

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

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

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS :

CAMPREDON.
GLUSS.
H. CORMINBOEUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
F. DUPONT.
CH. FRANCHE.
GAROLA.
GESCHWIND.

A. GIRARD.
ED. GOUTAL.
F. JEAN.
G. A. LE ROY.
L. LÉVY
LINGRAND.
MAGNIER de la SOURCE
MENOZZI.
MERCIER.
A MIGNOT.

DE MOLINARI.
MONTPELLIER.
PELLET.
PEYTOUREAU.
PORTES.
POZZI-ESCOT.
DE ROCHEFONTAINE.
SCHIRMER.
SELLIER.
SIDERSKY.

SOREL.
TRILLAT.
P. TRUCHOT.
VANDEVYVER.
VICARIO.
WILLENZ.
WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

~~DIXIÈME~~ ANNÉE — TOME DIXIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1905

ERRATA

Page 92, ligne 21, lire : « *compris entre 0,0185 et 0,0215 dynes par cc.* », au lieu de : « *compris entre 0,0815 et 0,0215 par cc.* ».

Page 205, ligne 6, lire : « *M. Witehead* », au lieu de : « *M. Witehoud* ».

Page 208, ligne 24, lire : « *Cullum* », au lieu de : « *Tullum* ».

Page 430, ligne 22, lire : « *acide oxalique décinormal* », au lieu de : « *acide oxalique normal* ».

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1905.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'acide phosphorique dans les matières alimentaires,

PAR M. E. FLEURENT, professeur au Conservatoire national
des Arts-et-métiers.

La quantité de phosphore total entrant dans la composition des matières végétales et animales qui constituent la nourriture de chacun d'entre nous, est un facteur important de la valeur alimentaire de ces produits. Jusqu'en ces derniers temps, la détermination de cet élément s'est faite en prenant comme point de départ les cendres obtenues par l'incinération d'un poids connu de la substance envisagée, additionnée ou non d'une certaine quantité de chaux caustique, et en pesant, comme élément final, le pyrophosphate de magnésie obtenu par la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien précipité. M. Garola (1), directeur de la Station agronomique de Chartres, a montré, en prenant comme base le grain de blé, que l'opération ainsi conduite laisse perdre une proportion importante de phosphore (31 p. 100 de la quantité dosée), par suite de la réduction des phosphates acides par le charbon provenant de la matière organique (2), et il a proposé, pour la destruction de cette dernière, l'emploi de la méthode de Kjeldahl, telle qu'on l'applique généralement dans les laboratoires. Dans la pratique, la destruction de la matière organique par ce procédé est longue, et, dès lors, il devient nécessaire de n'opérer que sur des prises d'essai assez faibles (2 à 4 gr.).

On se heurte alors à l'inconvénient suivant : le phosphore ne formant qu'une proportion assez faible des substances qu'on peut avoir à examiner, la précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ne convient plus, car elle laisse, comme résidu de la calcination finale, un poids de pyrophosphate trop

(1) Congrès international de chimie appliquée, 2^e vol., page 161, 1896.

(2) Dans une étude que je poursuis à mon laboratoire, je reviendrai sur le mécanisme de cette disparition.

JANVIER 1905.

faible pour pouvoir être employé, avec sécurité, au calcul du pourcentage de l'analyse. M. Garola a tourné la difficulté en précipitant l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, en pesant, avec les précautions qu'il a indiquées, le phosphomolybdate obtenu, et en calculant l'acide phosphorique au moyen du coefficient 3,54, dont il assure l'invariabilité dans les conditions mêmes de l'expérience.

La méthode préconisée par M. Garola conduit à des résultats exacts, à la condition d'être suivie avec le plus grand soin dans tous ses détails. Il arrive cependant, comme j'ai pu m'en assurer par la pratique, que, malgré toute l'attention qu'on apporte à son application, l'invariabilité du coefficient 3,54 n'est pas toujours assurée, de sorte que cette méthode a contre elle et cette mobilité du coefficient et la faiblesse de la prise d'essai, qui conduit, finalement, à une multiplication importante des erreurs inhérentes à toute opération analytique.

Pour éviter ces différents inconvénients, j'emploie, depuis plusieurs années déjà, à mon laboratoire, une méthode qui, basée sur la destruction de la matière organique par l'emploi successif des acides nitrique et sulfurique, permet d'opérer sur 10 ou 20 gr. de matière, suivant la richesse en phosphore, et de peser ainsi, dans tous les cas, une proportion de pyrophosphate de magnésie toujours suffisante pour assurer la justesse des calculs analytiques.

Voici comment cette méthode doit être appliquée : si la matière contient une proportion exagérée d'humidité, elle est préalablement desséchée et réduite en poudre ; sinon, elle est employée telle qu'elle, dans un état de division favorable à l'attaque. On en pèse alors 10 ou 20 gr., qu'on introduit dans une fiole conique de 300 cc. de capacité, et on les recouvre avec 50 ou 100 cc. d'acide azotique fumant ($D = 1,48$). On chauffe tout d'abord avec précaution, en agitant doucement la fiole d'un mouvement circulaire, de façon à abattre la mousse qui se forme par suite d'un abondant dégagement gazeux et à empêcher la masse de déborder ; on continue l'évaporation jusqu'à ce qu'il reste sur le fond de la fiole quelques millimètres d'épaisseur de liquide ; on achève ensuite l'évaporation à siccité à l'étuve à 110-120 degrés ; on verse sur le résidu 15 à 20 cc. de SO^3H^2 (mélange de 2/3 acide à 66° et 1/3 acide fumant) ; on ajoute 1 gr. de mercure, et l'on termine l'attaque en suivant la méthode indiquée par Kjeldahl.

