposer l'hypohalogène ; on dilue ensuite avec de l'eau, et le bromate est réduit par addition de fer finement divisé et de SO_2H^2 dilué ; on agite vigoureusement ; après une heure environ, on filtre, et l'on traite le filtratum par un excès de liqueur argentique ; on ajoute AzO^3H , et l'on porte à l'ébullition pour oxyder le sel ferreux. L'excès d'argent est ensuite titré dans la solution froide avec le sulfocyanure, le sel ferrique qu'elle contient servant d'indicateur. L'argent employé à la précipitation de l'halogène est équivalent à l'halogène total, et la proportion d'halogène à l'état de bromate est obtenue en défalquant du chiffre obtenu dans ce dosage la somme, des résultats des deux dosages précédents.

Les composés chlorés et iodés peuvent être analysés de la même manière. Toutefois, il est bon de faire remarquer que l'iodate d'argent est insoluble en solution neutre, mais soluble en solution alcaline, tandis que l'iodure d'argent est insoluble dans les deux cas ; c'est pourquoi, dans le cas de l'iode, il faut ajouter une quantité considérable de NaOH dans le premier essai, pour maintenir l'iodate d'argent en solution. Le précipité obtenu doit être fortement coloré en noir, et il ne faut pas ajouter de bicarbonate. Dans le deuxième essai, il faut ajouter une certaine quantité d'ammoniaque pour décomposer l'hypoiodate de sodium et maintenir l'iodate d'argent en solution.

H. C.

Dosage de l'acide nitrique dans le sous-nitrate de bismuth commercial. — J.-B.-P. HARRISON (*The Analyst*, 1910, p. 419. — L'auteur rappelle que F. A. V. Smith a étudié il y a quelques années le dosage du bismuth dans le sous-nitrate de bismuth, et qu'il a reconnu que la précipitation à l'état de sulfure exige de trop grandes précautions pour être pratique et exact, et qu'il est préférable d'employer la méthode à l'oxyde soit par précipitation au moyen du carbonate d'ammoniaque et calcination du précipité, soit par calcination directe du sous-nitrate en prenant la précaution de faire au préalable une analyse qualitative pour s'assurer qu'il n'existe pas de composés inorganiques.

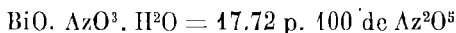
Aucune méthode *directe* pour le dosage de l'acide nitrique dans le sous-nitrate de bismuth n'a été publiée jusqu'à ce jour ; on n'a indiqué que des méthodes *indirectes*, l'une de F. A. V. Smith, opérant à la température ordinaire du bain-marie, l'autre de Thom, opérant à la température ordinaire, mais basées toutes deux sur le même principe, qui est le suivant : 2 gr. du sous-nitrate sont agités avec quelques cc. d'eau et additionnés de 10 cc. de potasse normale ; on agite le mélange pendant 5 minutes ; au bout de ce temps, celui-ci est amené au volume exact de 100 cc. avec de l'eau ; puis une portion est titrée avec HCl normal, en

employant comme indicateur soit le tournesol, soit la phénolphtaléine.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus par ces deux procédés :

Pourcentages de Az²O⁵

La Pharmacopée britannique de 1898 donne comme formule :



	Méthode à chaud	Méthode à froid
Echantillon A	19,45	15,59
— B	17,78	14,19
— C	18,01	14,41
— D	18,56	13,43

Comme il est facile de le voir, la différence entre les deux méthodes est de 4 p. 100 environ. Une des causes d'erreur de la méthode à froid est qu'on ne fait aucune correction pour le volume occupé par le précipité humide. Smith obvie à cet inconvénient en filtrant ; néanmoins, quelques doutes existant encore sur la valeur des résultats obtenus par la méthode à chaud, l'auteur a repris le travail de Smith et a reconnu qu'il n'est pas possible d'obtenir des résultats concordants, même en opérant sur un même produit.

A froid, la réaction ne paraît pas complète ; à chaud, les résultats obtenus sont trop élevés, ce qui tient à ce que d'autres composés acides sont dosés en même temps que Az²O⁵, ce qui est dû à la sensibilité de la phénolphtaléine pour les acides et dans le cas actuel à la présence de CO² de l'air atmosphérique, qui intervient pendant le dosage, comme l'auteur l'a démontré par les essais suivants :

2 gr. de sous-nitrate de bismuth sont agités avec 20 cc. d'eau et 10 cc. de soude caustique normale ; trois mélanges semblables sont faits, l'un dans une fiole ouverte, les deux autres dans deux fioles fermées avec un bouchon portant une valve de Bansen pour éviter l'action de l'air ; les trois récipients sont chauffés sur le bain-marie pendant une demi-heure ; au bout de ce temps, le contenu de deux fioles, l'une fermée, l'autre ouverte, est traité comme l'indique Smith, tandis que le contenu de la troisième fiole est titré directement sans dilution à 100 cc. et sans filtration ; les résultats obtenus par l'auteur ont été les suivants :

Fiole ouverte. — Le filtratum exige 31 cc. 25 de HCl N/10 pour la neutralisation, ce qui correspond à 18,6 p. 100 d'Az²O⁵.

Fiole fermée n° 1. — Le filtratum exige 38 à 35 de HCl N/10, ce qui correspond à 16,7 p. 100 d'Az²O⁵.

Fiole fermée n° 2. — Le contenu *non filtré* exige 40 cc. 7 de HCl N/10, ce qui correspond à 16 p. 100 d'Az²O⁵.

Ces derniers essais montrent donc bien l'influence de CO_2 et aussi l'imperfection de la méthode.

En employant le nitromètre pour le dosage direct de l'acide nitrique, l'auteur a trouvé que le sous-nitrate de bismuth est très difficile à introduire dans l'appareil ; de plus, l'opération donnant du sulfate de bismuth peu soluble, celui-ci emprisonne un peu de sous-nitrate, et, même après une longue et énergique agitation, la réaction n'est pas complète. L'auteur remédie à cet inconvénient en employant la méthode de Smith pour décomposer le sous-nitrate, et il dose Az^2O^3 dans le nitrate de soude, qu'il sépare par filtration. Son procédé est le suivant :

Environ 2 gr. de sous-nitrate sont mélangés avec 20 cc. d'eau et 10 cc. de soude caustique normale ; le mélange est porté presque jusqu'à l'ébullition, tout en agitant vigoureusement pendant un quart d'heure et jusqu'à ce que l'oxyde de bismuth formé soit d'une teinte jaune uniforme, ce qui indique que la décomposition est complète ; on décante sur un filtre le liquide surnageant le précipité ; on lave l'oxyde deux ou trois fois par décantation avec de l'eau chaude ; le filtratum refroidi est amené au volume de 100 cc. ; à 25 cc. de la solution obtenue on ajoute SO^4H^2 normal jusqu'à neutralisation, en employant le méthylorange comme indicateur, puis 0cc.5 de SO^4H^2 normal en excès ; on évapore cette nouvelle solution avec précaution jusqu'au volume de 2 ou 3 cc. ; on laisse refroidir, puis on introduit ceux-ci dans le nitromètre et l'on opère le dosage à la manière habituelle.

Au moment où l'auteur venait de terminer ce travail, une autre méthode de dosage de l'acide nitrique dans le sous-nitrate de bismuth venait d'être imaginée par E.-J. Brown(1) ; celle-ci consiste à faire bouillir le sel de bismuth avec une solution de chlorure de sodium ; il se forme dans ce cas de l'oxychlorure de bismuth insoluble BiOCl et du nitrate de sodium. Brown a montré que cette réaction est quantitative ; après séparation par filtration de l'oxychlorure, il dose l'acide nitrique indirectement dans le filtratum en déterminant, d'une part, au moyen de la solution N/10 de nitrate d'argent, dans une partie aliquote de celui-ci, la proportion de NaCl non employée ; d'autre part, dans une autre partie du filtratum qu'il fait bouillir et évapore à siccité en présence d' HCl concentré, il détermine l'augmentation de Cl qui s'est produite, HCl ayant transformé le nitrate de sodium en chlorure de sodium. Avec ces données, il est facile ensuite de calculer la proportion de Az^2O^3 .

Les résultats du dosage de l'acide nitrique par cette méthode sont comparables avec ceux obtenus par le nitromètre.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus par l'auteur avec sa méthode et celle de Brown, ainsi que quelques dosages d' Az^2O^3

(1) *Pharmaceutical Journal*, 1908, p. 378.

effectués par la méthode au *nitron*, qui confirme la valeur des deux premières méthodes.

ÉCHANTILLONS	Pourcentage de Bi ² O ³		Pourcentage de Az ² O ⁵			Eau par différence	
	Méthode par calcination directe	Méthode au carbonate d'ammoniaque	Méthode au nitromètre	Méthode au chlorure de sodium	Méthode au nitron		
Produits de fabrication anglaise	A ₁	80,3	—	15,47	15,35	—	4,23
	A ₂	80,5	—	15,47	—	—	4,03
	B ₁	80,2	—	15,52	—	—	4,28
	B ₂	79,8	—	15,66	—	—	4,54
	C ₁	79,7	—	15,81	15,72	15,70	4,49
	C ₂	80,0	79,9	15,52	—	—	4,48
	D ₁	78,8	—	15,43	15,47	—	5,77
	D ₂	79,8	—	15,62	15,47	—	4,58
E	80,0	—	15,57	—	—	4,43	
Produit de fabrication française	80,0	—	15,62	—	15,46	—	4,48
Produit de fabrication allemande	80,0	79,9	15,72	15,81	15,72	—	4,28

Dans la dernière partie de son travail, l'auteur fait une critique du fait suivant signalé par Brown : lorsqu'on fait bouillir du sous-nitrate de bismuth avec une solution de NaCl, il se forme de l'oxychlorure BiOCl. Il n'a pu confirmer ce résultat, mais il a constaté, au contraire, qu'il se forme un oxychlorure plus complexe, dont la formule se rapprocherait de Bi¹²O¹³Cl¹⁰.

Enfin, quant à la constitution du sous-nitrate de bismuth lui-même, l'auteur croit que le sel commercial n'est pas un composé de composition bien défini, mais que c'est plutôt un mélange de plusieurs nitrates basiques se rapprochant comme formule moyenne de celle-ci : 6Bi²O³. 5Az²O⁵ + 8 1/2 H²O, dont la composition centésimale est la suivante :

Oxyde de bismuth	80,1	p. 100
Acide nitrique (Az ² O ⁵).	15,5	—
Eau	4,4	—

H. G.

Analyse du plâtre de Paris. — M. O. FREY (*The Analyst*, 1909, p. 542).

On peut rencontrer dans le plâtre les substances suivantes :

- 1° Le sulfate de chaux semi-hydraté, CaSO⁴ + 1/2 H²O ;
- 2° L'anhydrite soluble, CaSO⁴ ;
- 3° Le plâtre fin, CaSO⁴ ;
- 4° Le plâtre brûlé, CaSO⁴ ; . . .

5° Le gypse cru, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;

6° L'anhydrite naturelle, CaSO_4 ;

7° Substances autres que le sulfate de chaux.

La proportion de sulfate de chaux semi-hydraté est déterminée par mélange de 5 gr. de l'échantillon avec de l'eau, de façon à produire une pâte très claire, et laissant le mélange au repos pendant 30 minutes ; au bout de ce temps, on sèche à la température de 60° à 70° jusqu'à poids constant ; l'augmentation de poids donne la proportion d'eau exigée pour l'hydratation complète du sulfate semi-hydraté, ainsi que pour celle de toute l'anhydrite soluble qui peut se trouver dans l'échantillon. Si a représente cette augmentation de poids, y la proportion du sulfate semi-hydraté et z la proportion d'anhydrite soluble, on a ;

$$y = (5,37(a - 0,26)z.$$

L'anhydrite soluble z peut être déterminée en exposant 5 gr. de l'échantillon pendant 7 jours sur une couche d'eau, le tout disposé sous une cloche : on sèche au bout du temps indiqué à 60° et 70°, et cela jusqu'à poids constant ; l'augmentation de poids b donne la proportion d'eau absorbée nécessaire pour convertir l'anhydrite soluble en sulfate de chaux semi-hydraté, et la valeur de z peut être obtenue par l'équation suivante :

$$z = b \times 15,41.$$

Le plâtre fin est déterminé en plaçant comme plus haut 5 gr. de l'échantillon pendant 7 jours sous une cloche contenant de l'air saturé de vapeur d'eau, puis séchant comme il a été indiqué. L'augmentation totale du poids c et l'augmentation due à l'hydratation du sulfate semi-hydraté a permettent de calculer le plâtre fin e par l'équation :

$$e = (c - a) 3,78.$$

Les composés *inactifs* du gypse sont déterminés comme suit : la quantité totale de sulfate de calcium est dosée en prenant un poids exactement pesé de l'échantillon original et dissolvant celui-ci dans HCl , puis précipitant SO_4H^2 par le chlorure de baryum ; on calcule avec SO^3 trouvé la proportion totale de SO_4Ca , et à celle-ci on ajoute la proportion d'eau combinée qui se trouve dans l'échantillon (celle-ci correspond à la perte de poids obtenue par calcination directe de l'échantillon de plâtre), et leur somme G , moins la somme des constituants actifs qui ont été déterminés précédemment (sulfate de chaux semi-hydraté, anhydrite soluble et plâtre fin), donne la proportion des composés inactifs contenus dans l'échantillon. Si ceux-ci sont représentés par $t + r$, t , représentant la somme des proportions de plâtre brûlé et d'anhydrite naturelle, la quantité de gypse cru r peut être trouvée par l'équation suivante :

$$r = (v - y 0,062) 4,78,$$

dans laquelle v est la perte par calcination de 5 gr. de l'échantillon, et y la proportion de sulfate semi-hydraté. Finalement, la proportion des impuretés étrangères au sulfate de chaux est déterminée par différence.

H. C.

Détermination du degré de blanchiment. — M. C.-G. SCHWALBE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 924). — L'auteur compare le procédé préconisé par Vieweg, qui est basé sur la détermination de la quantité de soude qu'est capable de neutraliser une matière cellulosique donnée, c'est-à-dire son indice d'acidité, avec celui qu'il a lui-même étudié et qui est basé sur la réduction que la matière cellulosique à examiner fait éprouver à la liqueur de Fehling, avec dosage de l'oxydule précipité comme dans le cas des sucres réducteurs. Il résulte de cette comparaison que le procédé de Vieweg donne des résultats moins sûrs et qu'il est moins sensible; c'est ainsi qu'il ne décèle pas les modifications qu'éprouve le coton par la mercerisation, alors que la méthode au cuivre les indique; certaines matières cellulosiques, telles que le coton et les soies artificielles, doivent être soumises à des ébullitions réputées avec la soude avant de cesser d'en fixer; il en est même qui en fixent à chaque nouveau traitement, ce qui indique une attaque. Le procédé au cuivre donne des résultats plus constants, mais il exige une exécution soignée; l'auteur signale diverses causes d'erreur.

Les fibres examinées ne doivent pas être exposées à l'air pendant l'ébullition avec la liqueur de Fehling, car elles fixeraient du cuivre par oxydation. On opère la réduction dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux; il faut éviter d'employer le caoutchouc pour les reliaisons, car, sous l'action de la vapeur d'eau, on en extrait des produits réducteurs. La liqueur de Fehling ne doit pas être filtrée sur du papier, mais, si c'est nécessaire, sur de la laine de verre. La surchauffe des parois du ballon dans lequel bout la liqueur cuivrique peut faire passer du cuivre à l'état insoluble et fausser les résultats; il faut opérer sur un volume de 300 cc.

E. S.

Les dérivés nitrés aromatiques, principalement les nitrophénols, comme réactifs précipitant les alcaloïdes. — MM. L. ROSENTHALER et P. GÖRNER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 340). — L'auteur a fait des essais sur une série d'alcaloïdes employés, sauf la berbérine et l'hordénine, sous forme de chlorhydrates en solutions aqueuses. Pour la précipitation, on prend 1/2 cc. de solution, à laquelle on ajoute autant de la solution d'un des réactifs; on bouche le vase, et on laisse en repos pendant 24 heures; la couleur du précipité varie

selon la couleur du réactif, depuis le blanc-jaunâtre jusqu'à l'orangé foncé et le rouge-sang. Ainsi les précipités des mono-, di- et trinitrophénol varient du blanc-jaunâtre au jaune-citron. Le dinitrocrésol donne, en général, des précipités jaune-brunâtre, mais, avec la strychnine, le précipité est rouge. La tétranitrophénolphtaléine donne du jaune-orangé ; l'hexanitrophénylamine un précipité dont la couleur varie du rouge-orangé au rouge-brique. Les précipités obtenus par l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique varient du jaune-citron au jaune-orangé ; ceux obtenus par l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique varient du jaune-rougeâtre au rouge-bleuâtre.

Adrénaline. — Avec la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine, fort trouble. Avec les réactifs habituels, aucune précipitation. Le précipité avec l'hexanitrodiphénylamine reste d'abord en suspension, puis il se dépose progressivement et forme au bout de quelque temps de petits cristaux.

Acémitine. — Ne donne pas de précipité avec l'o-nitrophénol et le dinitrophénol, mais elle en donne avec le m-nitrophénol et le p-nitrophénol, ainsi qu'avec tous les autres réactifs. Le trinitronaphtol donne seulement un trouble laiteux jaune clair.

Antipyrine. — Précipité avec le m- et le p-nitrophénol, le trinitrophénol, le trinitrocrésol, le trinitrothymol, la trinitrorésorcine et la trinitrochloroglucine. Avec tous les trinitrophénols essayés et pour une dilution de 1 : 500, il se produit, au bout de quelques minutes, des cristaux bien formés. La trinitrochloroglucine est plus sensible que l'acide picrique.

Arécoline. — Donne un précipité immédiat seulement avec la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine. La réaction avec la trinitrochloroglucine est caractéristique. La solution reste d'abord limpide, mais, au bout de quelques heures, il se sépare de beaux cristaux.

Atropine. — Ne donne aucun précipité avec le mono- et le dinitrophénol, ni avec l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique, mais donne un précipité avec l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique et tous les autres réactifs. Avec le trinitronaphtol, elle donne seulement un fort trouble. Le trinitrothymol, la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique. Avec tous les trinitrophénols, il se produit une belle cristallisation, mais après un temps assez long. Il se produit surtout de belles rosettes avec le trinitrocrésol. Le précipité avec l'hexanitrodiphénylamine se rassemble au bout de peu de temps en petites masses rouges ; le précipité avec l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique est d'abord floconneux, mais forme rapidement de petits cristaux sableux.

Berbérine. — Donne un précipité avec tous les réactifs, excepté l'o-nitrophénol, l'o-nitrocrésol et le dinitronaphtol. Avec le dinitronaphtol, elle donne seulement un faible trouble. Par le dini-

tronaphtol, il se produit d'abord seulement un précipité laiteux, jaune, qui se dépose plus tard sous forme de précipité faible. Avec le dinitrocrésol, il se produit, seulement au bout de quelques temps, un faible précipité.

Les m- et p-nitrophénol, ainsi que la tétranitrophénolphtaléine, sont plus sensibles que l'acide picrique, Aucune cristallisation. La réaction en présence de l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique est caractéristique. Dans une solution à 1 p. 100, il se forme un précipité abondant jaune-orangé, qui se transforme rapidement en une masse gélatineuse transparente. Avec une dilution de 1 p. 900, la solution se gélatinise aussitôt par addition d'une goutte de réactif. Avec 1 p. 1.000, la solution devient épaisse comme du collodion.

Brucine. — Aucun précipité avec le o-nitrophénol, le o-nitrocrésol et le dinitrophénol. Avec ce dernier, dépôt floconneux au bout de quelque temps. Le précipité avec l'hexanitrodiphénylamine se rassemble au bout d'un certain temps; le précipité avec l'acide dinitro-anthracrysondisulfurique se transforme au bout de quelque temps en une masse gélatineuse brun-rouge, qui se liquéfie plus tard avec formation de dépôt vert-olive. Pas de cristallisation.

Quinidine. — Précipité ou trouble avec tous les réactifs, excepté l'o-nitrophénol et l'o-nitrocrésol. Le m nitrophénol et le p-nitrophénol donnent d'abord un fort trouble laiteux; au bout de quelque temps, il se forme un dépôt huileux.

Aucun réactif n'est beaucoup plus sensible que l'acide picrique. Aucune cristallisation.

Quinine. — Comme la quinidine, mais les limites de précipitation sont un peu plus élevées.