L'attaque terminée, on étend avec précaution au moyen de l'eau distillée, et l'on sature, en refroidissant, SO^3H^2 par l'am-

tioniaque ; on transvase la liqueur dans un vase à précipiter, en employant, comme eau de lavage, le mélange suivant :

Ammoniaque	500 cc.
Chlorhydrate d'ammoniaque	200 gr.
Eau distillée.	q. s. pour faire 1 litre.

On précipite par le mélange magnésien, et l'on termine le dosage à la manière ordinaire.

Les chiffres suivants, obtenus en double, sur différentes matières alimentaires végétales et animales, montrent la sensibilité de la méthode et la concordance qu'elle permet d'obtenir dans les résultats analytiques :

	Humidité	Acide phosphorique p. 100 de matière sèche	
		I	II
Farine de haricots	18,14	1,077	1,079
Fromage de Camembert	46,93	1,102	1,105
Jaune d'œuf	49,06	2,843	2,845
Viande de bœuf	74,00	1,894	1,904
Fromage de Brie	53,24	1,272	1,273
Fromage de Gruyère	35,15	2,475	2,495
Farine de blé (70 p. 100 d'extraction)	15,46	0,357	0,354
Son de blé	13,74	2,660	2,665
Choux (feuilles)	89,00	1,625	1,621

Thermooléomètre, appareil pour la recherche des fraudes de l'huile d'olive, ainsi que des autres huiles,

Par M. Prof. Dr MAXIME TORTELLI (1),

Directeur du Laboratoire des douanes de Gênes (Italie).

Cet appareil est basé sur la mesure de la chaleur qui se développe lorsqu'on mélange une huile fixe avec l'acide sulfurique. Cet essai, que Maumené a indiqué le premier, a été successivement étudié par beaucoup d'autres chimistes, mais, soit parce qu'ils ont opéré dans des conditions différentes, soit parce qu'ils ont manqué d'un appareil convenable, les résultats obtenus par eux ont été souvent divergents, presque même contradictoires.

Avec cet appareil très simple, on peut réaliser cette opération dans des conditions toujours et absolument identiques, ce qui permet de reconnaître sûrement les adultérations de l'huile d'olive, sans recourir à aucune liqueur titrée ni à aucun réactif

(1) L'auteur a bien voulu nous envoyer un résumé de son intéressant travail, qui a paru *in extenso* dans le *Moniteur scientifique*.

spécial ; l'essai peut être fait par n'importe qui, n'importe où ; il dure moins de 5 minutes et ne coûte presque rien.

Le *Thermooléomètre* (1) se compose de deux parties :

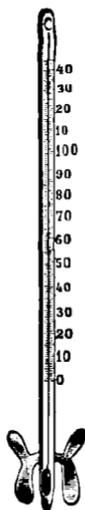
1° Un *réceptif à vide*, d'une capacité de 75 cc., composé d'un vase de verre, dont les parois et le fonds sont doubles, et entre lesquels on a fait le vide ; ce vase a 9 centim. de hauteur, avec un diamètre de 3 centim. 5 ; 2° un *thermomètre agitateur*, très sensible, muni de deux paires d'ailettes en forme d'hélice et construit de manière que le réservoir se trouve exactement au centre de l'huile.

Voici comment on opère l'essai : on prend, avec une pipette, 20 cc. de l'huile à examiner, qu'on introduit dans le réceptif à vide ; on plonge le thermomètre dans cette huile ; on agite pendant 1 minute environ ; on note la température, qui est la *température initiale* de l'essai ; on



prend ensuite, avec une autre pipette, 5 cc. d'*acide sulfurique type*, qu'on mélange à l'huile, en ayant soin d'agiter régulièrement et doucement à l'aide du thermomètre, auquel on imprime un mouvement de rotation, alternativement à droite et à gauche, tout en le maintenant en léger contact avec le fond du réceptif ; dès qu'on commence à

ajouter l'acide, la température monte graduellement ; elle continue à monter pendant l'agitation, jusqu'à ce qu'elle arrive à son maximum ; là elle s'arrête et ne varie plus pendant deux minutes ; ce temps écoulé, même si l'on continue l'agitation, la température redescend lentement.



Le *degré maximum* atteint par la colonne mercurielle du thermomètre indique la *température finale* de l'essai ; la différence entre la *température finale* et la *température initiale* de l'expérience exprime l'INDICE THERMIQUE (ou *thermosulfurique*) de l'huile examinée. Par exemple, si, au moment de l'essai, la température de l'huile et celle de l'acide, c'est-à-dire la température de l'air ambiant (*température initiale*) est de 20 degrés, et si le degré le plus élevé obtenu pendant l'essai (*température finale*) est de 64 degrés ; on dira que l'INDICE THERMIQUE de l'huile examinée est de $64 - 20 = 44$ degrés.

(1) Cet appareil est en vente chez Martignoni Meta et Cie, à Gênes.

Après avoir fait de nombreuses expériences sur un grand nombre d'huiles, différentes par la provenance, par la maturité des fruits ou des grains, par le mode de fabrication et par l'âge, on a constaté les faits suivants :

1° Chaque espèce d'huile donne au thermooléomètre un indice thermique qui lui est propre, et cet indice ne varie que d'une à trois unités, en plus ou en moins, d'après les variétés les plus diverses d'huiles qu'on trouve dans le commerce (1).

2° L'indice thermique de l'huile d'olive est tellement différent de celui de toutes les huiles qui sont le plus ordinairement employées pour l'adultérer (huiles de coton, de sésame, de colza, d'œillette, de maïs) qu'on peut découvrir facilement la fraude, même si le mélange ne contient que de faibles doses de ces huiles étrangères.

3° Dans les mélanges de plusieurs huiles, chacune d'elles conserve l'indice thermique qui lui est propre ; de telle sorte que, pour ces mélanges, le dit indice prend une valeur quantitative. Ainsi, on peut, d'après l'indice thermique d'une huile d'olive additionnée d'huile de coton, estimer la proportion de cette huile qui a été ajoutée à l'huile d'olive. Ainsi, un mélange à parties égales d'huile d'olive (dont l'indice thermique est de 40 degrés) et d'huile de coton (dont l'indice thermique est de 78 degrés), possède un *indice thermique* de $\frac{44 + 78}{2} = 61$ degrés.

D'une manière générale, si une huile a été adultérée avec une autre et si l'on connaît leur nature, on peut trouver les proportions que renferme le mélange, au moyen de l'équation : $x = \frac{100(G - A)}{B - A}$, dans laquelle x = la quantité de l'huile adultérante, G = le degré thermique du mélange, A et B = les degrés thermiques de l'huile adultérée et de l'huile adultérante.

4° L'indice thermique d'une huile d'olive permet aussi d'établir indirectement l'indice d'iode de cette huile. Il suffit, en effet, de multiplier l'indice thermique d'une huile d'olive par 1,84 pour avoir son indice d'iode avec la plus grande approximation. Avec l'indice thermique, on peut calculer également, avec une approximation suffisante, l'indice d'iode des autres huiles fixes.

(1) Il faut noter que la rancidité d'une huile, lorsqu'elle est bien prononcée, ce qu'on perçoit facilement par l'odorat et par le goût, tend à élever l'indice thermique des huiles d'olive et, en général, des huiles non siccatives ou demi-siccatives.

Dans le tableau ci-dessous sont réunis les indices thermiques des diverses espèces d'huiles grasses :

Indices thermiques des huiles grasses

NATURE DE L'HUILE	INDICE THERMIQUE (avec acide sulfurique D = 1,8413)
Huile d'olive	44
» de coton	78,0
» de sésame	71,3
» de colza	61,2
» de ravison	60,8
» d'arachide	50,6
» de pépins de raisin	73,6
» de maïs	82,0
» d'œillette	88,4
» de cameline	103,2
» d'amandes douces	50,7
» de noyaux d'abricots	60,5
» d'armelline	70,1
» de noisettes	48,0
» de pêches	50,7
» de moutarde	58,6
» de ricin	67,8
» de chènevis	89,0
» de guizotia	91,5
» de noix bankul	96,0
» de noix	104,0
» de lin	124,4
» de stillingia	136,2

Huiles les plus fréquemment employées à l'adultération de l'huile d'olive.

Huiles souvent vendues comme huiles d'amandes douces.

Huiles siccatives.

Le thermooléomètre est spécialement destiné à l'examen des huiles d'olive, pour l'essai desquelles on n'arrive jamais à une *température finale* supérieure à 90 degrés, même lorsqu'elles sont adultérées ; on peut aussi l'appliquer, comme nous l'avons dit, à l'essai des autres huiles ; mais, si l'examen doit porter sur une huile donnant une température finale qui s'élève au-dessus de 90 degrés, comme cela arrive pour les huiles siccatives, on est obligé de recourir à un artifice qui consiste à mélanger l'huile en question avec une proportion déterminée d'huile d'olive, et à faire l'essai thermooléométrique sur le mélange.

Voici, par exemple, comment on a pu établir l'indice thermique de l'huile de cameline.

On a fait trois mélanges de cette huile avec une huile d'olive d'indice connu :

	I	II	III
Huile de cameline..	4 p. = 33,3 p. 100	2 p. = 40 p. 100	1 p. = 25 p. 100
Huile d'olive.....	2 p. = 66,7 p. 100	3 p. = 60 p. 100	3 p. = 75 p. 100
Indice thermique..	63 degrés 4	67 degrés 6	58 degrés 6

comme l'huile d'olive avait l'indice de 43 degrés 7, on a déduit les indices suivants pour l'huile de cameline.

$$\text{Mélange I} = 63,4 - (43,7 \times 2/3) \times 3 = 63,4 - (43,7 \times 0,66) \times 3 = 102^{\circ}9$$

$$\text{Mélange II} = 67,6 - (43,7 \times 3/5) \times 5/2 = 67,6 - (43,7 \times 0,60) \times 2,5 = 103^{\circ}5$$

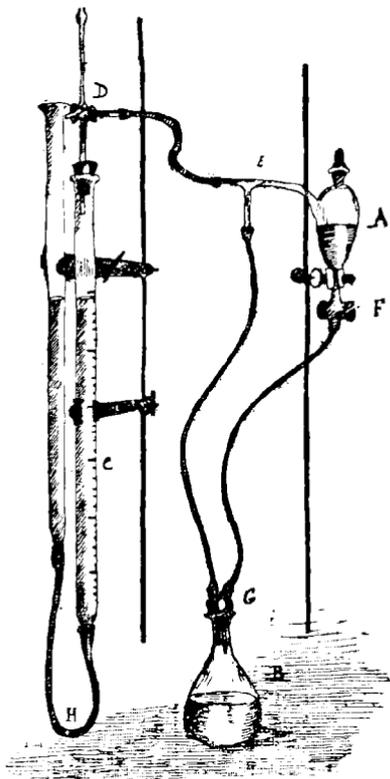
$$\text{Mélange III} = 58,6 - (43,7 \times 3/4) \times 4 = 58,6 - (43,7 \times 0,75) \times 4 = 103^{\circ}2$$

d'où l'indice thermique de l'huile de cameline est de 103 degrés 2.