Cinchonine. — Donne des précipités ou troubles laiteux avec tous les réactifs, excepté l'o-nitrophénol et l'o-nitrocrésol. Aucun des réactifs n'est beaucoup plus sensible que l'acide picrique.

Le précipité obtenu par la trinitrochloroglucine est jaune clair et devient cristallin au bout de quelque temps. Il se forme de grands amas cristallins bien formés, à éclat soyeux et en forme de plumes.

Emétine. — Aucune précipitation avec l'o-nitrophénol, l'o-nitrocrésol, le dinitrophénol et le dinitronaphtol. Trouble avec le m-nitrophénol, le p-nitrophénol, le dinitrocrésol et le trinitronaphtol. Avec tous les autres réactifs, précipité abondant. Le trinitrothymol est plus sensible que l'acide picrique. Aucune cristallisation.

Eucaïne. — Précipité avec tous les réactifs, excepté l'o nitrophénol et le dinitrophénol. Le trinitrothymol et la trinitrochloroglucine sont plus sensibles que l'acide picrique. Aucune cristallisation.

Eumydrine. — Précipité avec tous les trinitrophénols, excepté

le trinitronaphtol, et, en outre, avec la tétranitrophénolphtaléine, l'hexanitrodiphénylamine et l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique. Avec le trinitrophénol, il se forme de petites gouttelettes huileuses sur le fond du vase. La trinitrophloroglucine et l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique forment des cristaux au bout de quelques temps. La trinitrophloroglucine, l'hexanitrodiphénylamine et l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique sont plus sensibles que l'acide picrique.

Héroïne. — Précipité avec tous les trinitrophénols, les combinaisons polynitrés et les acides dinitrosulfuriques, mais avec le trinitronaphtol on a seulement un fort trouble. La tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique. Aucune cristallisation.

Hordénine. — Pas de précipité avec les mono- et dinitrophénols, le trinitronaphtol et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Avec tous les autres réactifs, précipité abondant et cristallisations caractéristiques.

Le précipité obtenu avec l'acide picrique est d'abord émulsionné. Au bout de quelque temps, il se forme des cristaux cubiques. Le trinitrocrésol et le trinitrothymol donnent, au bout de quelques minutes, de beaux cristaux jaunes, avec bifurcations latérales parallèles, diminuant du centre à la périphérie.

Par addition de trinitrophloroglucine dans une solution à 1 p. 300, il se forme, au bout de 10 à 15 minutes, des aiguilles longues et minces, visibles à l'œil nu, avec bifurcations digitales à l'extrémité.

Hydrastine. — Aucun précipité avec les mono- et dinitrophénols; fort trouble avec le trinitronaphtol; avec les autres réactifs, précipité abondant. Le trinitrothymol et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique. Le précipité obtenu par l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique se rassemble au bout de quelque temps en petits tubercules gélatineux. Aucune cristallisation.

Hydrastinine. — Aucun précipité avec l'o-nitrophénol et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Précipité avec les m- et p-nitrophénol; trouble avec le trinitronaphtol. Avec tous les autres réactifs, précipité abondant. Le trinitrothymol, la trinitrophloroglucine, l'hexanitrodiphénylamine et l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique sont plus sensibles que l'acide picrique.

Contrairement à l'hydrastine, l'hydrastinine forme de beaux cristaux caractéristiques avec le trinitrophénol, le trinitrocrésol, le trinitrothymol, la trinitrorésorcine, la trinitrophloroglucine et l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique. Ces cristallisations se produisent en général assez rapidement et ont des formes tout à fait caractéristiques.

Codéine. — Aucun précipité avec les mononitrophénols, dinitrophénols et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Avec le trini-

tronaphtol, trouble laiteux. Tous les autres réactifs donnent des précipités abondants. La tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique. Aucune cristallisation.

Caféine. — Pas de précipité.

Cocaïne. — Aucun précipité avec les o-nitrophénols, les dinitrophénols et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Fort trouble avec le m-nitrophénol et le trinitronaphtol. Précipité abondant avec tous les autres réactifs. Le trinitrothymol, la trinitrochloroglucine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

La cristallisation avec la trinitrorésorcine est caractéristique. Lorsqu'on a affaire à des solutions peu diluées, il se produit immédiatement un précipité abondant, formé par des petits globules jaunes. Après quelques minutes, il se produit dans le précipité émulsionné des centres de cristallisation desquels naissent rapidement des rosettes cristallines volumineuses, qui remplissent bientôt tout le liquide. Pour des dilutions plus considérables, la solution reste d'abord limpide, puis la surface se couvre de petites rosettes jaunes. Si la solution n'est pas trop diluée, elle est bientôt remplie de ces rosettes. Pour une dilution de 1 p. 500, la cristallisation se produit encore dans l'espace d'une heure; pour 1 p. 1.000, la cristallisation a lieu dans le courant de la journée, et, pour 1 p. 2.000, dans l'espace de 24 heures. La trinitrorésorcine ne donne pas de cristallisation semblable avec les autres alcaloïdes essayés.

Colchicine. — Donne un trouble avec les m- et p-nitrophénol, ainsi qu'avec la tétranitrophénolphtaléine; avec l'hexanitrodiphénylamine, on a un léger précipité restant longtemps en suspension. Avec les autres réactifs, aucun précipité. Pas de cristallisation.

Gonine. — Précipite seulement avec la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine. Le dernier précipité, d'abord floconneux, devient sableux au bout de quelque temps.

La réaction en présence de l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique est caractéristique. Au bout de 5 à 10 minutes, il se forme subitement de petites masses cristallines, souvent en forme d'ailes à bords plus ou moins échancrés. En diluant jusqu'à 1 p. 500, la cristallisation a lieu encore dans l'espace d'un quart d'heure; pour des dilutions plus fortes, elle a lieu beaucoup plus tard.

Morphine. — Pas de précipité avec les mononitrophénols, les dinitrophénols et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Le tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique. Avec le trinitrocrésol, le trinitrothymol et la trinitrochloroglucine, il se forme de beaux cristaux au bout de 24 heures.

Nicotine. — Aucun précipité avec les mononitrophénols, les dinitrophénols et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Avec le trinitronaphtol, fort trouble. Avec tous les autres réactifs, précipité abondant.

Le trinitrothymol et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

Avec tous les trinitrophénols, excepté le trinitronaphtol, il se produit, au bout d'un certain temps, qui varie de 10 minutes à 2 heures suivant les réactifs, de beaux cristaux caractéristiques.

Le précipité avec l'hexanitrodiphénylamine est formé, au bout de 1 ou 2 heures, par de tout petits cristaux grenus.

Novocaïne. — Précipité avec tous les trinitronaphtols, les corps polynitrés et l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique. L'hexanitrodiphénylamine est plus sensible que l'acide picrique.

Le trinitrophénol et la trinitrophloroglucine forment des cristaux au bout de quelq. temps.

Pelletiérine. — Aucun précipité avec les mononitrophénols, les dinitrophénols et le trinitronaphtol. Tous les autres réactifs donnent des précipités abondants.

La tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

Aucune cristallisation.

Physostigmine. — Pas de précipité avec les mononitrophénols, les dinitrophénols et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Avec le trinitronaphtol, trouble faible. Les autres réactifs donnent des précipités abondants.

Le trinitrothymol, la trinitrophloroglucine, la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

Avec la trinitrophloroglucine, il se forme, au bout d'environ 12 heures, des houppes cristallines jaune rougeâtre et bifurquées.

Pilocarpine. — Pas de précipités avec les mononitrophénols, les dinitrophénols et l'acide dinitro- α -naphtholsulfurique. Avec le trinitronaphtol, trouble faible. Avec la trinitrophloroglucine, il se forme un précipité abondant, restant longtemps en suspension ; avec l'acide dinitro-anthrachrysondisulfurique, il se forme un fort trouble.

Le trinitrophénol, le trinitrothymol, la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine donnent des précipités abondants. Avec le trinitrocrésol et la trinitrorésorcine, la solution reste d'abord limpide ; au bout de 1 à 2 minutes, avec le trinitrocrésol, il se sépare de longues aiguilles minces en houppes. Avec la trinitrorésorcine, il se forme, au bout de 15 à 20 minutes, des cristaux allongés, s'élargissant à l'extrémité en formes de lames et coupés en biseau.

Les cristaux obtenus avec l'acide picrique sont intéressants : il se produit deux formes : des houppes cristallines rayonnantes

et des rosettes ramifiées en forme d'arbre. La première forme se produit dans les solutions peu diluées et se transforme en la seconde lorsqu'on augmente la dilution.

La tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

Stovaine. — Aucun précipité avec les o-nitrophénols et les dinitrophénols. Fort trouble avec le m-nitrophénol et le trinitronaphtol. Avec les autres réactifs, précipité abondant. Les trinitrophénols, excepté le trinitronaphtol, donnent des cristaux au bout de quelques temps en solution diluée.

L'hexanitrodiphénylamine est plus sensible que l'acide picrique.

Strychnine. — Aucun précipité avec l'o-nitrophénol et l'o-nitrocrésol. Contrairement à la brucine, elle donne un trouble avec le dinitrocrésol et le dinitronaphtol. Avec le dinitrophénol, la solution reste d'abord limpide, et, au bout de quelques heures, il se produit un précipité composé de fines aiguilles jaunes. Fort trouble avec le m-nitrophénol, le p-nitrophénol et le trinitronaphtol.

Avec tous les autres réactifs, précipité abondant. Au bout de 24 heures, il se forme, avec le m-nitrophénol, des houppes de fines aiguilles.

Avec le dinitrocrésol, au bout d'environ une heure, il se sépare des houppes d'aiguilles rouges, longues, bien formées et groupées en un centre.

Le trinitrothymol, la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

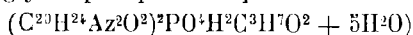
Vératrine. — Aucun précipité avec les o-nitrophénols et les dinitrophénols. Fort trouble avec le m-nitrophénol, le p-nitrophénol et le trinitronaphtol. Avec les autres réactifs, précipité abondant.

La trinitrochloroglucine, la tétranitrophénolphtaléine et l'hexanitrodiphénylamine sont plus sensibles que l'acide picrique.

Pas de cristallisation.

N. B.

Solubilité des alcaloïdes du quinquina. — M. G. L. SCHOEFFER (*American Journal of pharmacy*, 1910, p. 175). — Plusieurs sels d'alcaloïdes du quinquina possèdent la propriété d'être dédoublés par l'eau en deux sels plus ou moins solubles. Ainsi une partie de glycérophosphate de quinine de formule :



demande 850 parties d'eau à 25° pour sa dissolution complète, tandis que, si un grand excès de ce sel est mis en contact avec de l'eau à la même température pendant plusieurs heures, la solution filtrée indique une solubilité de 1 p.200. D'autres sels d'alcaloïdes du quinquina présentent la même particularité.

A. D.

Réactions différentielles de la cocaïne et de ses succédanés. — M. SAPORETTI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1909, p. 479).

	Calomel.	Solution d'iodeure de potassium.	Solution iodo-iodurée.	Eau de brome.	Bichlorure de mercure.	Lessive de soude.
Cocaïne.	Coloration grise (réduction du calomel).	Précipité blanc insoluble à chaud.	Précipité jaune- marron soluble à chaud.	Précipité jaune soluble à chaud.	Pas de précipité blanc.	Précipité blanc insoluble à chaud.
Stovaine.	id.	id.	Précipité rouge soluble à chaud.	id.	id.	id.
Nirvanine.	id.	id.	id.	id.	Précipité blanc soluble à chaud.	Précipité blanc insoluble à chaud, soluble dans un excès de réactif.
Alypine.	id.	Pas de précipité.	Précipité jaune- marron insoluble à chaud.	id.	id.	Précipité blanc insoluble à chaud.
Novocaïne.	id.	id.	Précipité rouge soluble à chaud.	id.	id.	id.
Eucaïne α.	id.	Précipité blanc insoluble à chaud.	Précipité jaune- marron soluble à chaud.	id.	id.	id.
Eucaïne β.	Pas de coloration.	Pas de précipité.	Précipité rouge soluble à chaud.	id.	Pas de précipité blanc.	id.

Dosage du sublimé dans les solutions et les comprimés. — M. E. RUPP (*Apotheker Zeit.*, 1909, p. 939). — Le procédé que propose l'auteur repose sur la propriété qu'a le cyanure de potassium de se décomposer en présence du bichlorure de mercure pour former du cyanure de mercure et du chlorure de potassium, qui sont tous deux sans action sur la phénolphtaléine, et sur la propriété qu'a le cyanure de potassium de se comporter comme un alcali vis-à-vis de cet indicateur. On ajoute donc à la solution de bichlorure de mercure à titrer, additionnée de phénolphtaléine, une solution titrée de cyanure de potassium jusqu'à ce que la liqueur vire au rouge. Au moment où tout le sublimé est transformé en cyanure de mercure, l'excès de cyanure de potassium agit sur l'indicateur pour produire le virage. Il est bon, pour ce dosage, d'employer le cyanure de potassium en solution assez concentrée, en liqueur demi-normale par exemple.

Si la solution de sublimé à titrer est neutre, on en prélève, suivant sa teneur présumée en sublimé, de 10 à 50 cc. ; on y ajoute 5 à 10 gouttes de phénolphthaléine, et l'on opère ensuite comme il est dit ci-dessus.

Si la solution est acide, on commence par l'additionner de chlorure de sodium ; on ajoute 1 goutte de phénolphthaléine, puis de la soude décinormale jusqu'à coloration rosée ; on ajoute alors une plus grande quantité de phénolphthaléine, et l'on opère comme ci-dessus.

Pour doser le sublimé dans les comprimés, on en dissout 5 gr. environ dans l'eau, et l'on agite la solution avec 10 ou 20 centigr. de noir animal ; on complète 250 cc. ; on filtre ; on prélève 50 cc. du filtratum, qu'on titre comme plus haut avec une solution demi-normale de cyanure de potassium.

1 cc. de cette dernière solution correspond à 0gr.06772 de sublimé.

Recherche des nitrates dans les laits conservés par l'eau oxygénée. — M. UTZ (Assemblée générale du

Verein deutsch. Chemiker à Munich, mai 1910. — *Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 977). — Les recherches de S. Rothenfusser ont mis hors de doute la valeur de la réaction des nitrates pour l'essai du lait. Pour cette épreuve, on emploie généralement la réaction de la diphénylamine avec SO^*H^2 , dans la forme où elle a été indiquée par Rothenfusser, c'est-à-dire en ajoutant la diphénylamine sur l'acide dans un tube à essai et versant ensuite sans mélanger 1 cc. du sérum du lait ; ce sérum est séparé par le chlorure de calcium suivant les indications d'Ackermann.

Depuis quelque temps, on emploie l'eau oxygénée pour la conservation du lait. Römer et Muth ont préparé avec H^2O leur perhydase lactique. Mulder a démontré que l'eau oxygénée donne aussi, avec la diphénylamine et SO^*H^2 , une coloration qui peut être confondue avec celle que donnent les nitrates. Il faut donc, pour conclure sûrement à la présence des nitrates, débarrasser le lait ou le sérum de l'eau oxygénée qui peut y être contenue. Différents catalyseurs essayés n'ont pas donné de résultats satisfaisants. L'auteur a employé l'hépine, catalase découverte par Römer et Much, préparée au laboratoire Behring à Marburg a. d. Lahn et utilisée déjà dans le même but pour chasser H^2O^2 de la perhydase lactique avant l'emploi. Lorsqu'un lait contient H^2O^2 , ce qui est facile à vérifier par les réactions connues, on ajoute 0cc.2 d'hépine normale par litre, et l'on expose pendant un temps assez court à la température de 35° ; on contrôle la disparition de H^2O^2 et l'on peut alors exécuter la réaction à la diphénylamine sur le sérum.

Il est bon d'ajouter que le sérum fourni par le chlorure de calcium, après action de l'hépine, est absolument convenable pour

l'examen réfractométrique; il suffit de prendre les précautions voulues pour qu'il n'y ait pas de perte d'eau par l'évaporation ou de remplacer celle qui s'est évaporée.

E. S.

Alcool anisique et aldéhyde anisique dans la vanille de Tahiti. — M. WALBAUM (*Bulletin de Schimmel*, octobre 1909, p. 139). — La vanilline est le principe aromatique qu'on recherche dans la vanille, mais la valeur commerciale des vanilles dépend de la nature des autres principes aromatiques qui accompagnent la vanilline et qui souvent exercent sur elle une influence. Ainsi, d'après M. Bune, certaines vanilles de qualité inférieure renfermeraient du pipéronal.

L'auteur a cherché à déterminer les principes aromatiques contenus dans la vanille de Tahiti. Il a préparé un extrait éthéré, qu'il a traité par la lessive de soude, et il a ainsi séparé la vanilline, avec un peu d'acide anisique; il a soumis le résidu à un courant de vapeur d'eau, qui a entraîné une huile essentielle, de couleur jaune clair et d'odeur agréable, plus lourde que l'eau, bouillant à 105-108° sous une pression de 6 millimètres. Cette huile essentielle était constituée par de l'alcool anisique avec de petites proportions d'aldéhyde anisique. L'auteur n'a pas trouvé de pipéronal.

BIBLIOGRAPHIE

Analyses alimentaires, par R. GUILLIN, directeur du laboratoire de la Société des agriculteurs de France. 1 vol. de 480 p. (J. B. Baillièrre et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 5 fr. — Le nouvel ouvrage que publie M. Guillin, qui fait partie de l'*Encyclopédie agricole* publiée sous la direction de M. Wéry, directeur de l'Institut national agronomique, est conçu sur le même plan que son ouvrage *Analyses agricoles* et sera utile à ceux qui s'intéressent aux questions de l'alimentation.

Au point de vue analytique, ce livre indique les méthodes les plus précises pour déterminer la composition des aliments et rechercher les falsifications dont ils ont pu être l'objet.

Les produits alimentaires sont examinés dans l'ordre suivant :

Aliments sucrés : propriétés des divers sucres, analyse des sucres, sucres du commerce, produits de la confiserie, confitures, sirops, miel. — *Aliments féculents* : farines, pains, chapelures, pâtes alimentaires, pâtisseries. — *Boissons fermentées* : vins, mistelles, vins de liqueur, cidre, poiré, bière, vinaigre. — *Alcools et eaux-de-vie* : eaux-de-vie, rhum, kirsch, liqueurs. — *Matières grasses* : huiles, beurre, graisses animales, graisses végétales, lait, laits concentrés, crème, fromages, œufs. — *Viandes*. — *Conserves alimentaires* : conserves de viande, de légumes et de fruits. — *Café, thé, cacao et chocolats*. — *Epices*

et condiments : anis, cannelle, gingembre, girofle, moutarde, muscade, piments, poivre, safran, vanille, sel. -- *Eaux* : composition et analyse des eaux minérales. — *Lois concernant la répression des fraudes* : lois d'ordre général, lois spéciales aux divers produits alimentaires.

Les diastases oxydantes et réductrices des champignons, par le Dr P. SÉE, lauréat de la Faculté et de l'Académie de médecine. 1 brochure de 39 pages (Félix Alcan, éditeur, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). Prix : 2 fr. -- Ce travail est divisé en deux parties : la première est consacrée à l'histoire. M. Pierre Sée résume les travaux concernant ces ferments ; il groupe les faits dans plusieurs petits chapitres, et cette division permet au lecteur de trouver facilement les détails qui peuvent l'intéresser (pluralité des ferments, nature de l'oxydation chromogène, etc.).

La deuxième partie renferme l'exposé de diverses expériences ; elle apporte une contribution à la connaissance de ces diastases. L'auteur, en effet, signale la présence, dans ces végétaux, d'une oxydase nouvelle, et il décrit des réactions, dues aux réductases, qui n'avaient point encore été observées.

M. Pierre Sée s'occupe depuis plusieurs années des ferments oxydants et réducteurs. Il possède donc une compétence particulière sur ce sujet, qu'il a d'ailleurs traité, en 1905, dans son volume « Contribution à l'étude des applications thérapeutiques des oxydases et des métaux ferments » (Doin, éditeur).

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

Sur l'analyse physico-chimique des vins; mode opératoire,

Par M. MARCEL DUBOUX.