Sur un appareil à dosage d'azote,

PAR MM. NICOLAS ET DELAND.

L'appareil dont nous nous servons couramment pour les dosages d'azote par décomposition des sels ammoniacaux sous l'action de l'hypobromite de sodium, est une modification de celui déjà décrit dans ce Recueil par MM. Porcher et Brisac (1). Il se compose d'un ballon de laboratoire B de 150 cc. de capacité, dans lequel on introduit la solution du sel ammoniacal, et d'une ampoule à robinet A, fermée à l'émeri, d'une capacité de 125 cc. et destinée à recevoir le réactif. Cette ampoule est en relation, par le tube en caoutchouc FG, avec le ballon B; elle est, en outre, munie latéralement d'un tube en T (E), qui la fait communiquer, d'une part, avec le gazomètre CH, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc et d'un autre tube en T, portant un robinet à trois voies D; d'autre part, avec le ballon B par le tube en caoutchouc MN. Grâce à cette disposition l'atmosphère de l'ampoule A est, pendant la réaction, en communication per-



(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 23.

manente avec celle du flacon B et du gazomètre CH, et les variations de volume observées dans le gazomètre ne sont dues qu'au dégagement d'azote.

Comme gazomètre, on peut utiliser celui qui est représenté sur la figure (partie CH de l'appareil) ou mieux le dispositif recommandé par Scheibler pour le dosage de l'acide carbonique en volume (1).

Le fonctionnement de l'appareil est simple : établir l'égalité de niveau dans les tubes C et H, le liquide dans le tube C affleurant au zéro de la graduation ; placer l'échantillon à analyser dans le ballon B, en ayant la précaution de laisser le robinet à trois voies D en communication avec l'atmosphère ; fermer B avec le bouchon en caoutchouc C ; tourner le robinet D, pour interrompre la communication avec l'intérieur. Plonger le ballon B dans l'eau froide ; faire couler lentement l'hypobromite de sodium en ouvrant le robinet F ; agiter le ballon B (on reconnaît que la quantité d'hypobromite ajoutée est suffisante, lorsque le niveau du liquide ne s'abaisse plus dans le tube gradué C) ; attendre, pour lire le volume, que le niveau dans le tube demeure invariable, puis égaliser les niveaux entre C et H et faire la lecture. Si la température ambiante est la même à la fin qu'au commencement de l'opération, le nombre de centimètres cubes observés donne le volume d'azote dégagé ; on ramène le volume à 0 degré, à 0 m. 760 et à l'état sec, et l'on déduit le poids de gaz formé.

L'appareil que nous venons de décrire peut évidemment servir au dosage de l'urée par l'hypobromite de sodium. Il présente quelques avantages :

1^o Il permet d'ajouter une quantité suffisante de réactif et, par suite, de libérer tout le gaz à mesurer ;

2^o Il assure, en ce qui concerne le dosage de l'urée, l'absorption complète de l'acide carbonique dégagé, surtout si l'on emploie, dans le gazomètre, une solution alcaline, au lieu d'eau pure ;

3^o Il permet d'annuler l'influence de la chaleur dégagée pendant la réaction ;

4^o Il est d'un maniement très commode et donne la possibilité de faire très rapidement un dosage d'azote.

Le même appareil peut encore être utilisé pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates.

(*Laboratoire de chimie de l'École vétérinaire de Toulouse*).

(1) Voir FRÉSENUS, *Analyse quantitative*, 1^{re} partie, p. 382.

Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive,

Par M. E. MILLIAU.

Parmi les corps gras comestibles ou industriels, l'huile d'olive, qui est l'un des plus estimés, est aussi l'un de ceux qui sont l'objet des fraudes les plus fréquentes, et c'est l'huile de coton qui est le plus souvent employée dans ce but.

La recherche de cette falsification repose à la fois sur la détermination de certaines constantes physiques et chimiques, notablement différentes dans les huiles d'olive et dans celles de coton, et sur certaines réactions de celles-ci, longtemps regardées comme absolument caractéristiques. Ces derniers procédés s'appuient, soit sur la réduction à chaud, par l'huile de coton ou les acides gras qu'on en retire, de l'azotate d'argent en solution alcoolique, produisant ainsi un noircissement (procédés Becchi, Milliau), soit sur la coloration rouge que prend l'huile de coton avec une solution de soufre dans le sulfure de carbone (procédé Halphen).

Nous avons constaté que l'huile de capoc et l'huile de baobab réduisent l'azotate d'argent et donnent la réaction d'Halphen avec beaucoup plus d'intensité encore que l'huile de coton.