Les méthodes physico-chimiques d'analyse dans lesquelles on utilise, comme indicateur de fin de réaction, une propriété physique (conductibilité électrique, différence de potentiel, etc.) rendent déjà actuellement de précieux services et sont appelées à prendre un développement de plus en plus considérable dans les laboratoires de chimie analytique. Elles forment un heureux complément aux méthodes chimiques usuelles et sont susceptibles d'applications dans une foule de cas où ces dernières sont en défaut. Ainsi les dosages d'acides ou de bases très faibles (acide borique, pyridine, etc.), qui ne peuvent être pratiqués par volumétrie, sont effectués sans aucune difficulté par les conductibilités électriques. On peut aussi, par cette méthode, doser avec précision certains sels capables, par l'addition d'un réactif approprié, d'entrer dans une combinaison insoluble. Tels sont les sulfates, les chlorures, les phosphates, etc., qu'on peut déterminer de cette manière beaucoup plus rapidement, et avec la même précision que par gravimétrie. Le cadre de ce journal ne nous permet pas de passer en revue les applications multiples de ces méthodes en chimie analytique, et nous renvoyons le lecteur que la question intéresse aux travaux récents parus dans ce domaine (1).

Une des applications les plus intéressantes de ces méthodes est certainement celle qui a trait à l'analyse des vins. Dans une série de publications faites en collaboration avec M. Dutoit, nous avons montré que la plupart des éléments qui constituent les électrolytes du vin peuvent être dosés avec précision par les conductibilités électriques. L'acidité totale, les sulfates, les chlorures, la chaux et l'ensemble des matières minérales du vin peuvent être titrés de cette façon avec la plus grande facilité, au moyen de *courbes de neutralisation* ou de *précipitation*; on détermine ainsi les chlorures par la courbe de précipitation du chlorure d'argent, la chaux par celle de l'oxalate de calcium, etc.

(1) DUTOIT, *Bulletin de la Société chimique de France*, 4^e série, t. VII VIII, n^o 11; *Journal de chimie physique*, t. VIII, p. 12.

La courbe de neutralisation du vin par la baryte est, entre toutes, de beaucoup la plus intéressante. Elle fournit, à elle seule, les quatre dosages ci-après : cendres, sulfates, acidité totale et matières tannantes. Ce n'est pas le lieu de développer les principes théoriques sur lesquels repose chacun de ces dosages, l'étude en ayant été publiée antérieurement dans ce recueil (1) ; il nous suffira de constater qu'actuellement les points suivants sont bien établis : 1° le dosage physico-chimique des sulfates est tout aussi exact et beaucoup plus rapide que le dosage gravimétrique ; 2° la détermination de l'acidité totale par la courbe de neutralisation conduit à des résultats rigoureux et plus constants que par volumétrie ; 3° le calcul des cendres au moyen de la conductibilité initiale du vin et du degré alcoolique fournit un résultat qui est toujours très voisin de celui qu'on obtient par lévigation et calcination séparée des cendres solubles et insolubles ; 4° le dosage des matières tannantes à partir de la courbe, quoique expérimentalement plus délicat que les précédents, conduit à des valeurs qui sont très sensiblement constantes lorsqu'on convient une fois pour toutes du mode d'opérer.

En dehors des dosages que nous venons d'énumérer, la courbe de neutralisation d'un vin fournit aussi des renseignements qualitatifs comparables en quelque sorte à ceux de la dégustation (2). Rappelons qu'un vin qui contient une quantité anormale d'acide acétique est caractérisé par une courbe montante, tandis qu'au contraire un excès d'acide tartrique se traduit par un aplatissement de la partie BC de la courbe. Nous espérons du reste baser sur cette propriété un procédé de dosage de l'acide tartrique total du vin.

Ainsi la courbe de neutralisation d'un vin est une *image* qui, indépendamment des dosages qu'on peut en tirer, donne des indications utiles qu'un observateur exercé peut mettre à profit.

Ces courbes présentent encore l'avantage d'aider à différencier deux vins très voisins, bien mieux souvent que ne saurait le faire l'analyse chimique. En effet, les différents points singuliers de la courbe de neutralisation peuvent être fixés avec une précision qui est, en pratique, bien suffisante. En répétant la courbe d'un vin, l'écart maximum qu'on commet sur chacun des dosages est le suivant : sulfates 0,1 p. 1000, acidité totale 0,2 p. 1000, matières minérales 0,1 p. 1000, matières tannantes 0,3 p. 1000, et les ordonnées des différents points de la courbe ne doivent pas s'écarter

(1) *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 417 et 461.

(2) DUTOIT et DEBOUX, *Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles*, t. XLV, p. 455.

de plus de 5 ohms-cm-réciproques $\times 10^5$ (unité de conductibilité).

La détermination complète et la construction de la courbe de neutralisation exigent, pour un opérateur exercé, 30 minutes au maximum, alors que les dosages volumétriques ou gravimétriques, que la courbe remplace, demandent un temps beaucoup plus long. L'emploi de la méthode des conductibilités est ainsi tout indiqué lorsque le chimiste est appelé à faire l'analyse complète et soignée d'un vin. Il gagnera du temps, sans que, pour cela, les dosages soient moins précis.

La méthode peut aussi être utilisée avec profit comme méthode de contrôle, dans les laboratoires où l'on procède journellement à l'examen d'un grand nombre de vins. Les principes sur lesquels repose l'analyse physico-chimique sont si différents de ceux sur lesquels repose la volumétrie ou la gravimétrie, qu'on peut, sans crainte de se tromper, regarder comme exact tout chiffre obtenu par les deux méthodes.

Ces considérations montrent combien il est important de déterminer aussi exactement que possible la courbe de neutralisation d'un vin. Le succès de la méthode et l'exactitude des dosages dépendent essentiellement du soin qu'on mettra à effectuer les mesures de conductibilité.

Dans un précédent article (1), nous avons décrit rapidement la technique de la neutralisation du vin par la baryte, suivie par les conductibilités électriques; depuis lors, nous avons apporté à la méthode divers perfectionnements, tels que le dosage des matières minérales, qui nécessitent un complément d'explications.

D'autre part, nous avons eu l'occasion de constater que les chimistes qui utilisent cette méthode ont enregistré quelquefois des insuccès. Alors qu'elle est très rapide et commode pour un opérateur entraîné, elle comporte, au contraire, pour un débutant, un certain nombre de causes d'erreur d'ordre expérimental. Il éprouve en particulier quelques difficultés à déterminer avec précision la conductibilité initiale du vin, ce qui a souvent pour effet de fausser le calcul des cendres. L'allure générale de la courbe, surtout dans la dernière partie, se ressent également d'un mode opératoire défectueux. Ces divers inconvénients sont dus, pour une bonne part, à une mauvaise construction de la cuve et à l'observation de certaines précautions.

Il n'est peut-être pas sans intérêt de décrire ici, un peu plus longuement que nous l'avions fait précédemment, le mode opéra-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1958, p. 161.

toire de la méthode des conductibilités appliquée à l'analyse de vins. Cela nous paraît d'autant plus nécessaire que les méthodes physico-chimiques n'ont pas encore acquis droit de cité dans les laboratoires d'analyses, bien qu'elles soient susceptibles de nombreuses applications.

Les explications qui suivent, quoique bien connues des chimistes-physiciens, ont pour but de faciliter la tâche des chimistes-analystes qui sont peu familiarisés avec la méthode des conductibilités. Pour simplifier cet exposé, nous ne donnerons ici que les indications strictement nécessaires; le lecteur voudra bien les compléter en se reportant à notre précédent travail.

Instruments de mesures. — On trouve actuellement dans le commerce des appareils pour la détermination des conductibilités électriques, construits spécialement pour les analyses de vins et, d'une manière plus générale, pour toute analyse physico-chimique. Ceux que nous utilisons proviennent de la maison Leclerc et C^{ie}, à Genève. Ils se composent des pièces suivantes : 1^o de piles (ou accumulateurs) P génératrices de courant; 2^o d'un interrupteur M; 3^o d'une bobine d'induction H, avec ou sans rhéostat de réglage, transformant le courant primaire continu en courant secondaire alternatif; 4^o d'un fil de platine calibré AB, de 1 mètre de longueur et de 0 millim. 2 de diamètre, tendu au-dessus d'une règle divisée en millimètres; 5^o d'une boîte de résistances R; 6^o d'une cuve ou cellule électrolytique S; 7^o d'un récepteur téléphonique T, fonctionnant comme instrument de zéro; 8^o d'un curseur P, mobile le long de la règle.

De tous ces appareils, le seul présentant une importance capitale est la cuve, qui doit être construite suivant un modèle spécial. Nous avons déjà donné le schéma de cet appareil, qui doit remplir certaines conditions que nous croyons utile de préciser ici. Les dimensions les plus favorables qu'il convient de lui donner sont les suivantes : hauteur intérieure 12 centim.; diamètre 3 centim. 5; contenance 100 cc; hauteur des électrodes 3 centim. 3; largeur 2 centim. 2; épaisseur 3 millim.; écartement 1 centim. 8. Il faut, en outre, que les électrodes soient placées aussi bas que possible dans la cuve, de façon qu'en y introduisant 50 cc. de liquide, le niveau de ce liquide dépasse les électrodes d'au moins 2 centim. (1). Rappelons enfin que le thermomètre doit être sensible, que les électrodes doivent être bien platinées et solidement fixées à la cuve. Nous verrons plus loin, en étudiant

(1) Les maisons Bender et Hobein, de Zürich, et Kœhler, de Leipzig, mettent aujourd'hui dans le commerce des cuves pour l'analyse des vins construites d'après ces données.

les causes d'erreurs, que ces détails ont leur importance. En les négligeant, on aboutirait à des difficultés qui enlèveraient toute valeur pratique à la méthode.

La qualité du son de la bobine a aussi son importance, et l'on choisira de préférence des bobines donnant un son aigu. Les déterminations du minimum de bruit du téléphone sont ainsi rendues beaucoup plus nettes.

Le *calibrage* du fil de platine AB s'effectue en remplaçant la résistance inconnue S (fig. 1) par une résistance connue R' empruntée à une deuxième boîte de résistance. On fait quelques mesures en faisant varier convenablement les résistances R et R', et l'on compare les longueurs *a* observées et calculées *a priori* en supposant le fil homogène. Si l'on adopte, par exemple, les résistances R et R' de 100 ohms, on doit obtenir un minimum de bruit à la division 50 de la réglette. Pour R = 50 ohms et R' = 100 ohms, le minimum est théoriquement à 33 centim. 33, etc.

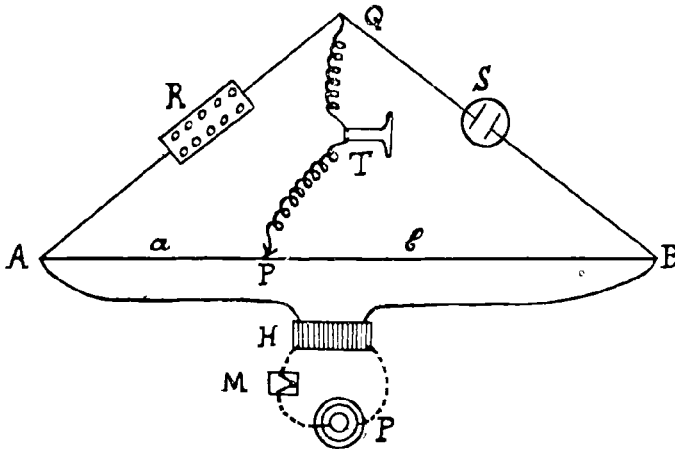


Fig. 1.

Pour un fil homogène, l'écart entre le calcul et l'observation reste inférieur à 0 centim. 1 ; lorsque cette différence est plus considérable, on en tiendra compte dans les calculs.

On peut aussi calibrer le fil de platine avec une seule boîte de résistances, en reliant les extrémités A et B du fil aux bornes de la boîte, et l'extrémité Q du pont à l'une des touches métalliques. On obtient les résistances R et R' en enlevant les fiches de chaque côté du contact.

Détermination de la conductibilité électrique (1). — On utilise la

(1) Pour des indications détaillées et la description complète des appa-

méthode de *Kohlrausch*, qui n'est autre chose qu'une application de la méthode du pont de *Wheatstone* à l'étude des solutions. La figure 1 représente schématiquement le dispositif qu'on emploie ordinairement (1).

Il y a avantage à disposer les appareils symétriquement et à ne pas enrouler les fils inutilement, cela dans le but d'éviter les courants de self-induction.

Fermons, au moyen de l'interrupteur M, le circuit primaire (trait pointillé) engendré par la pile P. Le courant secondaire (trait plein) qui prend naissance se bifurque en A en suivant les chemins AQB et APB. Le point Q restant fixe, on pourra toujours déplacer le contact mobile P sur la réglette, de façon à égaliser les potentiels aux points Q et P. Il y aura, à ce moment, absence de courant dans le pont QP, ce qui se traduit par un minimum de bruit du téléphone.

Appelant S la résistance à mesurer, et remplaçant, d'autre part, les résistances R_a et R_b du fil calibré par les longueurs a et b , la loi d'Ohm permet alors de poser

$$\frac{R}{a} = \frac{S}{b}, \text{ d'où } S = \frac{b R}{a}$$

La conductibilité c est, par définition, l'inverse de la résistance ; donc

$$c = \frac{a}{b R}$$

Pour obtenir la *conductibilité spécifique* α cherchée, on multiplie c par la *constante* ou *capacité* K de la cuve, terme correctif qui tient compte de la forme et des dimensions de cet appareil

$$\alpha = c K \quad (A)$$

On appelle *résistance spécifique* d'une solution, la résistance en ohms de 1 cc. de cette solution ; on l'évalue en *ohm-cm.* La *conductibilité spécifique*, qui est la fonction inverse, est donc exprimée en *ohm-cm-réciproque.*

Détermination de la constante ou capacité de la cuve. — Elle s'effectue au moyen d'une solution saline titrée, dont la conductibilité spécifique α est bien connue. On utilise généralement une solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium (1 gr. 492 dans 1 litre) chimique-

reils, le lecteur consultera utilement les ouvrages spéciaux, tels que *Physikochemische Messungen* d'Ostwald et Luther, Leipzig, 1910 ; ou encore *Leitvermögen der Elektrolyte* de Kohlrausch et Heilborn, Leipzig, 1898.

(1) Il existe d'autres dispositifs pour la détermination des conductibilités, tous basés sur le même principe.

ment pur et préalablement calciné, pour laquelle $\alpha = 0,00240$ à 18° ou $\alpha = 0,00277$ à 25° (1).

On lave soigneusement la cuve plusieurs fois avec de la solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium ; on y introduit 50 cc., exactement mesurés, de cette solution, et l'on détermine la conductibilité c pour des valeurs de R différentes.

Supposons, par exemple, qu'on ait effectué trois déterminations à la température de 18° : 1^o pour $R = 30$ ohms, $a = 35$ centim. 5 ; 2^o pour $R = 40$ ohms, $a = 42$ centim. 3 ; 3^o pour $R = 50$ ohms, $a = 47$ centim. 85 ; on pourra poser :

t°	R	a	$\frac{a}{b}$	$\frac{a}{b R} = c$	}	0,01834
18°	30	35,5	0,5404	0,01834		
18°	40	42,3	0,7331	0,01832		
18°	50	47,85	0,9175	0,01835		

$$K = \frac{\alpha}{c} = \frac{0,00240}{0,01834} = 0,1308$$

On répète l'opération trois ou quatre fois, en changeant le liquide, et l'on prend la valeur moyenne de K .

Pour la détermination rigoureuse de la constante d'une cuve, il faudrait encore retrancher de c la conductibilité due à l'eau distillée, mais cette correction est si faible qu'on peut la négliger en pratique, lorsqu'on dispose d'une bonne eau distillée.

Les constantes de cuves construites d'après nos données sont comprises généralement entre 0,100 et 0,135. En outre, elles ne diminuent pas lorsqu'on les détermine avec 55 cc., 60 cc. et davantage de chlorure de potassium $\frac{N}{50}$.

Détermination de la courbe de neutralisation du vin — On lave au préalable la cuve avec de l'eau et un peu du vin à examiner ; on y introduit, au moyen d'une pipette, 50 cc. de vin, qu'on porte rapidement à la température de 25° , maintenue constante pendant toute la durée de l'opération ; on détermine $c = \frac{a}{b R}$ pour une résistance de 30, 35 ou 40 ohms, et l'équation (A) donne immé-

(1) Ces valeurs sont exactes lorsqu'on exprime les résistances en ohms. Kohlrausch a longtemps mesuré les résistances, non pas en ohms, mais en unités Siemens. Il obtenait ainsi, pour évaluer la résistance spécifique d'une solution, un chiffre environ 1,063 fois trop fort, et pour la conductibilité spécifique, une valeur 1,063 fois trop faible. Telle est l'origine des chiffres suivants, qu'on retrouve encore dans certains traités : $\alpha = 0,00224$ à 18° et $\alpha = 0,00259$ à 25° .

diatement la conductibilité spécifique κ du vin ; on ajoute ensuite des quantités croissantes de baryte $\frac{N}{4}$, en suivant les indications que nous avons données antérieurement.

Une longue pratique nous a montré que l'emploi de la petite burette de 1 cc., pour déterminer les sulfates, est superflu et que l'addition de baryte par dose de 0 cc. 5, faite avec une burette de 50 cc., ne nuit pas à la précision du dosage.

Dans le but d'éviter toute carbonatation de la baryte au contact de l'air, il y a avantage à se servir d'une burette spéciale, à remplissage automatique, reliée directement au flacon contenant le réactif.

Lorsque les sulfates sont entièrement précipités, on ajoute le réactif par 3 ou 4 cc. à la fois, aussi longtemps que le vin reste nettement acide, ce qu'on reconnaît en observant sa couleur. A l'approche du point neutre (point *c* de la fig. 3), les additions se font par quantités de 1 ou 2 cc., jusqu'à ce que l'opération soit terminée. Nous avons remarqué, à ce sujet, que la longueur CH dépend moins du mode d'emploi du réactif que du temps mis à effectuer les mesures de conductibilité. Il y a donc avantage, dans ce cas particulier, à faire les déterminations aussi rapidement que possible, sans trop se préoccuper de leur manque de précision, qui ne peut au reste plus affecter la forme de la courbe.

La conductibilité spécifique d'un vin varie dans d'assez grandes limites par suite de l'addition de baryte, mais, pour la très grande généralité des vins, ces valeurs sont comprises entre 0,00150 et 0,00500 ohm-cm réciproque.

Il nous a paru préférable d'exprimer les conductibilités par des nombres entiers, et, pour cela, nous multiplions toujours κ par 100.000 = 10^5 . Supposons, par exemple, que la constante de la cuve soit $K = 0,110$; que la résistance de comparaison soit de 40 ohms ; que $a = 38$ centim. 2. Les tables (1) donnent $\frac{a}{b} = \frac{38,2}{61,8} = 0,6181$. La conductibilité spécifique devient

$$\kappa = c K = \frac{a}{b R} K = \frac{0,6181}{40} 0,110 = 0,00170$$

$$\kappa \cdot 10^5 = 170$$

(1) Ces tables, qui donnent le rapport $\frac{a}{b}$ pour toutes les valeurs de a comprises entre 1 et 1.000, sont fournies par le constructeur d'appareils. On les trouve également dans les manuels pratiques de chimie physique déjà mentionnés.

On voit immédiatement que, si l'on devait faire ce long calcul pour chaque détermination, la méthode perdrait de sa simplicité. Afin d'éviter cet inconvénient, on use d'un artifice qui consiste à utiliser toujours la même cuve et la même résistance de comparaison (30, 35 ou 40 ohms). Les valeurs de K et de R étant alors constantes, la conductibilité spécifique du vin devient une fonction de a ; on calcule successivement les valeurs de $\frac{a K}{b R}$ pour $a = 30, 35, 40, \dots 65$ centim., la partie du pont qu'on utilise généralement étant comprise entre 30 et 65 centim., et l'on interpole sur un graphique les valeurs intermédiaires.

La courbe de la figure 2, construite sur du papier millimétré, représente les variations de x en fonction de a , pour une cuve dont la constante est $K = 0,110$ et pour une résistance de 40 ohms. On pourra, au besoin, construire une ou plusieurs autres courbes semblables avec d'autres résistances.

Représentation graphique. — La courbe de neutralisation d'un vin s'obtient en portant, sur un graphique spécial, en abscisses les cc. de baryte ajoutée et en ordonnées les conductibilités spécifiques ($x \cdot 10^5$) correspondantes.