Ces réactions sont tellement intenses que des matières grasses quelconques, séjournant dans des fûts ayant contenu ces huiles, se colorent encore assez sensiblement pour laisser soupçonner la présence d'une notable proportion d'huile de coton. L'huile de capoc étant aujourd'hui un produit commercial, des confusions peuvent se produire, et la nécessité se fait sentir d'un procédé permettant de la différencier de l'huile de coton.

Les acides gras de l'huile de capoc et de l'huile de baobab, lavés et déshydratés à 105 degrés, réduisent fortement l'azotate d'argent en solution alcoolique, même en opérant à froid ; les acides gras de l'huile de coton ne donnent sensiblement cette réduction qu'à chaud (1).

Grâce à ces caractères différents, nous avons pu établir un procédé très simple, permettant de distinguer l'huile de coton de ces deux autres huiles.

Mode opératoire. — On verse, dans un tube à essai, 5 cc. d'acides gras fondus, lavés et déshydratés, 5 cc. d'une solution

(1) Les propriétés réductrices étant amoindries par l'effet de la chaleur, il importe d'opérer rapidement la déshydratation sur des acides gras contenant le moins d'eau possible et de ne pas dépasser la température de 105 dgrés.

d'azotate d'argent à 1 p. 100 dans l'alcool absolu ; on agite vivement, et l'on observe la coloration produite, sans faire intervenir la chaleur.

Les acides gras de l'huile de capoc, mélangée dans la proportion même de 1 p. 100 et au-dessous à de l'huile d'olive ou à d'autres huiles, donnent une réduction intense (brun-café) au bout de 20 minutes environ.

Avec 0,1 p. 100 d'huile de capoc, on n'obtient plus qu'une légère réduction dans le même laps de temps, plus accentuée, il est vrai, que celle obtenue dans des conditions identiques avec les acides gras de l'huile de coton pure. Ces derniers, en effet, donnent un brunissement à peine perceptible ; au bout de 24 heures, la coloration n'augmente pas.

Les acides gras déshydratés de l'huile de coton mélangée à de l'huile d'olive dans la proportion de 10, 15, 20 p. 100, etc., ne donnent lieu, dans ces conditions, à aucune coloration.

L'huile de baobab donne sensiblement les mêmes phénomènes de réduction que l'huile de capoc, mais elle offre un intérêt moins immédiat, attendu qu'elle n'est pas encore employée dans l'industrie. Ces deux huiles ont des constantes chimiques trop différentes pour pouvoir être confondues entre elles.

On obtient des résultats semblables en opérant directement sur les huiles de capoc et de baobab sans passer par les acides gras, mais il faut alors ajouter 5 cc. de chloroforme, afin de dissoudre l'huile.

Dans ce cas, l'huile de coton est, il est vrai, plus sensible au réactif, même à froid, quoique la coloration se produise au bout d'un temps beaucoup plus long (5 p. 100 d'huile de coton déterminant une légère réduction visible au bout de 30 minutes). On a donc intérêt à s'adresser au procédé qui repose sur la préparation préalable des acides gras.

En chauffant pendant quelques minutes au bain-marie, les trois huiles donnent une réaction intense.

Le procédé d'Halphen, par le contact à froid, ne donne lieu à aucune réaction immédiate, ni avec l'huile, ni avec les acides gras de l'huile de capoc, comme de celle de coton, et à chaud la coloration est d'un rose intense dans l'un et l'autre cas. On observe quelquefois, en opérant à froid, une faible teinte rose orange, visible seulement au bout de 24 heures.

La méthode que nous proposons et qui s'appuie sur la réduction à froid des sels d'argent permet donc de distinguer avec certitude l'huile de coton des huiles de capoc et de baobab.

Dosage du bismuth par électrolyse,

PAR MM. HOLLARD ET BERTIAUX.

Le dosage du bismuth en présence d'autres métaux, comme le cuivre et le plomb, laisse beaucoup à désirer avec les méthodes connues jusqu'ici, surtout lorsque ces métaux sont en grande proportion. Nous avons été amenés à trouver des méthodes permettant un dosage très exact du bismuth, même en présence de fortes proportions de cuivre et de plomb.

Séparation du bismuth et du cuivre. — La solution de ces métaux, combinés à l'état de sulfates, ne contenant pas un grand excès de SO^4H^2 , est précipitée à l'ébullition par l'acide phosphorique ajouté en excès. On laisse la précipitation s'achever pendant la nuit. Le lendemain, on filtre et on lave avec l'acide phosphorique étendu (1 vol. d'acide de densité 1,711 étendu à 20 vol.). Le lavage est complété (pour faciliter l'élimination du cuivre) à l'aide du sulphydrate d'ammoniaque et du cyanure de potassium (100 cc. de ce liquide laveur doivent contenir 5 gr. de cyanure de potassium et 5 cc. de sulphydrate d'ammoniaque obtenu en saturant par l'hydrogène sulfuré de l'ammoniaque à 10 pour 100 d' AzH^3).

Le précipité de phosphate de bismuth est dissous dans AzO^3H étendu de son volume d'eau, et cette solution est évaporée en présence de 12 cc. de SO^4H^2 , jusqu'à ce qu'il se produise des fumées blanches sulfuriques abondantes. Le bismuth a passé à l'état de pyrophosphate. On étend à 300 cc., et l'on électrolyse avec un courant de 0,1 ampère. Durée de l'électrolyse : 24 heures.

On s'assure, par un essai colorimétrique à l'ammoniaque, que le bismuth déposé n'a pas entraîné du cuivre ; ce métal, s'il s'en trouvait, serait dosé colorimétriquement.