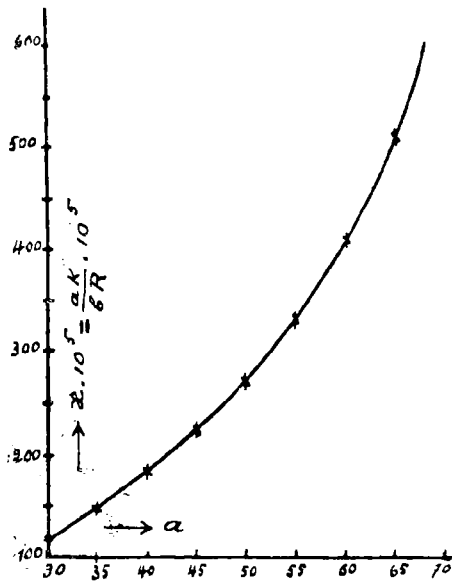


Fig. 2.

La figure 3 est une réduction au 35 p.100 du graphique original (1). Les dimensions en sont suffisantes pour qu'on puisse y faire figurer tous les vins.

L'échelle que nous avons choisie est arbitraire, mais elle offre sur l'échelle quadratique, qu'on nous a proposée de divers côtés, l'avantage de mettre mieux en relief les différentes particularités de la courbe. La partie supérieure du graphique permet, lors-

(1) On peut se procurer ces graphiques à l'imprimerie Petter, à Lausanne.

qu'on veut déterminer les sulfates avec une grande précision,

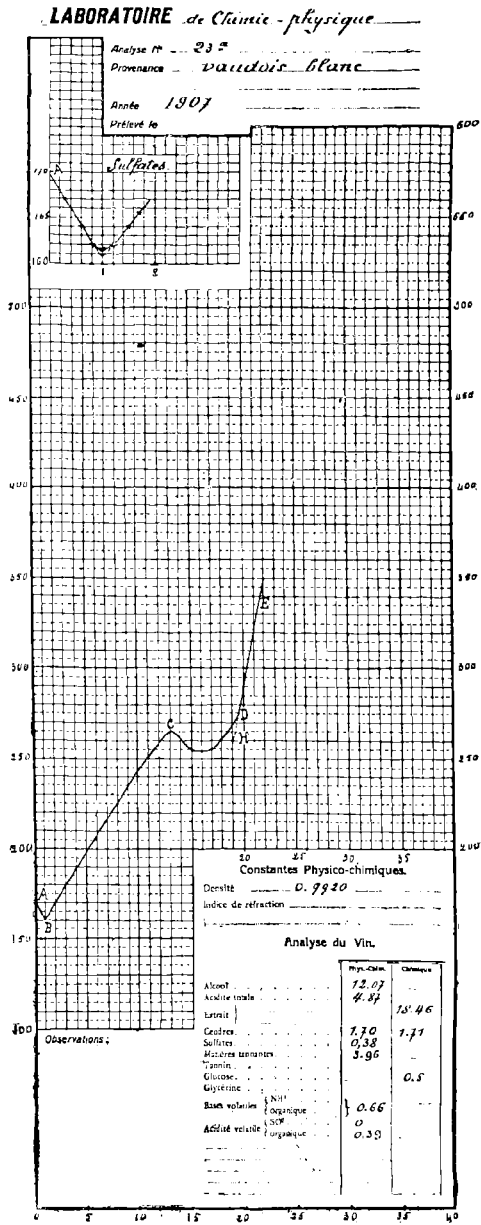


Fig. 3.

de porter la première partie A B de la courbe à une plus grande échelle.

Rappelons que les dosages des sulfates, de l'acidité totale, des matières tannantes et des cendres, à partir de la courbe de neutralisation du vin, s'effectuent comme suit :

$$\begin{aligned}
 \text{Sulfates, en gr. de } K^2SO^4 \text{ par litre} &= Ob \times 0,435 \\
 \text{Acidité totale en } \left\{ \begin{array}{l} \text{acide tartrique} \\ \text{gr. par litre de } \end{array} \right. &= Oc \times 0,375 \\
 \left\{ \begin{array}{l} \text{acide sulfurique} \\ \text{acide sulfurique} \end{array} \right. &= Oc \times 0,245 \\
 \text{Matières tannantes, en gr. par litre} &= CH \times 0,64 \\
 \text{Cendres.} &= \frac{(OA + \beta(1) (S + 20))}{3 \ 340}
 \end{aligned}$$

Ob , Oc étant les abscisses des points B et C ; OA l'ordonnée du point A, et S le degré alcoolique du vin.

Causes d'erreurs de la méthode. — Le chimiste qui effectue pour la première fois des mesures de conductibilité se heurte tout d'abord à un certain nombre de difficultés. L'oreille a quelque peine à saisir le minimum de bruit du téléphone, et nous avons vu que cet inconvénient se fait sentir lorsqu'on détermine la dernière partie de la courbe de neutralisation. Les erreurs commises de ce chef sont quelquefois assez fortes, et ce n'est qu'après une pratique plus ou moins prolongée de la méthode qu'on arrive à des déterminations précises et rapides.

En dehors de cette cause d'erreur personnelle et passagère, il en est d'autres, plus importantes, qui proviennent d'une construction défectueuse de la cuve. Nous avons indiqué la forme et les dimensions de cet appareil, et, si nous avons insisté sur ce point, c'est que sa constante K doit être indépendante du volume de liquide qu'il renferme, lorsque ce volume atteint et dépasse 50 cc. ; s'il en était autrement, les valeurs de α , qui servent à établir la courbe, seraient entachées d'erreur.

Il est donc indispensable, avant de se servir d'une cuve, de vérifier si sa constante est bien indépendante de la quantité de liquide qu'elle contient. A cet effet, on détermine K , de la manière que nous avons indiquée plus haut, en introduisant successivement dans la cuve 50, 55 et 60 cc. de chlorure de potassium $\frac{N}{50}$

lorsqu'on obtient des valeurs identiques ou du moins très voisines (à 0,5 p. 100 près), les conductibilités spécifiques calculées par la formule (A) sont exactes ; dans le cas contraire, on tiendra compte de la variation de K dans les calculs qui servent à établir la courbe.

(1) Pour les valeurs de β , voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 333.

Les électrodes seront maintenues très propres ; on évitera autant que possible un contact prolongé entre les électrodes et le flocculat se formant par l'addition de baryte. Le noir de platine absorbe et retient assez énergiquement les substances en fausse solution dans le vin, et cette absorption a lieu surtout lorsqu'on détermine la dernière partie CDE de la courbe. Les minima du téléphone deviennent parfois si peu distincts qu'on éprouve quelque peine à déterminer avec précision la conductibilité. Les électrodes se recouvrent d'un dépôt blanchâtre, qui crée une résistance supplémentaire pouvant fausser toutes les mesures de conductibilité. Cela explique pourquoi une courbe de neutralisation peut être bien déterminée tout en étant mal repérée dans le graphique. La conductibilité initiale du vin est alors trop faible, et le dosage des cendres est inexact.

Pour y remédier, il suffit de nettoyer les électrodes, en introduisant dans la cuve de l'acide chlorhydrique dilué, qu'on électrolyse pendant un instant. Si, malgré cela, les pointés (détermination du minimum) ne sont pas meilleurs, on platinera à nouveau les électrodes par un des procédés courants. On obtient un bon dépôt de noir de platine par électrolyse d'une solution renfermant 3 gr. de chlorure de platine et de 0gr.02 à 0gr.03 d'acétate de plomb dans 100 cc. d'eau ; on emploie un courant de 2 à 4 volts fourni par deux accumulateurs (piles), et l'on change le sens du courant toutes les trois minutes, jusqu'à ce que le dépôt soit suffisant ; on électrolyse un peu d'acide chlorhydrique pour enlever les dernières traces de $PtCl_4$, et on lave avec de l'eau distillée.

Lorsque la cuve doit rester inutilisée pendant un certain temps, on y introduit de l'eau légèrement acidulée par HCl.

Il peut paraître superflu de donner ici ces indications détaillées, mais si nous insistons sur ce point, c'est parce que la principale difficulté qu'on rencontre, dans la détermination des conductibilités, provient des électrodes. Pour que la méthode fournisse des courbes et des dosages rigoureux, il est, nous le répétons, de toute nécessité d'opérer avec des électrodes propres et bien platinées. On s'assure du bon état des électrodes par un contrôle fréquent de la constante K de la cuve. Dès qu'on observe une augmentation sensible de cette constante, c'est la preuve d'un encrassement des électrodes. On procède, dans ce cas, aux lavages avec l'acide chlorhydrique dont nous avons parlé.

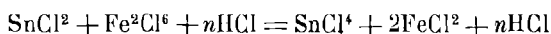
Une autre source d'erreur, qui provoque des variations brusques et irrégulières de la conductibilité, est due à un mauvais contact entre les fils de platine de la cuve et le mercure des godets.

On évite cet inconvénient par une propreté méticuleuse du mercure, qu'on nettoiera de temps à autre avec de l'acide azotique à 30 p. 100.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'étain en présence de l'antimoine. — M. SANCHEZ (*Bull. de la Soc. chim.* du 5 octobre 1910, p. 890). — Le procédé de dosage imaginé par l'auteur est basé sur la propriété réductrice bien connue qu'exerce le chlorure stanneux sur les sels ferriques. Cette propriété a déjà été utilisée pour le dosage du fer.

Le chlorure ferrique, en liqueur fortement chlorhydrique et à chaud, transforme le chlorure stanneux en chlorure stannique :



Dans les mêmes conditions, les sels antimonieux restent inaltérés.

On peut appliquer ces principes au dosage d'un mélange de sels d'étain et d'antimoine lorsque ces deux sels sont au minimum ; si, au contraire, les sels sont au maximum, il faut, au préalable, en opérer la réduction ; pour cela, on fait agir l'aluminium, qui précipite totalement l'antimoine à l'état métallique et réduit le chlorure stannique à l'état stanneux :



La pratique du dosage nécessite : 1° une solution titrée de chlorure stanneux à 1 p. 100 ; 2° une solution titrée de chlorure ferrique ; 3° une solution d'HCl à 50 p. 100.

Solution de chlorure stanneux. — On pèse exactement 1 gr. d'étain chimiquement pur, en poudre ou en lamelles, préalablement lavé avec de l'éther ; on le place dans un flacon d'Erlenmeyer avec 50 cc. d'HCl pur ; après avoir bouché avec une soupape de Bunsen, on chauffe au bain de sable jusqu'à dissolution complète de l'étain ; on laisse refroidir, et l'on complète 100 cc. exactement.

Solution de chlorure ferrique. — Cette solution, qui doit correspondre volume à volume avec la précédente, se prépare en dissolvant 10 gr. de fer réduit ou 10 gr. 5 de limaille de fer dans HCl ; on opère dans un vase de 500 cc., et l'on ajoute le fer par petites portions jusqu'à dissolution complète ; on ajoute ensuite de temps à autre 5 gr. de chlorate de potasse ; on agite, et l'on fait bouillir jusqu'à élimination complète du chlore ; on laisse refroidir, et l'on complète 1.000 cc.

Mode opératoire. — On place les sulfures dans une capsule de

porcelaine après avoir ajouté 15 à 20 cc. d'HCl concentré ; on ajoute par petites portions 1 à 2 gr. de chlorate de potasse en poudre ; on chauffe au bain de sable en recouvrant la capsule d'un verre de montre ; on ajoute 20 cc. d'eau chaude ; on filtre dans un vase d'Erlenmeyer de 150 cc. ; on constate ordinairement sur le filtre la présence de soufre.

Dans la solution fortement chlorhydrique des chlorures, on ajoute 1 gr.5 de petits morceaux de fil d'aluminium ; on bouche le flacon à l'aide d'une soupape de Bunsen ; on chauffe sur une petite flamme jusqu'à réaction tumultueuse ; on retire du feu, et l'on agite de temps en temps afin d'activer la réaction ; lorsque celle-ci est terminée et qu'il n'y a plus de dégagement d'hydrogène, on ajoute 10 cc. d'eau bouillie et chaude, et l'on filtre sur un petit entonnoir ; on recueille dans un flacon d'Erlenmeyer de 150 cc. le filtratum, qui renferme l'étain à l'état de chlorure stanneux ; on lave à l'eau chaude bouillie, et l'on complète le volume de 80 cc. avec HCl à 50 p. 100.

Dosage de l'étain. — On ajoute à ce liquide, maintenu chaud, à l'aide d'une burette, la solution de chlorure ferrique jusqu'à ce qu'on obtienne le virage jaune-verdâtre persistant.

Dosage de l'antimoine. — Le filtre, contenant l'antimoine précipité, est attaqué à chaud par HCl à 50 p. 100 ; on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'iode jusqu'à dissolution complète de l'antimoine (Sanchez) ; on filtre ; on lave, et l'on fait passer dans le liquide un courant d'H²S pour précipiter l'antimoine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du silicium dans les ferro-siliciums à haute teneur. — M. B. NEUMANN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1910, p. 690). — Comme suite à la publication de G. Preuss (voir *Annales de chimie analytique*, 1910, p. 399), l'auteur indique qu'il utilise, depuis 1907, la fusion dans des creusets de nickel avec le peroxyde de sodium et la potasse caustique pour l'analyse des ferro-siliciums, des ferro-chromes et des autres alliages du fer. Il confirme que la fusion dans ces conditions est plus facile et meilleure qu'avec le carbonate sodico-potassique et que les creusets en nickel résistent à de nombreuses opérations ; avec le peroxyde de sodium seul, le creuset est percé après une ou deux fusions ; on se sert à Darmstadt de creusets en nickel pur de 20 cc., préparés par Fleitmann et Witte.

E. S.

Dosage du manganèse par la méthode Volhardt.

— M. E. DEISS (*Chem. Zeit.*, 1910, p. 237, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1910, p. 456). — L'auteur démontre que la présence d'oxydes inférieurs du manganèse dans le précipité de bioxyde obtenu est due à des réactions réversibles ayant lieu pendant la décomposition du permanganate de potasse ; il propose le *modus operandi* suivant : la solution des chlorures de fer et de manganèse, dans laquelle la proportion du fer relativement à celle du manganèse n'excédera pas 10 à 1 est évaporée à petit volume et neutralisée, sans formation de précipité, par une solution de carbonate de potasse ; on dilue ensuite à 600 cc. avec de l'eau bouillante, et l'on ajoute un léger excès de solution titrée de permanganate de potasse ; la solution chaude, ne contenant pas encore de précipité, est agitée, puis additionnée d'une petite quantité d'un lait d'oxyde de zinc ; on laisse reposer le précipité d'oxydes de fer et de manganèse, et l'excès de permanganate de potasse dans le liquide surnageant est dosé par une méthode convenable

P. T.

Analysc du bleu d'outremer. — M. E.-R. ANDREWS (*The Analyst.*, 1910, p. 157). — 1 gr. d'outremer est placé dans une fiole à large ouverture d'environ 150cc. avec 5 ou 10cc. d'eau ; on agite de façon que la substance soit parfaitement mouillée et bien divisée ; à ce moment, on ajoute environ 30cc. d'eau de brome saturée, et l'agitation est continuée jusqu'à ce que la coloration du brome commence à disparaître ; on continue l'addition d'une nouvelle quantité d'eau de brome jusqu'à ce que la couleur bleue de l'outremer ne soit plus apparente et qu'il reste un fort excès de brome ; la fiole est abandonnée à elle-même pendant 50 minutes environ ; on filtre aussi rapidement que possible son contenu, et l'insoluble resté sur le filtre est lavé avec de l'eau, calciné, puis pesé ; le filtratum est évaporé à siccité, après avoir été préalablement acidifié à l'aide de 10cc. environ d'HCl concentré. La silice reste insoluble ; on la sépare par le filtre, et le filtratum est amené à un volume connu. Dans une portion de celui-ci, on détermine l'alumine par le procédé habituel, et, dans une autre portion, on dose le soufre par précipitation à l'aide du chlorure de baryum.

Le résidu insoluble, après pesée, est porté à l'ébullition avec une solution faible de carbonate de soude ; on filtre et l'on pèse de nouveau l'insoluble ; la perte de poids indique une petite quantité de silice qui reste toujours dans le résidu insoluble.

De nombreux dosages ont montré que le pourcentage de silice qu'on obtient dans ces conditions excède rarement 2p.100 et est généralement compris aux environs de 1,5p.100 ; cette proportion est ajoutée au montant de la silice trouvée par évaporation du filtratum primitif.

La matière insoluble qui reste après traitement par l'eau de brome et le carbonate de soude en solution diluée est presque toujours de l'argile. Des sulfates de soude et de chaux ont été trouvés dans certains échantillons d'outremer, et cela dans la proportion de 10p.100, et même quelquefois davantage.

Voici quelques analyses d'outremer obtenues par cette méthode :

	Proportions p. 100					
Insoluble dans l'eau de						
brome	3,2	4,4	2,7	3,0	3,8	2,4
Silice	38,7	40,2	39,7	39,6	39,4	41,0
Alumine	25,2	25,2	25,4	24,6	26,4	25,2
Soufre	12,3	12,1	12,8	12,3	12,3	12,6
Soude, chaux, oxy- gène, etc	20,6	18,1	19,4	20,5	18,1	18,8
					H. C.	

Analyse commerciale de l'acétate de chaux brut.

— JAN ZEDLICKA (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1910, p. 97). — Les recherches de Fresenius et L. Grünhut sur l'acétate de chaux brut ont montré que les procédés basés sur la distillation de l'acide acétique donnent des résultats trop élevés. Ils ont admis la possibilité de l'intervention de produits de décomposition dont la formation serait favorisée par la haute concentration des liquides à distiller. D'après les observations de l'auteur, il ne s'agit pas de produits de décomposition, mais de l'influence d'impuretés contenues dans l'acétate de chaux brut (Holzkalk) ; ce sont des corps à caractères phénoliques, qui se volatilisent avec le courant de vapeur d'eau beaucoup plus facilement que par la simple ébullition du liquide. Leur influence n'apparaît donc que dans les procédés qui utilisent un courant de vapeur pour la distillation.

L'auteur propose de séparer ces phénols par un titrage fractionné de l'acide acétique et de ses homologues. Ces acides sont saturés les premiers, les phénols seulement vers la fin ; on reconnaît la séparation à la couleur jaune ou jaune-brun qui apparaît vers la fin du titrage. Le distillatum, partiellement neutralisé, est épuisé par un dissolvant approprié, puis soumis à une nouvelle distillation.

E. S.

Essai de la teinture d'iode. — M. A. THURSTON (*Chemiker Zeit.*, 1910, n° 13). — Dans l'essai de la teinture d'iode, il y a lieu de déterminer l'iode, l'iodure de potassium, l'iodure d'éthyle, l'acide iodhydrique et l'alcool. On détermine l'iode libre en titrant 5 cc. de teinture avec une solution décimormale d'hyposulfite de soude ; pour doser l'iodure de potassium, on traite

5 cc. par $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$; on évapore à siccité, et, après incinération, on pèse le résidu, qui est du sulfate de potassium. On dose la totalité de l'iode en agitant dans un entonnoir à décantation un mélange de 5 cc. de teinture d'iode avec 15 cc. de $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ dilué et 30 cc. d'une solution décimale de bichromate de potassium ; après un repos de 10 minutes, on enlève l'iode en agitant le mélange avec du tétrachlorure de carbone, et l'on titre avec une solution décimale d'hyposulfite de soude. La différence entre ce dosage et la somme de l'iode libre et celui de l'iodure de potassium obtenu donne la quantité d'iode contenu, soit comme iodure d'éthyle, soit comme acide iodhydrique. Pour déterminer l'alcool, on agite une certaine quantité de teinture avec du mercure jusqu'à décoloration ; on ajoute un peu d'alcali et l'on distille l'alcool.

Recherche du copahu d'Afrique dans le copahu d'Amérique. — M. T. COCKING (*Chemist and Druggist*, 1910, II, p. 51). Pour déceler dans un copahu d'Amérique la présence du copahu africain, il faut distiller à la vapeur ou dans le vide, sécher l'essence obtenue et la distiller par fractions à siccité dans le vide. On recueille ainsi dix fractions d'huile essentielle, qu'on examine au polarimètre dans le tube de 100 millimètres.

Avec les copahus d'Amérique, les degrés observés sont tous à gauche et vont en augmentant de la première fraction à la dixième.

Si la déviation obtenue avec la première fraction est retranchée de celle de la dixième portion, on obtient un nombre variant de $-3^{\circ}7$ à $-7^{\circ}6$.

Avec le copahu africain, la déviation est toujours à droite et augmente de la première à la neuvième fraction, pour diminuer à la dixième.

Dans les mélanges, la déviation est toujours gauche, mais la différence de la première à la dixième est toujours positive.

Avec les copahus d'Amérique, la déviation de la première fraction est toujours inférieure à celle du produit brut, tandis que, dans les copahus mélangés, cette déviation est supérieure.

A. D.

Nouveaux procédés de recherche de l'albumine dans l'urine. — M. Y. OGURO (*Apotheker Zeit.*, 1910, p. 31. — L'auteur propose les deux réactions suivantes pour rechercher l'albumine dans l'urine :

1^o On prend 5 à 6 cc. d'urine, qu'on acidifie par l'acide acétique et qu'on additionne ensuite de 1 cc. environ de teinture d'iode ; on agite ; il se forme un précipité brun sale ; on ajoute alors par gouttes une solution de bisulfite de soude jusqu'à disparition de la couleur brune ; s'il se forme un précipité ou des flocons, c'est

que l'urine contenait de l'albumine, car le liquide reste limpide si l'urine n'était pas albumineuse.

2° La deuxième réaction consiste à décolorer de la teinture d'iode par le bisulfite de soude ; on filtre et l'on emploie ce réactif en suivant la technique précédente.

Huile d'olive. — M. L. M. ZAMPOLLI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1910, p. 9). — Aucun procédé ne permet d'affirmer la pureté d'une huile d'olive. Le fait que l'huile pure peut contenir dans ses glycérides une petite quantité d'arachidine enlève toute valeur aux réactions de Girard et de Blarez et Bellier

Aucune réaction n'autorise à conclure à l'addition d'huile de colza, puisque la réaction de Schneider, basée sur la présence d'un composé sulfuré, peut manquer si l'huile est bien raffinée.

En résumé, il faut une concordance parfaite de toutes les constantes physiques et chimiques avec les réactions chromatiques pour pouvoir formuler un jugement qui approche de la vérité.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Guide complet de manipulations chimiques conforme au programme du *certificat d'études physiques, chimiques et naturelles* (P. C. N.), par L.-P. CLERC. — Première partie : Analyse qualitative. Un vol. de 146 p. — (Geisler, éditeur, 1, rue de Médicis, Paris). Prix : 3 fr. 50. — L'auteur s'est attaché à définir et à décrire en tous leurs détails les opérations, même les plus simples, mises en jeu dans les opérations analytiques, tout en s'efforçant d'habituer les étudiants à la précision scientifique et de faire contribuer ces exercices pratiques à l'étude de la chimie générale. Douze années d'expérience acquise au service de l'enseignement pratique de la chimie (P. C. N.) à la Faculté des sciences de Paris permettaient à l'auteur de bien connaître l'état d'esprit des étudiants auxquels ce guide est plus particulièrement destiné. En dehors du P. C. N., diverses catégories d'étudiants y pourront trouver d'utiles renseignements.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse, 3^e série, n^o 2, octobre 1910. — Dans la première partie (travaux scientifiques), on trouve une étude sur le *Mespilodaphne pretiosa*, par MM. E. et A. CAMUS, et une étude sur les basilics cultivés, par les mêmes auteurs.

Dans la deuxième partie, figurent les renseignements commerciaux et industriels sur diverses essences, sur les récoltes florales du midi de la France, et une notice sur la production et le commerce des huiles d'olive.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Circulaire du ministre de l'Agriculture aux directeurs des laboratoires agréés au sujet de la coloration artificielle des beurres et des huiles.

Paris, le 24 mai 1910.

Mon administration a été saisie de la question de savoir si la coloration artificielle des huiles comestibles devait être considérée comme une infraction à la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes.

J'ai l'honneur de vous informer que cette pratique me paraît devoir être tolérée en raison des usages qui se sont établis à cet égard, notamment en ce qui concerne l'huile d'arachide, mais à la condition que cette coloration artificielle ne sera pas produite au moyen de dérivés du goudron de houille.

Je vous informe que cette même réserve doit être faite à l'égard des beurres, dont la loi du 16 avril 1897 autorise la coloration artificielle.

L'Académie de médecine et le Conseil supérieur d'hygiène viennent, en effet, d'émettre l'avis qu'il y avait lieu d'interdire, comme présentant des dangers pour la santé publique, l'emploi des produits dérivés de la houille pour la coloration des substances alimentaires d'un usage courant, les beurres et les huiles notamment.

Pour le ministre de l'Agriculture,
Le chef du service de la répression des fraudes,
E. Roux.

Circulaire du ministre de l'Agriculture aux directeurs des laboratoires agréés relative aux bavures plombifères et à la peinture des boîtes de conserves.

Paris, le 4 juin 1910.

1. — Comme suite à ma circulaire du 18 juin 1908, relative aux bavures plombifères qui peuvent se rencontrer accidentellement à l'intérieur des boîtes de conserves, j'ai l'honneur de vous signaler qu'une distinction est à faire, suivant que les dites bavures résultent de la soudure du fond apposé en dernier lieu, une fois la boîte remplie, ou qu'elles se trouvent, au contraire, sur les joints soudés avant le remplissage.

Les boîtes vides sont généralement livrées aux fabricants de conserve le couvercle soudé, c'est-à-dire ouvertes par le fond. Celui-ci est donc placé une fois la boîte remplie, et, à ce moment, des bavures peuvent se produire sans que l'ouvrier puisse s'en rendre compte. Aussi, n'y a-t-il pas lieu de considérer leur présence comme constituant une contravention aux règlements sur la matière.

Mais il n'en est pas ainsi à l'égard des bavures provenant des sou-

dures faites au moment de la fabrication de la boîte : elles sont apparentes et les fabricants de conserve qui utilisent de telles boîtes sont inexcusables. A l'égard de pareilles malfaçons, je vous engage à vous montrer rigoureux.

J'ajouterai que le simple examen de la boîte permet de se rendre compte facilement de la façon dont la boîte a été préparée et de distinguer le fond apposé et soudé sur la boîte pleine, du fond dont la boîte était pourvue avant le remplissage.

II. — D'autre part, comme suite à mes circulaires du 11 juin et du 20 juillet 1908, j'appelle votre attention sur la nécessité de ne jamais procéder à la recherche du plomb dans les vernis et peintures dont certaines boîtes de conserves sont recouvertes, en opérant sur des parcelles détachées par grattage. Il est indispensable d'enlever la quantité de matière nécessaire à l'essai au moyen d'un tampon de papier filtre enduit de benzine, d'alcool ou de chloroforme, qu'on incinère après évaporation du dissolvant. L'expérience a montré que, en procédant autrement, on risque d'enlever des parcelles de plomb provenant des soudures, qui souvent s'étalent à une grande distance des joints ou souillent la surface du fer blanc en taches imperceptibles.

*Pour le ministre de l'Agriculture,
Le chef du service de la répression des fraudes,
E. Roux.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 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 à acheter un colorimètre d'occasion. Adresser les offres à M. le D^r HUBERT, 3, rue Saint-Saëns, Béziers.

CHIMISTE ANALYSTE très sérieux, cherche emploi dans l'industrie, Paris ou banlieue, de préférence dans une fabrique d'engrais. — Adresser les offres au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales C. T.

Le Gérant : C. CRINON.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1910.

	Pages		Pages
Absinthe : sa caractérisation.	191	— ; sa présence dans les vins d'Algérie, par M. Dugast . . .	271
Acétanilide ; son dosage, par MM Seidell et Wilbert . . .	162	Acide bityrique ; sa séparation des autres acides aliphatiques, par MM. Keane et Narracott	403
Acétate de chaux ; son analyse commerciale, par M. Zedlicka.	468	Acide dithionique ; son dosage, par M. Baubigny	106
Acétone : sa caractérisation, par M. Bardach	116	Acide fluorhydrique ; sa recherche en présence des fluorures, par M. Cronheim	395
— ; même sujet, par M. Denigès	139	Acide formique ; sa séparation des autres acides aliphatiques, par MM. Keane et Narracott	403
Acide acétique ; son titrage, par M. Self	362	— ; son dosage, par MM. Franzen et Greve	405
— ; sa séparation des autres acides aliphatiques, par MM. Keane et Narracott	403	Acide hypophosphoreux ; son dosage en présence des acides phosphorique, hypophosphorique et phosphoreux, par MM. Rosenheim et Pinker	196
Acide arsénieux ; sa recherche en présence de l'acide arsénique, par M. Covelli	115	Acide hypophosphorique ; son dosage en présence des acides phosphorique, hypophosphorique et phosphoreux, par MM. Rosenheim et Pinker	195
Acide arsénique ; recherche de l'acide arsénieux en sa présence, par M. Covelli	115	Acide lactique ; son dosage, par M. Paessler	285
Acide azoteux ; sa recherche dans l'eau potable, par M. Rochaix	19	Acide niobique ; voyez <i>niobium</i> .	
— ; même sujet, par M. Van Aerde	19	Acide nitreux ; voyez <i>acide azoteux</i> .	
— ; son dosage, par M. Sanin	278	Acide nitrique ; voyez <i>acide azotique</i> .	
Acide azotique ; son dosage, par M. Salle	103	Acide phosphoreux ; son dosage en présence des acides phosphorique, hypophosphorique et hypophosphoreux, par MM. Rosenheim et Pinker	196
— ; sa recherche en présence des chlorates, bromates, etc., par M. Tamayo	135	Acide phosphorique ; son dosage par MM. Jannasch et Jilke	31
— ; son dosage dans les eaux riches en chlorures, par M. Pearce Mitchell	198	— ; son dosage dans les phosphates et les scories par la méthode citro-mécanique, par MM. Guerry et Toussaint	131
— ; son dosage à l'état d'azote ammoniacal, par M. Frabot	219	— ; dosage des acides hypophosphorique, phosphoreux et hypophosphoreux en sa présence, par MM. Rosenheim et Pinker	196
— ; son dosage dans le sous-nitrate de bismuth, par M. Harrison	437		
Acide benzoïque ; son dosage dans les viandes et les graisses, par MM. Fischer et Gruenert	81		
Acide borique ; sa recherche rapide dans le beurre et le lait, par M. Gauvry	14		
— (recherche de très petites quantités d'), par MM. G. Bertrand et Aguilhon	45		
— ; son dosage, par MM. G. Bertrand et Aguilhon	89		
— ; sa présence dans les vins tunisiens, par MM. Bertainchand et Gauvry	179		

Pages	Pages
- ; agitateur mécanique pour son dosage, par M. Frailong	229
- ; son dosage dans les phosphates minéraux, par M. Gunner Jorgensen	323
Acide salicylique ; cause d'erreur dans sa recherche, par M. Pellet	302
- ; même sujet, par M. Backe	312
Acide sélénieux ; voyez <i>selenium</i>	
Acide sulfocyanique ; son dosage volumétrique, par M. Schröder	153
Acide sulfureux ; son dosage dans les gaz des chambres de plomb, par M. Raschig	36
- ; son dosage dans le suc de citron, par M. Dowzard	117
- ; influence de la richesse saccharine des vins sur leur teneur en acide sulfureux <i>combine</i> , par M. Rocques	180
- ; son emploi pour la conservation des fruits	206
- ; son innocuité dans les vins, par M. Carles	419
Acide sulfurique ; son dosage volumétrique, par MM. Oddo et Beretta	115
- ; précipitation du sulfate de baryum en présence des chlorures, par M. Sacher	157
- ; analyse de l'acide sulfurique fumant et de l'acide monohydraté par les réactions thermiques, par M. Howard	243
- ; son dosage volumétrique, par MM. Mitchell et Smith	278
- ; un inconvénient de son emploi comme agent de dessiccation, par M. Dulière	360
- ; son dosage volumétrique, par M. Holliger	398
Acide tantalique ; voyez <i>tantale</i>	
Acide tartrique ; son dosage dans les matières naturelles, par M. Beys	317
Acide titanique ; voyez <i>titane</i>	
Acide trichloracétylsalicylique ; sa préparation et ses propriétés	363
Acide valérique ; sa séparation des autres acides aliphatiques, par MM. Keane et Narracott	403
Acier ; dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel, par M. Pozzi-Escot	7
- ; dosage du tungstène, par M. Bartonec	34
- ; dosage du nickel, par M. Rhead	355
- ; valeur des essais de corrosion au point de vue de l'analyse chimique, par M. Lommerenke	359
- ; dosage du chrome dans les aciers au chrome-nickel, par M. Randall	397
Aconit ; caractères de l'aconit du Japon, par M. Makoshi	41
Adrénaline ; son dosage colorimétrique, par M. Zanfragnoni	285
Air ; dosage de l'oxyde de carbone, par M. Goutal	1
Alcalimétrie ; emploi du diméthylbrun comme indicateur, par M. Pozzi-Escot	138
Alcaloïdes ; emploi du perchlorure pour leur caractérisation, par M. Schaer	160
- ; détermination de l'eau d'hydratation dans les sels d'alcaloïdes, par M. Runne	364
- ; utilisation des dérivés nitrés aromatiques des phénols, notamment des nitro-phénols, comme réactifs précipitants, par M. Rosenthaler et Görner	442
Alcool ; procédé de dosage rapide, par M. Sidersky	105
- ; action de l'eau oxygénée sur divers alcools, par M. Chauvin	191
- ; procédé pour déceler des traces d'alcool, par M. Stœcklin	232
- ; recherche de traces d'alcool méthylique en présence d'alcool éthylique, par M. Denigès	234
- ; dosage des alcools amylique et butylique dans les liquides alcooliques, par M. Lasserre	338
- (recherche de l'alcool méthylique dans l'), par M. Vorisek	406
Alcool amylique ; sa recherche dans les liqueurs, par M. Hollander	327
- ; son dosage dans les liquides alcooliques, par M. Lasserre	338
Alcool butylique ; son dosage dans les liquides alcooliques, par M. Lasserre	338
Alcool méthylique ; sa recherche en présence de l'alcool éthylique, par M. Denigès	234
- ; même sujet, par M. Vorisek	406
Alcool à brûler ; circulaire	

Pages	Pages
du service de la répression des fraudes.	423
Alcools ; essai de Sabatier-Senderens pour distinguer les alcools primaires, secondaires et tertiaires, par M. Neave	401
Aldéhyde formique ; son emploi pour le traitement des fûts moisés et de sa recherche dans les vins, par M. Schaffer	73
—; sa recherche dans les vins, par M. Hubert	100
—; même sujet, par MM. Rouillard et Goujon	110
—; même sujet	124
—; son dosage en présence des aldéhydes acétique et benzoïque et de l'acétone, par M. Pringsheim	160
—; recherche de traces d'aldéhyde formique en présence d'aldéhyde éthylique, par M. Denigès	188
—; sa production dans l'oxydation de l'alcool éthylique, par M. Voisenet	189
—; pastilles de formol, par M. Bimbi	203
—; son dosage, par M. Guéri-thault	352
Aloès : composition de l'aloès de Sicile, par M. Condo-Vissichio	366
Aluminium ; son analyse et celle de ses alliages, par MM. Seligmann et Willott	396
Amblygonite ; son analyse, par M. Cormimbœuf	295
Amidon : caractères microchimiques différentiels des amidons de blé et de seigle, par M. Lenz	117
—; méthode rapide pour son hydrolyse, par M. Olson	199
Ammoniaque (dosage de la pyridine dans l'), par M. Houghton	161
— (recherche de la pyridine dans l'), par M. Krause	363
Anthracite ; son analyse par la méthode Parr, par M. Zarda	34
Antimoine ; son dosage par la méthode Gutzeit, par MM. Sanger et Riegel	395
—; son dosage, par MM. Coolhaugh et Bletterton	430
—; dosage de l'étain en sa présence, par M. Sanchez	465
Antipyrine ; réactions permettant de la distinguer du pyramidon et de la neuraltène, par M. Monferrino	38
Appareils : appareil pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air, par M. Goutal	4
—; burette à remplissage et mise au zéro automatique, par M. Frailong	66
—; uréomètre de Strzyzowski, par M. Spindler	159
—; agitateur mécanique pour l'analyse des phosphates, par M. Frailong	228
—; appareil pour lavage automatique, par M. Grégoire	257
—; appareil pour déterminer le point de fusion aux basses températures, par M. Stoltzenberg	318
—; nouvelle burette à remplissage automatique, par M. Raymond	320
Arabite : sa recherche, par M. Denigès	107
Argent (recherche de minimes quantités d'), par MM. Armani et Barboni	192
—; son dosage par le sulfocyanure, par M. Mannheim	319
—; son dosage dans le cuivre noir, par M. Nissenon	432
Argiles : dosage des substances plastiques, par M. Endell	199
—; dosage de petites quantités de fer, par M. Mellor	430
Arséniate de sodium ; son dosage volumétrique, par M. Lukanow	434
Arsenic ; sa précipitation par l'hydrogène sulfuré, par M. de Koninck	30
—; sa présence dans les noirs décolorants pour vins, par MM. Bruno et Turquand d'Auzay	114
—; sa caractérisation dans l'atoxyl, par M. Galli-Valerio	115
—; recherche de l'acide arsénieux en présence de l'acide arsénique, par M. Covelli	115
—; recherche et dosage de petites quantités d'arsenic, par M. Bensemann	154
—; causes d'erreurs dans son dosage par distillation, par M. Brandt	156
—; l'arséniate de plomb en viticulture, par MM. Moreau et Vinet	346
—; son dosage dans le cuivre, par M. Azzarello	354
—; sa séparation d'avec le fer, par M. Nissenon	430
Asphaltes : analyses d'asphaltes de Sicile, par M. Coppadoro	286
Atoxyl (recherche de l'arse-	

Pages	Pages
nic dans l'), par M. Galli-Valerio	115
— : ses réactions, par M. Fiori	365
Axonge ; recherche de la paraffine, par M. Shrewsbury	287
Azote ; son dosage sous forme d'ammoniaque, par M. Grégoire	259
Babbitt (métal); son analyse, par M. Demorest	433
Balances ; leur callage, par M. Liddell	157
— (frein pour), par M. Lippmann	349
Baryum ; son dosage volumétrique, par MM. Hill et Zink	195
—; son dosage et sa séparation des autres métaux alcalino-terreux, par MM. Dutoit et Mojoin	394
Belladone ; teneur en alcaloïdes des extraits de belladone, par M. André	72
—; teneur en alcaloïdes des fruits de belladone, par M. Williams	288
Beurre ; détermination du point cryoscopique; son utilisation pour la recherche de la margarine, par M. Pailheret	10
—; recherche rapide de l'acide borique, par M. Gauvry	14
—; circulaire concernant sa coloration	471
Beurre de Karité ; ses caractères, par M. Southcombe	288
Bibliographie ; Traité d'analyse quantitative, par Biais	41
—; Analyses agricoles, par Guillin	42
—; Expériences sur le pétrissage du pain	42
—; Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par Post et Neumann	83 et 407
—; Tableau des indices de réfraction, par Eijkman	84
—; Essais des huiles minérales et des corps gras, par Holde	84
—; Les falsifications des denrées alimentaires et la loi du 1 ^{er} août 1905, par Pagès	84
—; La chimie et la bactériologie du brasseur, par Flaman d	85
—; Le pain, par Sérand	85
—; Agenda Dunod pour 1910	86
—; Eléments de chimie générale appliqués à l'étude des fermentations, par Vandevelde	123
—; Manuel d'analyse volumétrique, par Duparc	165
—; Technologie et analyse des huiles, graisses et cires, par Lewkowitsch	165
—; Biochimie normale et pathologique, par Strzyzowski	165
—; Technologie de la carbonisation du bois, par Klar	166
—; Manuel de laboratoire pour l'industrie des parfums, par Simon	167
—; Production et applications de l'ozone, par Douzal	167
—; Les nouveautés chimiques pour 1910, par Poulenc	248
—; La chimie de la matière vivante, par Duclaux	249
—; Tables pour le réfractomètre, par Wagner	249
—; Les sécheries agricoles, par Sidersky	250
—; Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse. 250 et	470
—; Guide pour les manipulations de chimie biologique, par Bertrand et Thomas	290
—; Culture de la betterave à sucre et fabrication du sucre de betterave, par Stift et Gredinger	291
—; Recherches sur quelques plantes à saponine, par Masson	291
—; Notions fondamentales de chimie organique, par Mourou	408
—; Les roches et leurs éléments mineralogiques, par Jannetaz	409
—; Analyses alimentaires, par Guillin	451
—; Les diastases oxydantes et réductrices des champignons, par Sée	452
—; Guide de manipulations chimiques, par Clerc	470
Bichlorure de mercure ; son titrage, par Rupp	197
Biscuits ; présence d'un principe donnant la réaction de l'acide salicylique, par Backe	312
Bismuth ; son dosage dans le xéroforme, par Kollo	246
—; sa séparation quantitative d'avec le plomb, par MM. Galletly et Henderson	321
— (sous-nitrate de); dosage de l'acide azotique, par M. Harrison	437
Blanc de baleine ; ses caractères, par M. Branderhorst	165
Blanchiment (détermination du degré de), par M. Schwalbe	442