Résultats expérimentaux :

Quantités pesées		Bi déposé	Quantités pesées		Bi déposé (1).
gr.	gr.		gr.	gr.	
Bi. . . .	0,1000	0,1006	Bi. . .	0,1000	} accompagné de 0,002 de cuivre
Bi. . . .	0,1000	0,1010	Cu. . .	10	
			Bi. . .	0,1000	} accompagné de 0,002 de cuivre
			Cu. . .	10	

(1) Défalcation faite des 2 milligr. de cuivre qui accompagnaient ce bismuth et qu'on a dosés colorimétriquement.

Séparation du bismuth et du plomb. — La séparation du bismuth et du plomb à l'état de sulfates, en présence d'un excès de SO^2H^2 , qui dissout le sulfate de bismuth et laisse insoluble le sulfate de plomb, qu'on filtre, laisse beaucoup à désirer lorsque la proportion de plomb est grande. Le sulfate de plomb retient, en effet, des quantités notables de bismuth.

Si on laisse le sulfate de plomb insoluble dans la solution sulfurique de bismuth et qu'on électrolyse le bismuth, le courant dépose, en même temps que la totalité du bismuth, une quantité appréciable de plomb. Nous évitons cette électrolyse du plomb en ajoutant au bain une quantité déterminée d'alcool, qui insolubilise complètement le sulfate de plomb, sans entraver la précipitation électrolytique du bismuth.

Le bismuth et le plomb, à l'état de nitrates, sont évaporés avec 12 cc. de SO^2H^2 , plus le nombre de cc. nécessaires à la combinaison de cet acide avec la quantité de bismuth et de plomb, soit 0^{cc},3 par gr. de plomb et 0^{cc},5 par gr. de bismuth. On n'aura, d'ailleurs, à tenir compte de ce supplément d'acide que lorsque l'analyse portera sur plus de 1 gr. d'alliage. On arrête l'évaporation lorsque apparaissent avec abondance les fumées blanches sulfuriques. On laisse refroidir; on étend avec de l'eau à 300 cc., et l'on ajoute 35 cc. d'alcool absolu. On électrolyse avec un courant de 0,1 ampère pendant 48 heures.

Nous avons pu, par ce procédé, séparer de très petites quantités de bismuth d'avec de grandes quantités de plomb, comme en témoignent les résultats suivants :

Quantités pesées		Bi déposé		Quantités pesées		Bi déposé
Bi	Pb	gr.		Bi	Pb	gr.
{ Bi	0,0500	0,0512	{ Bi	0,0500
{ Pb	0,1		{ Pb	0,1
{ Bi	0,0500	0,0518	{ Bi	0,0500
{ Pb	1		{ Pb	1
{ Bi	0,0500	0,0516	{ Bi	0,0500
{ Pb	5		{ Pb	5

L'acide sulfurique dans les cirages,

Par M. BALLAND

Les formules des cirages noirs destinés à donner du brillant aux chaussures sont extrêmement nombreuses; on peut dire que chaque fabricant a la sienne. Quant à celles qui ont été livrées à la publicité, elles sont plus restreintes.

En voici quelques-unes, prises dans l'*Officine* de Dorvault (1867, p. 1191) et dans le journal *La Nature*.

N° 1. — Noir d'ivoire, 200 ; mélasse, 200 ; acide sulfurique, 40 ; noix de galle pulvérisée, 12 ; sulfate de fer pulvérisé, 12 ; eau, 200. (*L'Officine.*)

La proportion d'acide sulfurique est de 40 pour 664 de cirage, soit 6 p. 100.

N° 2. — Noir d'ivoire, 350 ; mélasse, 350 ; acide sulfurique, 45 ; acide chlorhydrique, 45 ; vinaigre, 170 ; gomme arabique, 20 ; huile d'olive ou huile de lin, 20. (*L'Officine.*)

Acide sulfurique : 45 pour 1.000 de cirage, soit 4,5 p. 100.

N° 3. — Noir d'ivoire, 150 ; mélasse, 126 ; acide sulfurique, 24 ; sucre candi, 60 ; vinaigre, 500 ; bière, 250 ; gomme arabique, 15 ; huile d'olive ou de lin, 15 ; bleu de Prusse, 15. (*L'Officine.*)

Acide sulfurique : 24 pour 1.155 de cirage, soit 2 p. 100.

N° 4. — Noir animal, 126 ; mélasse, 150 ; huile d'olive, 16 ; vinaigre, 125 ; acide sulfurique, 60 ; eau, quantité suffisante pour obtenir un cirage plus ou moins liquide. (*L'Officine.*)

N° 5. — Noir d'ivoire, 300 ; indigo, 5 ; gomme arabique, 30 ; mélasse, 300 On délaye ces quatre substances, et l'on ajoute : noix de galle en poudre, 10 ; sulfate de fer en poudre, 30. On agite bien la masse, et l'on y verse lentement, en continuant l'agitation, acide chlorhydrique, 30 ; acide sulfurique, 30. On délaie le tout avec 150 de vinaigre, et l'on met en flacons. (*La Nature.*)

Acide sulfurique : 30 pour 885 de cirage, soit 3,4 p. 100.