Pages		Pages
	Bleu d'outremer ; son analyse, par M. Andrews . . .	467
	Bois ; dosage de la résine dans les pâtes de bois sulfitées, par M. Steinschneider .	162
	Brome ; son dosage dans les combinaisons organiques, par MM. Dobriner et Ostwald .	82
	—; son dosage en présence du chlore et de l'iode, par MM. Dibbin et Cooper . . .	247
	—; son dosage dans le camphre monobromé, par MM. André et Leulier . . .	390
	—; sa recherche dans les composés organiques, par M. Neave . . .	435
	—; analyse d'un mélange de bromure, d'hypobromite et de bromate, par M. Dehn .	436
	Bronzes ; leur analyse électrolytique, par M. Fischer .	80
	—; analyse des bronzes d'ornement, par M. Belasio . .	150
	—; leur analyse, par M. Demorest . . .	433
	Brucine ; ses caractères, par MM. Leuchs et Geiger . . .	82
	Cacao ; la vente des cacaos alcalinisés, . . .	251
	Café ; recherche des succédanés dans l'infusion de café, par M. Cantagrel . . .	111
	—; sa teneur en caféine, par MM. Lendrich et Nötthohm .	203
	—; café décaféiné, par M. Bardet . . .	273
	—; dosage de la caféine, par M. Burmann . . .	379
	Caféine ; réactions colorées. par MM. Armani et Barboni .	286
	—; son dosage, par M. Burmann . . .	379
	Calcium ; son dosage et sa séparation des autres métaux alcalino-terreux, par MM. Dutoit et Mojoin . . .	394
	—; dosage de petites quantités de calcium en présence de beaucoup de magnésium, par M. Cappel . . .	432
	Camphre ; vanilline - acide chlorhydrique, réactif du camphre naturel, par M. Tunmann . . .	247
	—; sa volatilisation, par M. Le Well . . .	362
	—; dosage du brome dans le camphre monobromé, par MM. André et Leulier . .	390
	Caoutchouc ; nouveau dissolvant: bichlorure d'éthylène. .	367
	Caramel ; sa formation, sa constitution et son dosage dans les jus et sirops, par M. Ehrlich . . .	27
	—; sa pureté, son dosage, ses fraudes, par M. Carles . . .	305
	Carbonate de calcium ; son essai, par M. Heyer . . .	35
	Carbonates ; leur dosage par le bichromate de potassium en présence des nitrites, sulfures et sulfites, par M. Marle .	361
	Cellulose ; appareil pour son dosage, par MM. Grégoire et Carpioux . . .	254
	Cérium ; séparation des métaux du groupe du tantale des métaux du groupe du cérium, par M. Morozewicz .	32
	—; sa séparation d'avec les oxydes du groupe de ce métal, par MM. Hauser et Wirth .	153
	Chaux ; emploi des phénols pour son dosage, par MM. Lindet et Brasart . . .	293
	—; son dosage dans les produits de sucrerie, par M. Sidersky . . .	308
	—; propriétés de l'eau de chaux, par MM. Moody et Leyson . . .	361
	Chlore ; son dosage dans les combinaisons organiques, par MM. Dobriner et Ostwald .	82
	—; dosage de petites quantités de brome en sa présence, par MM. Dibbin et Cooper . .	247
	—; sa recherche dans les composés organiques, par M. Neave . . .	435
	Chlorure mercurique ; son dosage . . .	197
	Chrome ; son dosage dans les fers et aciers, par M. Pozzi-Escot . . .	7
	—; son dosage dans les aciers au chrome-nickel, par M. Randall . . .	397
	Cinabre ; dosage du mercure, par M. Scamom . . .	192
	Cinnamate de soude ; son titrage, par M. Lemaire . .	310
	Cire ; recherche du suif dans la cire d'abeilles, par M. Ostrogovich . . .	363
	Citron ; dosage de l'acide sulfureux dans le suc de citron, par M. Dowzard . . .	117
	Cobalt ; son dosage électrolytique, par M. Bruylants . .	57
	—; son dosage par l'ammoniaque, par M. Vaubel . . .	79
	—; sa séparation quantitative d'avec le nickel, par M. Pritze . . .	79
	—; réaction colorée par M. Pinerua Alvarez . . .	129
	—; sa séparation électrolytique d'avec le nickel, par M. Pinerua Alvarez . . .	169

Pages	Pages
- ; sa séparation d'avec le fer, par M. Nissenson	430
Cocaïne ; réactions différentielles de la cocaïne et de ses succédanés, par M. Saporretti	449
Cæsium ; sa recherche, par M. Ball	495
Colorants ; substances autorisées pour la coloration des substances alimentaires. 204 et	331
- ; recherche des matières colorantes artificielles dans les sucs végétaux, par Mlle Paul	316
- ; arrêté concernant les couleurs autorisées pour les sirops et liqueurs	371
Conductibilité électrique pour l'analyse des vins, par MM. Dutoit et Duboux	333
- ; même sujet, par M. Duboux	453
Conférence internationale pour l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires	372
Congrès international du froid , Vienne 1910	251
Congrès international d'hygiène alimentaire ; son programme	327
Conserves alimentaires ; circulaire concernant l'examen des bavures plombifères et la peinture des boîtes.	471
Copahu ; recherche du copahu d'Afrique dans le copahu d'Amérique, par M. Cocking	469
Corrosion ; valeur des essais de corrosion des métaux au point de vue de l'analyse chimique, par M. Pommerenke	359
Créatinine ; son dosage colorimétrique, par M. Charton-Chapmann	280
Cuivre ; dosage de l'oxyde de cuivre dans le cuivre métallique, par M. Coffetti	31
- ; son dosage dans le sulfate de cuivre, par M. Dallimore	36
- ; dosage de l'acidité libre dans les bains électrolytiques de cuivre, par M. Debaisieux	78
- ; son dosage par l'ammoniaque, par M. Vaubel	79
- ; dosage de l'arsenic, par M. Azzarello	354
- ; son dosage dans les scories, par M. Aller	396
- ; détermination de l'or et de l'argent dans le cuivre noir, par M. Nissenson	432
Cyanamide de calcium ; son analyse et ses modifications chimiques sous l'influence des agents extérieurs, par M. Brioux	341
Désincrustants (composition de divers), par M. Balland	314
Diphénylcarbazide : son emploi pour la recherche et le dosage des sels mercuriels, par M. Oddo	158
Diplôme de chimiste expert ; projet de loi le concernant	125
Dulcite ; sa recherche, par M. Denigès	107
Eau ; recherche des nitrites, par M. Rochaix	49
- ; même sujet, par M. Van Aerde	49
- ; dosage des alcalis, par M. Koch	37
- ; recherche et dosage du plomb dans l'eau potable, par M. Pinchbeck	77
- ; nature des substances fluorescentes et leur estimation, par M. Dienert	173
- ; formation des composés oxygénés de l'azote dans la stérilisation de l'eau par l'ozone, par M. Bonjean	190
- ; dosage du chlorure de magnésium, par MM. Emde et Senst	197
- ; dosage des nitrates dans les eaux riches en chlorures, par M. Pearce Mitchell	198
- ; propriétés catalytiques de l'eau distillée commerciale, par M. Tixier	349
Eau oxygénée ; détermination de son acidité, par M. Lüning	38
- ; sa recherche au moyen du naphténate de cobalt, par M. Charitschkoff	398
Eau d'amandes amères ; son action sur les solutions d'alcaloïdes, par M. Litterscheid	285
Ecaille ; sa distinction d'avec la galalithe, par M. Walter	246
Électrolytiques (analyses)	153
Essence de bergamotte ; ses caractères, par M. Umney	40
Essence de camomille ; ses caractères, par M. Jama	162
Essence de citron ; ses caractères, par M. Umney	121
Essence de santal ; son analyse et sa composition, par M. Leurner	367
Essence de térébenthine ; examen des essences du commerce, par MM. Nicolardot et Clément	53

Pages	Pages		
— ; son analyse par le procédé de la miscibilité, par M. Louise	170	nique et bioxy-plombique, par M. Denigés.	120
— ; même sujet, par M. Vèzes	186	— ; nouvelle méthode pour son dosage, par M. Beys.	386
Etain ; son dosage en présence de l'antimoine, par M. Sanchez	465	Gomme adragante ; son essai, par M. Runne.	407
Euxénite (analyse de divers échantillons d'), par MM. Hauser et Wirth	280	Gommes ; recherches sur leur viscosité, par M. Merveau	351
Extrait de malt ; son analyse et son estimation, par M. Hamburg	200	Graisse d'autruche ; sa composition, par M. Vamvakas.	64
Extrait de viande ; dosage de la créatinine, par M. Char-ton-Chapmann	280	Graisses ; décret concernant la répression de leurs frau-des	370
Farine ; nouveaux caractères microchimiques différentiels des amidons de blé et de seigle, par M. Lenz	417	Halogènes ; leur dosage dans les combinaisons organiques, par MM. Dobriner et Ostwald	82
Fécales (matières) ; recherche du sang, par M. Ohly.	164	Hexaméthylène-tétramine ; sa recherche dans le vin, par M. Hubert	100
Fer ; dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel dans les fers et aciers, par M. Pozzi-Escot.	7	— ; même sujet, par MM. Rouil-lard et Goujon	410
— ; sa séparation d'avec le nickel, par M. Hassreidter	30	— ; même sujet	424
— ; analyses arbitrales de mi-néraux de fer	152	— ; même sujet, par M. Voise-net	266
— ; dosage de petites quanti-tés de plomb en sa présence, par Wilkie	245	— ; même sujet, par M. Blarez	268
— ; titrage du permanganate de potassium dans le dosage du fer, par M. Kinder	276	Huile d'œillette ; sa différen-ciation d'avec l'huile de pa-vot, par M. Vuafart	413
— ; son dosage par le perman-ganate de potasse en pré-sence de l'acide chlorhydri-que, par M. Friend	321	Huile d'olive ; recherche de l'huile de sésame, par M. Marcille	70
— ; son dosage dans les argi-les, par M. Mellor.	430	— ; son essai, par M. Zam-polli	470
— ; sa séparation d'avec le co-balt, par M. Nissenon	430	Huile de pavot ; sa différen-ciation d'avec l'huile d'œillet-te, par M. Vuafart	411
Ferripyryne ; son dosage, par MM. Astruc et Bouisson	424	Huile de sésame ; sa recher-che dans l'huile d'olive, par M. Marcille.	70
Ferro-silicium ; dosage du silicium, par M. Preuss	399	Huiles comestibles ; recher-che des huiles extraites au sulfure de carbone, par M. Cusson	71
— ; même sujet, par M. Neu-mann.	466	— ; nouvelle méthode d'ana-lyse basée sur les courbes de miscibilité, par M. Louise.	93
Formol ; voyez <i>aldehyde for-mique</i> .		— ; décret concernant la ré-pression de leurs fraudes	370
Fruits ; emploi de l'acide sul-fureux pour leur conserva-tion	206	— ; circulaire concernant leur coloration	471
Galactose ; son dosage, par M. Fernau	284	Huiles de graissage ; essai des huiles de graissage pour automobiles, par M. Carles.	263
Galalithe ; sa distinction d'a-vec l'écaïlle, par M. Walter.	246	Huiles de poisson ; leurs ca-ractères, par M. Hooper	287
Gaz d'éclairage ; dosage de la naptaline, par M. Rutten	161	Hypochlorites ; dosage de leur alcalinité, par MM. Ken-nedy et Jones	399
— ; même sujet, par MM. Jori-sen et Rutten	283	Ichtyocolle (composition de plusieurs échantillons d'), par M. Dieterich	368
Glycérine ; son identification après oxydation permanga-		Ilménite ; dosage de l'acide titanique, par M. Roer	279
		Inuline (teneur des diverses racines en), par M. Rundqvist	369

Pages	Pages		
Iode ; son dosage par l'argent métallique, par MM. Goochet Perkins	80	pour doser dans le lait l'acide carbonique sous ses divers états, par M. Barillé	145
— ; son dosage dans les combinaisons organiques, par MM. Dobriner et Ostwald	82	— ; emploi du lactodensimètre pour le contrôle du lait	207
— ; son dosage, par MM. Winterstein et Herzfeld	194	— ; circulaire concernant l'addition de bicarbonate de soude au lait	208
— ; dosage du brome en sa présence, par MM. Dibbin et Cooper	247	— ; l'anaéroxydase soluble du lait de vache, par M. Sarthou	353
— ; sa recherche dans les composés organiques, par M. Neave	435	— (curieuse expertise de)	369
Iodoforme ; son essai, par MM. Gane et Werster	416	— (présence accidentelle des sulfocyanures dans le), par MM. Stæcklin et Crochetelle	383
Iodure mercurique ; combinaisons qu'il forme avec les iodures et l'éther, par M. Marsh	280	— ; comparaison des résultats que donnent la catalasimétrie et le dosage de l'acidité dans le contrôle de la fraîcheur du lait, par M. Sarthou	392
Iodure de potassium ; son essai, par M. Andrews	35	— ; recherche des nitrates dans les laits conservés par l'eau oxygénée, par M. Utz	450
Isomaltol , par M. Backe	425	Lécithine ; son essai, par M. Morigi	82
Jaunes d'œuf artificiels ; leur composition, par MM. Bordas et Touplain	270	— ; ses caractères de pureté, par M. Morigi	285
Kola ; composés sucrés de la noix de kola fraîche, par M. Bourdet	24	Lithopone ; son analyse, par MM. Remington et Smith	149
Kupferron ; son emploi pour la séparation du fer d'avec l'arsenic et le cobalt, par M. Nissenon	430	Loi sur les fraudes ; circulaires concernant l'alcool à brûler, les saindoux et la désulfuration des vins par l'eurotropine	123
Lactose ; sa séparation d'avec le saccharose par le ferment bulgare, par M. Margailian	145	— ; substances autorisées pour la coloration des substances alimentaires	204
Lait ; recherche rapide de l'acide borique, par M. Gauvry	14	— ; circulaire concernant les opérations licites en viniculture	207
— ; présence des carbonophosphates, par M. Barillé	25	— ; circulaire sur l'emploi du lactodensimètre pour le contrôle du lait	207
— ; présence d'une anaéroxydase et d'une catalase dans le lait de vache, par M. Sarthou	65	— ; circulaire concernant l'addition du bicarbonate de soude au lait	208
— ; même sujet, par MM. Bordas et Touplain	66	— ; arrêté agréant le laboratoire municipal du Mans	208
— ; différenciation du lait cru d'avec le lait cuit au moyen du pyramidon, par MM. Rochaix et Thevenon	68	— ; décret concernant la répression des fraudes des graisses et huiles	370
— ; indice de réfraction du sérum du lait ; son utilisation pour la recherche du mouillage, par MM. Mai et Rothernfusser	418	— ; arrêté concernant l'emploi des colorants autorisés pour les sirops et les liqueurs	371
— ; réactions dues à son état colloïdal, par MM. Bordas et Touplain	440	— ; arrêté agréant le laboratoire de Saintes pour la répression des fraudes	371
— ; composition et hypoacidité du lait des vaches atteintes de tuberculose mammaire, par M. Monvoisin	441	— ; circulaire concernant la répression des fraudes des vins	410
— ; détermination de la richesse bactérienne ; catalasimétrie, par M. Sarthou	443	Magnésie ; emploi des phénomènes pour son dosage, par MM. Lindet et Brasart	293
— ; carbonodoseur, appareil		Manganèse ; son dosage, par M. Fischer	245

Pages	Pages		
— ; son dosage volumétrique, par M. Heike	275	— ; innocuité des ustensiles de cuisine en nickel, par M. Lehmann	84
— ; son dosage, par M. Deiss	467	— ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez	129
Mannite ; sa recherche, par M. Denigès	407	— ; sa séparation électrolytique d'avec le cobalt, par M. Pinerua Alvarez	169
Margarine ; sa recherche dans le beurre au moyen de la cryoscopie, par M. Pailheret	10	— ; étude de ses méthodes de dosage dans l'acier au nickel, par M. Rhead	353
Marinpolite ; son analyse, par M. Morozewicz	32	— ; son dosage par la diméthylglyoxime, par M. Bogoluboff	429
Mélanines ; leur dosage, par M. Wolff	133	Niobites ; leur analyse par M. Chesneau	61
Mercure ; essai de ses minerais, par M. Jones	28	Niobium ; son dosage et sa différenciation d'avec le tantale, par MM. Weiss et Landecker	28
— ; emploi de la diphénylcarbazine pour la recherche et le dosage des sels mercuriels, par M. Oddo	158	— ; même sujet, par M. Morozewicz	32
— ; son dosage volumétrique dans le cinabre, par M. Scammon	192	— ; même sujet, par M. Chesneau	61
— ; sa recherche microchimique dans l'urine, par M. Lombardo	365	— ; son dosage volumétrique en présence du tantale, par M. Taylor	76
— ; son dosage volumétrique, par M. Bressanin	413	Nitrites ; voyez <i>acide nitreux</i>	
— ; son dosage dans l'urine, par M. Menière	422	Or (recherche de minimes quantités d'), par MM. Armani et Barboni	192
Métallisation (nouveau procédé de), par M. Schoop	309	— ; essai des solutions de cyanures et des résidus de lavage contenant de l'or, par M. Whitby	274
Miel ; recherche du sucre inverti, par M. Quantin	299	— ; son dosage dans le cuivre noir, par M. Nissenon	432
— ; même sujet, par M. Muttelet	389	Outremer analyse du bleu d'), par M. Andrews	467
— ; recherche du glucose, par M. Fiehe	406	Oxyde de carbone ; son dosage dans l'air, par M. Goutal	1
Molybdate d'ammoniaque ; conservation de ses solutions, par M. Heike	361	Pain ; présence dans la croûte de pain d'un principe donnant la réaction de l'acide salicylique, par M. Backe	312
Molybdène ; son dosage dans les fers et aciers, par M. Pozzi-Escot	7	Paraffine ; sa recherche dans le saindoux, par M. Schrewsbury	406
— ; son dosage dans la molybdénite, par MM. Collett et Eckardt	136	Perhydrol ; son emploi comme réactif des alcaloïdes, par M. Schaer	160
Moutarde ; présence de l'amidon dans les moutardes de table, par M. Grelot	75	Permanganate de potassium ; titrage de ses solutions, par M. Kinder	276
Naphtaline ; son dosage dans le gaz d'éclairage, par M. Ruttien	161	Plâtre ; analyse du plâtre de Paris, par M. Frey	440
— ; même sujet, par MM. Jorissen et Ruttien	283	Plomb ; son dosage dans les articles étamés, par M. Knœpffle	33
Nessler (réactif de) ; sa préparation, par M. Schneider	363	— ; sa recherche et son dosage dans l'eau potable, par M. Pinchbeck	77
Neuraltéine ; réactions permettant de la distinguer de l'antipyrine et du pyramidon, par M. Monferrino	38	— ; son dosage volumétrique, par MM. Oddo et Beretta	115
Nickel ; son dosage dans les fers et aciers, par M. Pozzi-Escot	7	— ; son dosage dans les étamages, par M. Carles	179
— ; sa séparation d'avec le fer, par M. Hassreidter	30		
— ; sa séparation quantitative d'avec le cobalt, par M. Pritze	79		