N° 6. — *Cirage liquide ne moisissant pas.* — Former les deux mélanges suivants :

A. — Charbon d'os, 120 ; huile d'olive, 30 ; sirop, 60 ; acide sulfurique, 30 ;

B. — Gomme arabique, 30 ; sucre de raisin, 30 ; eau, 500.

B est mélangé à une chaleur modérée, puis on y ajoute peu à peu la masse A, préalablement formée, en ajoutant les matières dans l'ordre indiqué. On additionne de quelques gouttes d'acide phénique, afin d'assurer la conservation, et l'on met en flacons ou en bouteilles. (*La Nature.*)

Acide sulfurique : 30 pour 800 de cirage, soit 3,75 p. 100.

N° 7. — *Cirage Jacquand.* — Noir d'os, 150 ; huile d'olive, 500. Mêlez, broyez et ajoutez : bleu de Prusse, 30 ; laque d'Inde (lac-dye), 30 ; acide chlorhydrique, 250 ; mélasse, 1.000. Mêlez et ajoutez encore : gomme arabique, 125, dissoute dans suffisante quantité d'eau.

Pour obtenir le cirage liquide, on délaie cette pâte dans du vin ou de la bière.

Contrairement à cette formule, donnée par Dorvault, nous avons trouvé des cirages portant cette marque qui renfermaient de l'acide sulfurique.

En dehors de certaines matières colorantes (indigo, laque-dye, bleu de Prusse), qui ne figurent que dans quelques formules, on voit que les cirages sont généralement fabriqués avec du charbon d'os (*noir animal, noir d'ivoire, noir d'os*), de la mélasse, de la gomme, de l'huile d'olive et de l'acide sulfurique.

Le charbon d'os ou noir d'ivoire, qu'on ne doit pas confondre avec le *noir de fumée*, contient de 80 à 85 p. 100 de phosphate et de carbonate de chaux.

Il en résulte que l'acide sulfurique, dans le cirage, ne reste pas à l'état d'acide libre et qu'il est finalement plus ou moins transformé en sulfate de chaux. Avec le temps, la transformation est même complète, si la proportion de noir est suffisamment élevée.

Quatre cirages de provenances diverses ont été soumis à des épreuves semblables à celles que nous avons exposées au sujet des cuirs contenant de l'acide sulfurique libre (1). Ils ont donné :

1. Cirage du commerce vendu dans de petites boîtes en fer-blanc. —
2. Cirage contenu dans de petits flacons en verre. —
3. Cirage provenant de la 22^e section des ouvriers d'administration. —
4. Cirage employé au 104^e régiment d'infanterie (caserne Latour-Maubourg).

	Eau p. 100.	Extrait sec p. 100.	Matières organiques p. 100.	Matières minérales (cendres) p. 100.
N ^o 1.....	17,10	82,90	45,15	37,75
N ^o 2.....	22,10	77,90	46,75	31,15
N ^o 3.....	32,40	67,60	41,55	26,05
N ^o 4.....	21,60	78,40	44,35	34,05

Dosage de l'acide sulfurique dans les cendres obtenues avec ou sans l'intervention du carbonate de potasse.

	Cirages à l'état normal, pour 100 parties.		
	SO ³ avec carbonate.	SO ³ sans carbonate.	SO ³ libre (par différence).
N ^o 1.....	6,30	5,34	0,96
N ^o 2.....	11,24	6,15	5,09
N ^o 3.....	6,37	5,74	0,63
N ^o 4.....	7,04	6,96	0,08

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 327.

D'autre part, après avoir fait macérer les cirages à froid, pendant six jours, dans l'eau distillée, on a trouvé, dans l'eau de macération, qui avait été préalablement décantée et filtrée :

	Pour 100 de cirage.		
	SO ₃ avec carbonate.	SO ₃ sans carbonate.	SO ₃ libre (par différence).
N ^o 1.....	4,35	0,96	0,49
N ^o 2.....	4,30	0,29	4,01
N ^o 3.....	0,98	0,49	0,49
N ^o 4.....	2,38	2,10	0,28

Ces exemples montrent que l'acide sulfurique libre existe en assez faible quantité dans les cirages du commerce. Même avec la proportion de 5 p. 100 trouvée dans le cirage n^o 2, proportion qui serait très anormale si l'on se reporte aux formules précitées, il n'y a pas lieu de redouter la détérioration des chaussures. D'après les renseignements pris à la caserne Latour-Maubourg, 20 hommes usent, en moyenne, 500 gr. de cirage par mois, soit par homme et par jour, environ 0 gr. 8 pour une paire de souliers. Les traces d'acide sulfurique contenues dans une aussi faible quantité de cirage restent intimement mêlées aux ingrédients (sucre, gomme, huile) qui entrent dans sa composition et sont entraînées, avec eux, par l'eau, la terre, les frottements, etc., sans avoir un contact direct avec le cuir.

J'ai eu, d'ailleurs, plusieurs fois l'occasion de constater que les altérations de chaussures qui avaient été signalées dans divers corps de troupe se rattachaient toujours à un tannage défectueux et non à l'emploi d'un cirage acidé.

Réaction colorée produite par le réactif phosphotungstique en présence de l'acide urique et observations sur les procédés généralement employés pour déféquer l'urine avant le dosage de l'urée,

Par M. le Dr H. MOREIGNE.

M. Frabot a publié dans ce recueil (1) deux notes, au sujet desquelles je désire présenter quelques observations :

1^o Dans la première, intitulée : *Réaction colorée du tungstène*, M. Frabot s'exprime ainsi :

« Dans des recherches effectuées sur l'acide urique, j'avais constaté que, si l'on ajoute à de l'hydrate tungstique ou au

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 371 et 372.