Pages	Pages
— ; son dosage rapide, par M. Sacher	195
— ; dosage de petites quantités de plomb en présence du fer, par M. Wilkie	242
— ; son dosage électrolytique, par M. Sand.	274
— ; sa séparation quantitative d'avec le bismuth, par MM. Galletly et Henderson,	321
— ; circulaire concernant sa recherche dans la peinture des boîtes de conserves	471
Podophylle ; ses caractères, par M. Scoville.	368
Pois chiches ; nature et extraction de leurs hydrates de carbone, par M. Castoro	204
Potasse ; son dosage dans le silicate de potasse vendu comme engrais, par M. Wewey	399
Potasse caustique (présence de la paraffine dans la), par M. Bengen	319
Potassium ; son dosage en présence du sodium, par M. Koch.	37
Prix de la Société industrielle d'Amiens.	43
— de la Société chimique de France	86
— de la Chambre syndicale de la féculerie	411
Pyramidon ; réactions permettant de le distinguer de la neuraltéine et de l'antipyrine, par M. Monferrino	38
— ; son essai alcalimétrique, par M. Lemaire.	307
Pyrèthre (caractères du principe actif de la poudre de), par M. Figitani.	366
Pyridine ; son dosage dans l'ammoniaque, par M. Houghton.	161
Quinine ; sa différenciation d'avec les autres alcaloïdes du quinquina par les réactions fluoroscopiques, par M. Denigès	20
Quinquina ; moyen de différencier les alcaloïdes du quinquina par leurs réactions fluoroscopiques, par M. Denigès.	20
— ; solubilité des alcaloïdes du quinquina par M. Schœfer	448
Résine ; son dosage dans les pâtes de bois sulfitées, par M. Steinschneider.	162
Résine de scammonée ; ses caractères, par M. Taylor	163
Résorcine ; sa caractérisation par la réaction cyanocuprique, par MM. Volcy-Boucher et Girard.	43
Rubidium ; sa recherche, par M. Ball	195
Sabine ; sa recherche toxicologique, par MM. Mamelli et Ganassini	373
Sables monazités ; dosage du thorium, par MM. Meyer et Speter	428
Saccharine ; sa recherche et son dosage dans les substances alimentaires, par M. Rieter.	201
— ; sa recherche, par M. Genth.	366
Saccharose ; sa séparation d'avec le lactose par le ferment bulgare, par M. Marguillan	145
Safran ; son essai, par M. Rabet.	26
Saindoux ; circulaire du service de la répression des fraudes	124
— ; variations observées dans sa composition, par M. Durier	147
— ; recherche de la paraffine, par M. Schrewsbury.	406
Sang ; sa recherche dans les matières fécales, par M. Ohly	164
— ; sa recherche médico-légale par la réaction à la benzidine, par M. Bordas	261
— ; sa recherche dans l'urine, par MM. Telmon et Sardou.	350
Saphir , sa reproduction synthétique, par M. Verneuil	139
Scammonée ; caractères de la résine de scammonée, par M. Taylor	163
Seigle ; sa recherche microchimique dans la farine de blé, par M. Lenz	117
Sélénium ; son dosage volumétrique, par M. Marino	433
— ; même sujet, par M. Klason	434
Silicate de potasse ; dosage de la potasse, par M. Wewey	399
Silicium ; analyse du silicium commercial, par MM. Weiss et Engelhardt	277
— ; son dosage dans les ferrosilicium à haute teneur, par M. Preuss	399
— ; son dosage dans les ferrosilicium, par M. Neumann	466
Sirops ; arrêté concernant les couleurs autorisées	371
Sodium ; son dosage en présence du potassium, par M. Koch	37
— ; sa recherche en présence du potassium, par M. Ball.	195

Pages	Pages		
Sorbite ; sa recherche, par M. Denigès	107	— ; même sujet, par M. Thurston	468
Soufre ; analyse des sulfures destinés à l'agriculture, par M. Bruno	235	Teintures pour cheveux ; leur analyse, par M. Cerbe-laud	69
— ; même sujet, par M. Collin	236	Terres ; dosage de l'acidité, par MM. Suchting et Arnd	364
Spermatozoïdes ; leur recherche, par M. Dominici	203	Thé ; arôme du thé noir, par M. Katayama	164
— ; même sujet, par M. Baechi	364	— ; son analyse et celle de ses infusions, par M. Tatlock et Thomson	325
Strontium ; son dosage et sa séparation des autres métaux alcalino-terreux, par MM. Dutoit et Mojoin	394	Théobromine ; son dosage dans le salicylate de soude et de théobromine, par M. Anneler	362
Strychnine ; sa recherche, par M. Malaquin	109	Thorium ; son dosage dans les sables monazités, par MM. Meyer et Speter	428
Suc gastrique ; son analyse, par M. Tamayo	172	Titane ; son dosage dans les calcaires argileux, par MM. Ullmann et Boyer	278
Sucre ; tube continu pour les observations polarimétriques, par M. Pellet	376	— ; nouvelle réaction, par M. Picard	279
— ; dosage polarimétrique direct du saccharose en présence des sucres réducteurs, par M. Lemeland	415	— ; son dosage dans l'ilménite, par M. Roer	279
Sucre interverti ; sa recherche dans le miel, par M. Quantin	299	— ; analyse de ses alliages, par MM. Weiss et Kaiser	397
Sulfure de sodium ; détermination de son litre, par M. Tschilikin	194	— ; son dosage, par M. Neumann	427
Superphosphate d'os ; nature et dosage de leurs matières azotées, par M. Char-det	215	Tungstène ; son dosage dans les aciers, par M. Bartonec	34
Tantale ; son dosage et sa différenciation d'avec le niobium, par MM. Weiss et Landecker	28	— ; son dosage volumétrique, par MM. Knecht et Hibbert	194
— ; séparation des métaux du groupe du cérium de ceux du groupe du tantale, par M. Morozewicz	32	Tyrosinase ; influence activante du phosphate disodique, par M. Wolff	133
— ; son dosage et sa séparation d'avec le niobium, par M. Chesneau	61	Uranium ; son dosage volumétrique, par MM. Campbell et Griffin	151
— ; dosage volumétrique du niobium en sa présence, par M. Taylor	76	Urine ; dosage de l'indoxyle urinaire, par M. Mennechet	23
Tantalite ; son analyse, par MM. Weiss et Landecker	28	— ; recherche de l'acétone, par MM. Imbert et Bonnamour	24
— ; même sujet, par M. Chesneau	61	— ; dosage du sucre, de l'allantoiné et du soufre, par M. Spiro	39
Tartres ; inertie de cristallisation des eaux-mères d'acide tartrique, par M. Carles	230	— ; recherche et dosage du glucose à l'état de glucosazone, par M. Deval	74
— ; méthodes conventionnelles pour leur analyse	231	— ; uréomètre de Strzyzowski, par M. Spindler	159
— ; dosage de l'acide tartrique, par M. Beys	317	— ; dosage de l'acétone, par M. Vaubel	200
Teinture d'iode (recherche de l'alcool dénaturé dans la), par M. Denigès	391	— ; recherche de la bile, par MM. Torday et Klier	289
— ; son essai, par M. Desvignes	394	— ; dosage des chlorures, par M. Goodall	289
		— ; recherche du sang par le réactif de Meyer, par MM. Telmon et Sardou	350
		— ; recherche microchimique du mercure, par M. Lombardo	365
		— ; cause d'erreur dans le do-	

Pages	Pages		
sage de l'azote total, par M. Lemaire.	386	vins tunisiens, par MM. Bertainchand et Gauvry.	179
— ; caractérisation de l'urobiline, par M. Weitz.	387	— ; circulaire concernant les opérations licites en viticulture.	207
— ; cause d'erreur dans la recherche des peptones urinaires, par M. Denigès.	392	— ; nouvelle méthode de dosage de l'acide tartrique, par M. Kling.	209
— ; dosage du mercure, par M. Ménière.	422	— ; recherche des acides sulfurique et phosphorique dans les vins, par M. Hubert.	223
— ; recherche de la cryogénine, par M. Denigès.	426	— ; recherche de l'urotropine, par M. Voisenet.	266
— ; recherche de l'urobiline, de l'urobilinegène et du sang, par M. Florence.	427	— ; même sujet, par M. Blarez.	268
— ; dosage de l'azote total, par MM. Rona et Ottenberg.	434	— ; présence du bore dans les vins d'Algérie, par M. Dugast.	271
— ; recherche de l'albumine, par M. Oguro.	469	— ; recherche du mouillage par l'aphrométrie, par M. Rinaldo-Binaghi.	272
Urotropine ; voyez <i>hexaméthylène-tétramine</i> .		— ; dosage physico-chimique des cendres, par MM. Dutoit et Duboux.	333
Vanadium ; son dosage dans les fers et aciers, par M. Pozzi-Escot.	7	— ; absence de l'arsenic et du plomb dans les vins provenant de vignes traitées à l'arséniate de plomb, par MM. Moreau et Vinet.	346
— ; son dosage, par MM. Janasch et Harwood.	30	— ; dosage physico-chimique des cendres, par M. Pellet.	385
— ; son dosage volumétrique, par MM. Campbell et Griffin.	151	— ; circulaire concernant la répression de leurs fraudes.	410
— ; son dosage rapide dans les minerais et les produits industriels, par M. Pinerua Alvarez.	253	— (innocuité de l'acide sulfureux dans les), par M. Carles.	419
— ; son dosage dans les produits métallurgiques, par M. Watts.	277	— ; son analyse physico-chimique, par M. Duboux.	453
Vanille de Tahiti (présence de l'alcool anisique et de l'aldéhyde anisique dans la), par M. Walbaum.	431	Vinaigre ; altération des capsules métalliques recouvrant les récipients qui en renferment, par MM. Perrier et Fouchet.	265
Viandes ; dosage de l'acide benzoïque, par MM. Fischer et Gruenert.	81	Viscosité (recherches sur la), par M. Merveau.	351
Vin ; étude analytique des phénomènes d'oxydation, par M. Ph. Malvezin.	15	Xéroforme ; dosage du bismuth, par M. Kollo.	246
— ; recherche de la formaldéhyde dans les vins, par M. Schaffer.	73	Zinc ; son dosage par l'ammoniacque, par M. Vaubel.	79
— ; recherche du formol et de l'hexaméthylène-tétramine, par M. Hubert.	100	— ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez.	129
— ; même sujet, par M. Rouillard et Goujon.	110	— ; son dosage pondéral à l'état de sulfate, par MM. Sullivan et Taylor.	193
— ; même sujet.	124	— ; son dosage dans les minerais, par M. Voigt.	193
— ; dosage de l'extrait sec, par M. Malvezin.	135	Zircone ; analyse de la zircone naturelle, par MM. Weiss et Lehmann.	429
— ; influence de sa richesse saccharine sur la teneur en acide sulfureux libre, par M. Rocques.	180		
— ; présence du bore dans les			

TABLE DES AUTEURS

	Pages		Pages
AGULHON et BERTRAND. Recherche de très petites quantités de bore	45	BARTONEC. Dosage du tungstène dans les aciers	34
— Dosage de très petites quantités de bore	89	BAUBIGNY. Dosage de l'acide dithionique	406
ALLER. Dosage du cuivre dans les scories	396	BELASIO. Analyse des bronzes d'ornement	150
ANDRÉ. Teneur en alcaloïdes des extraits de belladone	72	BENGEN. Présence de la paraffine dans la potasse caustique	319
ANDRÉ et LEULIER. Dosage du brome dans le camphre monobromé	390	BENSEMANN. Recherche et dosage de petites quantités d'arsenic	154
ANDREWS. Essai de l'iode de potassium	35	BERETTA et ODDO. Dosage volumétrique du plomb et de l'acide sulfurique	115
— Analyse du bleu d'ouïremer	467	BERTAINCHAND et GAUVRY. Présence du bore dans les vins tunisiens	179
ANNELEK. Dosage de la théobromine dans le salicylate de soude et de théobromine	362	BERTRAND et AGULHON. Recherche de très petites quantités de bore	45
ARMANI et BARBONI. Recherche de minimes quantités d'or et d'argent	492	— Dosage de très petites quantités de bore	89
— Réactions colorées de la caféine	286	BETTERTON et COALBAUGH. Dosage de l'antimoine	430
ARD et SUCHTING. Dosage de l'acidité des terres	364	BEYS. Dosage de l'acide tartrique dans les matières premières naturelles	317
ASTRUC et BOUÏSSON. Dosage de la ferripyrine	424	— Dosage de la glycérine	386
AZZARELLO. Dosage de l'arsenic dans le cuivre	354	BLAREZ. Recherche de l'eurotropine dans les vins	268
BAECCHI. Recherche des spermatozoïdes dans les taches	364	BONNAMOUR et JOUBERT. Recherche de l'acétone dans l'urine	24
BACKE. Présence dans la croûte de pain et dans les biscuits d'un principe donnant la réaction de l'acide salicylique	312	BIMBI. Pastilles de formol	203
— Isomaltol	425	BOGOLUBOFF. Dosage du nickel par la diméthylglyoxime	129
BALL. Recherche du sodium, du césium et du rubidium	493	BONJEAN. Formation de composés oxygénés de l'azote dans la stérilisation de l'eau par l'ozone	190
BALLAND. Produits employés comme désincrustants	314	BORDAS. Détermination des taches de sang par la réaction à la benzidine	261
BARBONI et ARMANI. Recherche de minimes quantités d'or et d'argent	492	BORDAS et TEUPLAIN. Présence d'une anaéroxydase et d'une catalase dans le lait	65
— Réactions colorées de la caféine	286	— Réactions dues à l'état colloïdal du lait cru	140
BARDAGH. Réaction de l'acétone	116	— Jaunes d'œufs artificiels	270
BARDET. Café décaféiné	273	BOUÏSSON et ASTRUC. Dosage de la ferripyrine	424
BARILLÉ. Présence des carbonophosphates dans le lait	25	BOURDET. Composés sucrés de la noix de kola fraîche	24
— Carbonodoseur ; appareil pour doser dans le lait l'acide carbonique sous ses divers états	445	BOYER et ULLMANN. Dosage	

Pages	Pages		
du titane dans les calcaires argileux.	279	Examen des essences de térébenthine	53
BRANDERSHORST. Blanc de baleine	165	COCKING. Recherche du copahu d'Afrique dans le copahu d'Amérique	469
BRASART et LINDET. Emploi des phénols pour le dosage de la chaux et de la magnésie	293	COFFETTI. Dosage de l'oxyde de cuivre dans le cuivre.	31
BRESSANIN. Dosage volumétrique du mercure.	413	COLLETT et ECKARDT. Dosage du molybdène dans la molybdénite	156
BRIOUX. La cyanamide de calcium ; son analyse et ses modifications chimiques sous l'influence des agents extérieurs	344	COLLIN. Analyse des sulfures employés en agriculture.	236
BRUNO. Analyse des sulfures destinés à l'agriculture	235	CONDO-VISSICHIO. Aloès de Sicile	366
BRUNO et TURQUAND D'AUZAY. Arsenic contenu dans les noirs décolorants pour vins.	114	COOLBAUGH-BETTERTON. Dosage de l'antimoine	430
BRUYLANTS. Dosage électrolytique du cobalt	57	COOPER et DIBBIN. Dosage de petites quantités de brome en présence du chlore et de l'iode.	247
BURMANN. Dosage de la caféine	379	COPPADORO. Analyses d'asphaltes de Sicile	286
CAMPBELL et GRIFFIN. Dosage volumétrique de l'uranium et du vanadium	151	CORMIMBREUF. Analyse de l'ambygonite	295
CANTAGREL. Recherche des succédanés dans l'infusion de café	111	COVELLI. Arséniates et arsénites	115
CAPPEL. Dosage de petites quantités de calcium en présence de beaucoup de magnésium	432	CROCHETELE et STÖCKLIN. Présence accidentelle des sulfocyanures dans le lait	383
CARLES. Dosage du plomb dans les étamages	179	CRONHEIM. Recherche de l'acide fluorhydrique en présence des fluorures.	395
— Inertie de cristallisation des eaux-mères d'acide tartrique.	230	CUSSON. Recherche des huiles extraites au sulfure de carbone dans les huiles comestibles.	71
— Essai des huiles de graissage pour automobiles	263	DALLIMORE. Dosage du cuivre dans le sulfate de cuivre	36
— Le caramel, sa pureté, son dosage et ses fraudes	305	DEBAISIEUX. Dosage de l'acidité libre des bains électrolytiques de cuivre.	78
— Innocuité de l'acide sulfuré dans les vins.	419	DEHN. Analyse d'un mélange d'acides halogénés.	436
CARPIAUX et GRÉGOIRE. Appareil pour le dosage de la cellulose.	254	DEISS. Dosage du manganèse.	467
CASTORO. Hydrates de carbone des pois chiches.	204	DEMAREST. Analyse du métal Balbitz, des soudures et des bronzes.	433
CERBELAUD. Analyse des teintures pour cheveux	69	DENIGÈS. Moyen de différencier les alcaloïdes du quinquina par leur réaction fluoroscopique.	20
CHARDET. Sur les matières azotées des superphosphates d'os	215	— Identification de la glycérine	20
CHARITSCHIKOFF. Naphtéonate de cobalt, réactif de l'eau oxygénée	398	— Diagnose des alcools plurivalents, et notamment de la mannite, de la sorbite et de la dulcite	107
CHARTON-CHAPMANN. Dosage de la créatinine	280	— Caractérisation de l'acétone	139
CHAUVIN. Action de l'eau oxygénée sur divers alcools.	191	— Recherche de traces d'aldéhyde formique en présence de l'aldéhyde éthylique	188
CHESNEAU. Analyse des niobites et des tantalites.	61	— Recherche de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique.	204
CLÉMENT et NICOLARDOT.			

Pages		Pages
<p>— Recherche de l'alcool dénaturé dans la teinture d'iode. 391</p> <p>— Cause d'erreur dans la recherche des peptones urinaires 392</p> <p>— Recherche de la cryogénine dans l'urine 426</p> <p>DESIGNES. Essai de la teinture d'iode. 394</p> <p>DEVAL. Recherche et dosage du glucose dans l'urine à l'état de glucosazone 74</p> <p>DIBBIN et COOPER. Dosage de petites quantités de brome en présence du chlore et de l'iode. 247</p> <p>DIENERT. Recherche de substances fluorescentes dans les eaux 473</p> <p>DIETERICH. Composition de plusieurs échantillons d'ichtyocolle 368</p> <p>DORRINER et OSTWALD. Dosage de halogènes dans les combinaisons organiques 82</p> <p>DOMINICIS. Recherche des spermatozoïdes 203</p> <p>DOWZARD. Dosage de l'acide sulfureux dans le suc de citron 417</p> <p>DUBOUX. Analyse physico-chimique des vins. 453</p> <p>DUBOUX et DUTOIT. Dosage physico-chimique des cendres du vin 333</p> <p>DUGAST. Présence de l'acide borique dans les vins d'Algérie 271</p> <p>DULIÈRE. Un inconvénient de l'emploi de l'acide sulfurique comme agent de dessiccation. 360</p> <p>DURIER. Variations dans la composition des saindoux 447</p> <p>DUTOIT et DUBOUX. Dosage physico-chimique des cendres du vin 333</p> <p>DUTOIT et MOJOIN. Dosage et séparation des métaux alcalino-terreux 394</p> <p>ECKARDT et COLLETT. Dosage du molybdène dans la molybdénite 456</p> <p>EHRlich. Formation, constitution et dosage du caramel. 27</p> <p>EMDE et SENST. Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau. 497</p> <p>ENDELL. Dosage de substances plastiques dans l'argile. 499</p> <p>ENGELHARDT et WEISS. Analyse du silicium commercial. 277</p> <p>FERNAU. Dosage du galactose. 284</p> <p>FIEHE. Recherche du glucose dans le miel 406</p>	<p>FIGITANI. Poudre de pyrèthre. 356</p> <p>FIORI. Réactions de l'atoxyl. 355</p> <p>FISCHER. Analyse électrolytique des bronzes 80</p> <p>— Dosage du manganèse 245</p> <p>FISCHER et GRUENERT. Dosage de l'acide benzoïque dans les viandes et graisses. 81</p> <p>FLORENCE. Réactif clinique de l'urobiline de l'urobilinogène et du sang 427</p> <p>FOUCHET et PERRIER. Altération des capsules recouvrant les récipients contenant du vinaigre. 265</p> <p>FRABOT. Dosage de l'azote nitrique 219</p> <p>FRAILLONG. Burette à remplissage et à mise au zéro automatique 66</p> <p>— Agitateur mécanique pour l'analyse des phosphates 228</p> <p>FRANZEN et GREVE. Dosage de l'acide formique 405</p> <p>FREY. Analyse du plâtre de Paris. 440</p> <p>FRIEND. Dosage du fer par le permanganate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique 321</p> <p>GALLETLY et HENDERSON. Séparation quantitative du bismuth et du plomb. 321</p> <p>GALLI-VALERIO. Caractérisation de l'arsenic dans l'atoxyl. 415</p> <p>GANASSINI. Recherche toxicologique de la sabine 373</p> <p>GANE et WEBSTER. Essai de l'iodoforme. 116</p> <p>GAUVRY. Recherche rapide de l'acide borique dans le beurre et le lait 44</p> <p>GAUVRY et BERTAINCHAND. Présence du bore dans les vins tunisiens. 479</p> <p>GEIGER et LEUCHS. Brucine. 82</p> <p>GENTH. Recherche de la saccharine 366</p> <p>GIRARD (J.) et VOLCY-BOUCHER. Caractérisation de la résorcine par la réaction cyanocuprique. 13</p> <p>GOOCH et PERKINS. Dosage de l'iode par l'argent métallique 80</p> <p>GOODALL. Dosage des chlorures dans l'urine. 289</p> <p>GÖRNER et ROSENTHALER. Les dérivés nitrés aromatiques, et notamment les nitrophénols, comme réactifs précipitant les alcaloïdes 442</p> <p>GOUJON et ROUILLARD. La</p>	

Pages		Pages
	désulfitation des vins par l'hexaméthylène-tétramine . . .	HOOPER. Huiles de poisson . . .
410	GOUTAL. Dosage de l'oxyde de carbone dans l'air.	287
4	GRÉGOIRE. Appareil pour lavage automatique.	HOUGHTON. Dosage de la pyridine dans l'ammoniaque . . .
257	— Dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque.	161
259	GRÉGOIRE et CARPIAUX. Appareil pour le dosage de la cellulose	HOWARD. Analyse des acides sulfurique fumant et monohydraté par les réactions thermiques.
254	GRELOT. L'amidon dans les moutardes de table	243
75	GRIFFIN et CAMPBELL. Dosage volumétrique de l'uranium et du vanadium.	HUBERT. Recherche du formol dans le vin.
151	GREVE et FRANZEN. Dosage de l'acide formique	100
405	GRUENERT et FISCHER. Dosage de l'acide benzoïque dans les viandes et les graisses	— Recherche des acides sulfurique et phosphorique dans les vins.
81	GUÉRITHAULT. Dosage de la formaldéhyde.	223
352	GUERRY et TOUSSAINT. Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates et les scories	IMBERT et BONNAMOUR. Recherche de l'acétone dans l'urine
131	GUNNER-JØRGENSEN. Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates minéraux	24
323	HAMBURG. Analyse et estimation des extraits de malt.	JAMA. Essence de camomille.
200	HARRISON. Dosage de l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth.	162
437	HARWOOD et JANNASCH. Dosage du vanadium.	JANNASCH et HARWOOD. Dosage du vanadium.
30	HASSREIDTER. Séparation du nickel d'avec le fer.	30
30	HAUSER et WIRTH. Séparation du cérium d'avec les oxydes du groupe de ce métal.	JANNASCH et JILKE. Dosage de l'acide phosphorique
153	— Analyses d'euxénite.	31
280	HEIKE. Dosage volumétrique du manganèse	JILKE et JANNASCH. Dosage de l'acide phosphorique
275	— Conservation des solutions de molybdate d'ammoniaque	31
364	HENDERSON et GALLETLY. Séparation quantitative du bismuth et du plomb.	JONES. Essai des minerais de mercure.
321	HERZFELD et WINTERSTEIN. Dosage de l'iode	28
194	HEYER. Essai du carbonate de chaux	JONES et KENNEDY. Dosage de l'alcalinité des hypochlorites
35	HIBBERT et KNECHT. Dosage volumétrique du tungstène.	399
494	HILL et ZINK. Dosage volumétrique du baryum.	JORISSEN et RUTTEN. Dosage de la naphthaline dans le gaz d'éclairage
195	HOFLANDER. Recherche de l'alcool amylique dans les liqueurs.	283
327	HOLLIGER. Dosage volumétrique de l'acide sulfurique.	KAISER et WEISS. Analyse d'alliages de titane
398		397
		KATAYAMA. Arôme du thé noir
		164
		KEANE et NARRACOTT. Séparation des acides aliphatiques entre eux
		403
		KENNEDY et JONES. Dosage de l'alcalinité des hypochlorites
		399
		KINDER. Titrage du permanganate de potassium dans le dosage du fer
		276
		KLASON. Dosage volumétrique du sélénium
		434
		KLIER et TORDAY. Recherche de la bile dans l'urine
		289
		KLING. Nouvelle méthode de dosage de l'acide tartrique dans les vins
		209
		KNECHT et HIBBERT. Dosage volumétrique du tungstène.
		194
		KNEPFLE. Dosage du plomb dans les articles étamés
		33
		KOCH. Détermination des alcalis dans l'eau potable.
		37
		KOLLO. Dosage du bismuth dans le xéroforme.
		246
		KONINCK (de). Précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré
		30
		KRAUSE. Recherche de la pyridine dans l'ammoniaque
		363
		LANDECKER et WEISS. Dosage des acides tantanique et niobique.
		28

Pages	Pages
LASSERRE. Dosage des alcools butylique et amylique dans les liquides alcooliques	338
LEHMANN. Innocuité des ustensiles de cuisine en nickel.	81
LEHMANN et WEISS. Analyse de la zircone naturelle	429
LEMAIRE. Essai alcalimétrique du pyramidon.	307
— Titrage du cinnamate de soude	310
— Cause d'erreur dans le dosage de l'azote total de l'urine	386
LEMELAND. Dosage polarimétrique direct du saccharose en présence des sucres reducteurs	415
LENDRICH et NOTTBOHM. Café et caféine.	203
LENZ. Caractères microchimiques différentiels des amidons de blé et de seigle	417
LEUCHS et GRIGER. Brucine.	82
LEULIER et ANDRÉ. Dosage du brome dans le camphre monobromé.	390
LEURNER. Essence de santal.	367
LE WALL. Volatilisation du camphre.	362
LEYSON et MOODY. Eau de chaux.	361
LIDDÉLL. Calage des balances.	457
LINDET et BRASART. Emploi des phénols pour le dosage de la chaux et de la magnésie.	293
LIPPMANN. Frein pour balances.	349
LITTELSCHIED. Eau d'amandes amères et alcaloïdes.	285
LOMBARDO. Recherche microchimique du mercure dans l'urine.	365
LOCISE. Nouvelle méthode d'analyse par les courbes de miscibilité ; son application aux huiles comestibles	93
— Analyse des essences de térébenthine par le procédé de la miscibilité	470
LUKANOW. Dosage volumétrique de l'arséniate de sodium	434
LÜNING. Détermination de l'acidité de l'eau oxygénée	38
MAI et ROTHENFUSSER. Indice de refraction du serum du lait.	418
MAKOSHI. Aconit du Japon	41
MALAQVIN. Recherche de la strychnine	409
MALVEZIN (Ph.). Etude analytique des phénomènes d'oxydation dans les vins	45
— Dosage de l'extrait sec dans les vins	135
MAMELI et GANASSINI. Recherche toxicologique de la sabine.	373
MANNHEIM. Dosage de l'argent par le sulfocyanure.	319
MARCIÈLE. Recherche de l'huile de sésame dans l'huile d'olive	70
MARGAILLAN. Séparation du saccharose d'avec le lactose par le ferment bulgare	145
MARINO. Dosage volumétrique du sélénium.	433
MARLE. Dosage des carbonates par le bichromate de potassium en présence des nitrites, sulfures et sulfites	361
MARSH. Iodure mercurique.	280
MELLOR. Dosage de petites quantités de fer dans l'argile.	430
MENIÈRE. Dosage du mercure dans l'urine	422
MENNECHET. Dosage de l'indoxyle urinaire.	23
MERVEAU. Recherches sur la viscosité	351
MEYER et SPETER. Dosage du thorium dans les sables monazites	428
MITCHELL et SMITH. Dosage volumétrique des sulfates	278
MOJOIN et DUTOIT. Dosage et séparation des métaux alcalino-terreux	394
MONFERRINO. Réactions permettant de distinguer la neuraltéine, l'antipyrine et le pyramidon	38
MONVOISIN. Composition et hypacidité du lait des vaches atteintes de tuberculose mammaire	441
MOODY et LEYSON. Eau de chaux.	361
MOREAU et VINET. L'arséniate de plomb en viticulture.	346
MORIGI. Essai de la lecithine. — Pureté de la lecithine	82 285
MOROZEWICZ. Séparation des terres rares de la marinopolite.	32
MUTTELET. Analyse des miels artificiels.	389
NARRACOTT et KEANE. Séparation des acides aliphatiques entre eux.	403
NEAVE. Essai de Sabatier-Senderens pour distinguer entre eux les alcools primaires, secondaires et tertiaires.	401
— Recherche des halogènes dans les composés organiques	435
NEUMANN. Dosage du titane.	427

Pages	Pages		
— Dosage du silicium dans les ferro-silicium	466	— Séparation électrolytique du nickel et du cobalt.	169
NICOLARDOT et CLÉMENT. Examen des essences de térébenthine	53	— Dosage rapide du vanadium dans les minerais et les produits industriels	253
NISSENSON. Emploi du kupferron pour la séparation du fer d'avec l'arsenic et le cobalt	430	PINKER et ROSENHEIM. Dosage simultané des acides phosphorique, hypophosphorique, phosphoreux et hypophosphoreux.	196
— Détermination de l'or et de l'argent dans le cuivre noir.	432	POMMERENKE. Valeur des essais de corrosion au point de vue de l'analyse chimique.	359
NOTTBOHM et LENDRICH. Café et caféine.	203	POZZI-ESCOT. Dosage du vanadium, du molybdène, du chrome et du nickel dans les fers et aciers	7
ODDO. Emploi de la diphenylcarbazide pour la recherche et le dosage des sels mercuriels	458	— Emploi du diméthyl-brun comme indicateur.	138
ODDO et BERETTA. Dosage volumétrique du plomb et de l'acide sulfurique	415	PREUSS. Dosage du silicium dans les ferro-silicium à haute teneur	399
OGURO. Recherche de l'albumine dans l'urine.	469	PRINGSHEIM. Dosage de l'aldéhyde formique en présence des aldéhydes acétique et benzoïque et de l'acétone.	160
OHLY. Recherche du sang dans les matières fécales	164	PRITZE. Séparation quantitative du nickel et du cobalt.	79
OLSON. Méthode rapide pour l'hydrolyse de l'amidon	499	QUANTIN. Recherche du sucre interverti dans le miel.	299
OSTROGOVICH. Recherche du suif dans la cire d'abeilles.	363	RABET. Essai du safran	26
OSTWALD et DOBRINER. Dosage des halogènes dans les combinaisons organiques	82	RANDAL. Dosage du chrome dans les aciers au chrome-nickel.	397
OTTENBERG et RONA. Dosage de l'azote total dans l'urine.	434	RASCHIG. Dosage de l'acide sulfureux dans les gaz des chambres de plomb	36
PAESSLER. Dosage de l'acide lactique	285	RAYMOND. Nouvelle burette à remplissage automatique	320
PAILHERET. Recherche de la margarine dans le beurre par la cryoscopie	10	REMINGTON et SMITH. Analyse du lithopone	149
PAUL (M ^{lle}). Recherche des matières colorantes artificielles dans les sucres végétaux.	316	RHEAD. Dosage du nickel dans l'acier.	355
PEARCE MITCHELL. Dosage des nitrates dans les eaux riches en chlorures	498	RIEGLER et SANGER. Dosage de l'antimoine	395
PELLET. Cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique	302	RIETER. Recherche et dosage de la saccharine dans les substances alimentaires	201
— Tube continu pour les observations polarimétriques.	376	RINALDO-BINAGHI. L'aphrométrie pour reconnaître le mouillage des vins	272
— Dosage physico-chimique des cendres du vin	385	ROCHAIX. Recherche des nitrates dans l'eau potable.	19
PERKINS et GOOCH. Dosage de l'iole par l'argent métallique.	80	ROCHAIX et TRÉVENON. Le pyramidon pour différencier le lait cuit du lait cru.	68
PERRIER et FOUCHET. Altération des capsules recouvrant les récipients contenant du vinaigre	265	ROCQUES. L'acide sulfureux dans les vins. Influence de la richesse saccharine sur la teneur en acide sulfureux combiné.	180
PICARD. Nouvelle réaction du titane.	279	ROER. Dosage de l'acide titanique dans l'ilménite.	279
PINCHBECK. Recherche et dosage du plomb dans l'eau potable	77	RONA et OTTENBERG. Dosage de l'azote total dans l'urine.	434
PINERUA ALVAREZ. Réactions colorées du zinc, du nickel et du cobalt.	129	ROSENHEIM et PINKER. Do-	

Pages	Pages		
sage simultané des acides phosphorique, hypophosphorique, phosphoreux et hypophosphoreux	496	SCHREWSBURY. Recherche de la paraffine dans les suindoux	460
ROSENTHALER et GÖRNER. Les dérivés nitrés aromatiques, et notamment les nitro-phénols, comme réactifs précipitant les alcaloïdes	442	SCHNEIDER. Préparation du réactif de Nessler	363
ROTHENFUSSER et MAI. Indice de réfraction du sérum du lait	418	SCHNEFER. Solubilité des alcaloïdes du quinquina	448
ROULLARD et GOUJON. La désulfuration des vins par l'hexaméthylène-tétramine	410	SCHOOP. Nouveau procédé de métallisation	309
RUNDQVIT. Inuline	369	SCHRÖDER. Dosage volumétrique de l'acide sulfocyanique	153
RUNNE. Sels d'alcaloïdes	364	SCHWALBE. Détermination du degré de blanchiment	412
— Essai de la gomme adragante	407	SCOVILLE. Podophylle	368
RUPP. Titrage du chlorure mercurique	197	SEIDELL et WILBERT. Dosage de l'acétanilide	162
RUTTEN. Dosage du gaz d'éclairage dans la naptaline	161	SELF. Titrage de l'acide acétique	362
RUTTEN et JORISSEN. Dosage de la naptaline dans le gaz d'éclairage	283	SELIGMAN et WILLOTT. Analyse de l'aluminium et de ses alliages	396
SACHER. Précipitation du sulfate de baryum en présence des chlorures	157	SENST et EDME. Dosage du chlorure de magnésium dans l'eau	179
— Dosage rapide du plomb	195	SHREWSBURY. Recherche de la paraffine dans l'axonge	287
SALLE. Dosage de l'azote nitrique	403	SIDERSKY. Procédé de dosage rapide de l'alcool	105
SANCHEZ. Dosage de l'étain en présence de l'antimoine	465	— Dosage de la chaux organique dans les produits de la sucrerie	308
SAND. Dosage électrolytique du plomb	274	SMITH et MITCHELL. Dosage volumétrique des sulfates	278
SANGER et RIEGEL. Dosage de l'antimoine	395	SMITH et REMINGTON. Analyse du lithopone	149
SANIN. Analyse des nitrites	278	SOUTHCOMBE. Beurre de Karité	288
SAPORETTI. Réactions différentielles de la cocaïne et de ses succédanés	449	SPETER et MEYER. Dosage du thorium dans les sables monazités	428
SARDOU et TELMON. Recherche du sang dans l'urine par le réactif de Meyer	350	SPINDLER. Uréomètre de Strzyzowski	159
SARTHOU. Présence d'une anaéroxydase et d'une catalase dans le lait de vache	65	SPIRO. Dosage du sucre, de l'allantoïne et du soufre dans l'urine	39
— Détermination de la richesse bactérienne du lait; catalasimétrie	143	STEINSCHNEIDER. Dosage de la résine dans les pâtes de bois sulfitées	162
— L'anaéroxydase soluble du lait de vache	353	STECKLIN. Procédé pour détecter des traces d'alcool	232
— Comparaison des résultats que donnent la catalasimétrie et le dosage de l'acidité dans le contrôle de la fraîcheur des laits	392	STECKLIN et CROCHETELLE. Présence accidentelle des sulfocyanures dans le lait	383
SCAMOM. Dosage volumétrique du mercure dans le cinabre	192	STOLTZENBERG. Détermination du point de fusion aux basses températures	318
SCHAER. Le perhydrol comme réactif des alcaloïdes	160	SU H'PING et ARND. Dosage de l'acidité des terres	364
SCHAFFER. Recherche de la formaldéhyde dans les vins. Traitement des fûts moisissés par la formaldéhyde	73	SULLIVAN et TAYLOR. Dosage du zinc à l'état de sulfate	193
		TAMAYO. Recherche des nitrates en présence des chlorates, bromates, etc	135
		— Analyse du suc gastrique	172
		TATLOCK et THOMSON. Analyse du thé et de ses infusions	325
		TAYLOR. Dosage volumétri-	

	Pages		Pages
que du niobium en présence du tantale	76	déhyde formique dans l'oxydation de l'alcool éthylique	189
— Résine de scammonée	463	— Recherche de l'urotropine dans les moûts et les vins	266
TAYLOR et SULLIVAN. Dosage du zinc à l'état de sulfate.	493	VOLCY-BOUCHER et GIRARD. Caractérisation de la résorcine par la réaction cyanocuprique.	13
TELMON et SARDOU. Recherche du sang dans l'urine par le réactif de Meyer	350	VORISCK. Recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool	406
THEYENON et ROCHAIX. Le pyramidon pour différencier le lait cuit du lait cru	68	VUAFLART. Huile d'œillette et huile de pavot.	113
THOMSON et TATLOCK. Analyse du thé et de ses infusions	325	WALBAUM. Vanille de Tahiti.	451
THURSTON. Essai de la teinture d'iode	468	WALTER. Distinction entre la galalithe et l'écaille	216
TIXIER. Propriétés catalytiques de l'eau distillée commerciale.	349	WATTS. Dosage du vanadium dans les produits métallurgiques.	277
TORDAY et KLIER. Recherche de la bile dans l'urine.	289	WEISS et ENGELHARDT. Analyse du silicium commercial	277
TOUPLAIN et BORDAS. Présence d'une anaéroxydase et d'une catalase dans le lait	66	WEISS et KAISER. Analyse d'alliages de titane	397
— Réactions dues à l'état colloïdal du lait cru	140	WEISS et LANDECKER. Dosage des acides tantalique et niobique	28
— Jaunes d'œufs artificiels.	270	WEISS et LEHMANN. Analyse de la zircone naturelle	429
TOUSSAINT et GUERRY. Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates et les scories	431	WEITZ. Caractérisation de l'urobiline par les sels de zinc.	387
TSCHILIKIN. Détermination du titre du sulfure de sodium.	194	WERSTER et GANE. Essai de l'iodoforme	416
TUNMANN. Vanilline - acide chlorhydrique, reactif du camphre naturel	247	WEWEY. Dosage de la potasse dans le silicate de potasse	399
TURQUAND D'AUZAY et BRUNO. Arsenic contenu dans les noirs décolorants pour vins.	114	WHITBY. Essai des solutions de cyanure et des résidus de lavage contenant de l'or	274
ULLMANN et BOYER. Dosage du titane dans les calcaires argileux.	279	WILBERT et SEIDELL. Dosage de l'acétanilide.	162
UMNEY. Caractères de l'essence de bergamotte	40	WILKIE. Dosage de petites quantités de plomb en présence du fer	245
— Caractères de l'essence de citron.	121	WILLIAMS. Teneur en alcaloïdes de la belladone	288
UTZ. Recherche des nitrates dans les laits conservés par l'eau oxygénée.	450	WILLOTT et SELIGMANN. Analyse de l'aluminium et de ses alliages.	396
VAMVAKAS. Analyse d'une graisse d'autruche	64	WINTERSTEIN et HERZFELD. Dosage de l'iode	194
VAN AERDE. Recherche des nitrates dans l'eau.	19	WIRTH et HAUSER. Séparation du cérium d'avec les oxydes du groupe de ce métal.	153
VAUBEL. Dosage du zinc, du cuivre et du cobalt par l'ammoniaque	79	— Analyses d'euxémite.	280
— Dosage de l'acétone dans l'urine	200	WOLFF. Influence du phosphate disodique sur la tyrosinase et sur le dosage des melanines	433
VERNEUIL. Reproduction synthétique du saphir	139	ZAMPOLLI. Essai de l'huile d'olive	470
VÈZES. Essai de l'essence de térébenthine par les courbes de miscibilité	186	ZANFROGNONI. Dosage colorimétrique de l'adrénaline.	285
VINET et MOREAU. L'arséniat de plomb en viticulture	376	ZARDA. Analyse des anthraquinones par la méthode Parr	34
VOIGT. Dosage du zinc dans ses minerais.	193	ZEBERNA. Analyse de l'acétate de chaux commercial	468
VOISENET. Production de l'ar-		ZINK et HILL. Dosage volumétrique du baryum	195