« réactif phosphotungstique de Moreigne quelques gouttes
« d'une solution d'acide urique, puis de la lessive de soude, il se
« produit une magnifique coloration bleue, analogue à celle de
« la liqueur de Fehling.

« J'ai appris plus tard que le Dr Riegler, dans un travail analysé
« dans le numéro des *Annales de chimie analytique* de mai 1902,
« avait constaté la même réaction avec l'acide phosphomolyb-
« dique.

« Des expériences auxquelles je me suis livré, il semble résul-
« ter que, pour des poids égaux d'acide urique, la coloration
« obtenue est plus intense avec l'hydrate tungstique ou l'acide
« phosphotungstique qu'avec les composés correspondants du
« molybdène. On peut sans difficulté caractériser l'acide urique
« dans une solution à 1/100.000. »

Je tiens à faire remarquer que *j'ai signalé cette réaction* bien avant les auteurs précités, dans un travail qui a paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie* des 1^{er} et 15 septembre 1898 (1).

Voici ce que je disais dans un renvoi à la page 242 :

« L'acide phosphotungstique, en présence de l'acide urique
« et d'une liqueur alcaline, donne une *coloration bleue*. Or, il
« reste en solution dans notre liqueur des traces d'acide urique ;
« il en résulte que, lorsque le terme de la saturation est atteint,
« on obtient. . . . »

J'avais déjà observé, à cette époque, l'extrême sensibilité de cette réaction ; la solution sur laquelle je dosais l'azote de l'urée ne contenait, en effet, que des traces d'acide urique, et cependant, la coloration était d'une grande netteté.

2^o Dans sa seconde note, intitulée : *Observation sur les procédés généralement employés pour la défécation de l'urine avant le dosage de l'urée*, M. Frabot dit que « dans le liquide provenant
« de l'urine déféquée par l'acétate neutre de plomb et par le
« réactif phosphotungstique de Moreigne », on constate la présence de l'acide urique par le moyen indiqué plus haut, et il ajoute que « les procédés habituellement employés pour le dosage
« de l'urée sont insuffisants pour précipiter complètement l'acide
« urique. »

Je ne m'occuperai ici que du procédé de défécation par le

(1) *Détermination volumétrique de l'azote de l'urée au moyen d'une solution alcaline d'hypobromite de soude, après traitement de l'urine par l'acide phosphotungstique.*

réactif phosphotungstique, le procédé à l'acétate basique de plomb comportant des erreurs autrement importantes que celle qui a trait à la présence de l'acide urique.

Evidemment, il reste un peu d'acide urique dans l'urine ainsi déféquée, et j'ai signalé moi-même le fait dans le travail indiqué ci-dessus, mais la quantité qui s'y trouve est extrêmement faible; il ne faut pas oublier, en effet, que nous sommes en milieu fortement acidifié par l'acide chlorhydrique et que, dans ces conditions, la proportion d'acide urique dissoute dans la liqueur sur laquelle on opère ne peut être qu'insignifiante, et insignifiante aussi sera son influence sur l'azote de la prise d'essai, surtout si l'on veut bien remarquer que l'acide urique ne contient que le tiers de son poids d'azote et que tout l'azote de ce corps n'est pas dégagé par l'hypobromite de soude.

Je ne vois donc pas, en la circonstance, quelle importance peut avoir la présence de traces d'acide urique dans la liqueur sur laquelle doit être fait le dosage de l'urée.

Le procédé volumétrique, avec défécation de l'urine par le réactif phosphotungstique que j'ai préconisé, n'est certainement pas d'une perfection absolue : mais quels sont donc les procédés plus exacts, tout en restant à la fois simples et à la portée de tous? Tel qu'il est, on peut encore le considérer comme l'un des meilleurs et des plus commodes.

Il est bien entendu que le réactif phosphotungstique ne précipite pas tous les principes azotés de l'urine autre que l'urée, mais il en reste peu, particulièrement dans les urines normales, et d'ailleurs, ce qui importe surtout, c'est que l'azote des corps non précipités ne soit pas dégagé par l'hypobromite de soude ou ne le soit qu'en quantité insignifiante.

Sans vouloir passer en revue ici tous les corps azotés autres que l'urée, on peut cependant faire remarquer que la créatinine et les bases créatiniques, les peptones, les matières basiques ou alcaloïdiques (leucomaines diverses), les albumoses et les matières albuminoïdes sont précipitées à l'état de phosphotungstates. La sarcosine et la xanthine, toujours en très petite quantité, sont précipitées par le réactif phosphotungstique. La leucine et la tyrosine, qui ne se rencontrent que dans quelques urines pathologiques, ne sont pas précipitées par l'acide phosphotungstique, mais ces corps, pas plus que l'acide hippurique, ne sont attaqués par l'hypobromite de soude.

Sur la solubilité des tartrates alcalino-terreux dans l'eau,

Par M. H. CANTONI et Mlle ZACRODER (1).

Les résultats publiés sur la solubilité des tartrates sont assez divergents. C'est ainsi que, pour le tartrate de calcium, A. Caselman indique une solubilité de 1 partie dans 1.210 parties d'eau froide, tandis que Mohr indique 1 partie dans 6.265 parties d'eau.

La détermination du coefficient de solubilité des tartrates alcalino-terreux peut présenter une certaine importance, non seulement au point de vue théorique, mais encore au point de vue de l'analyse chimique.

Nous avons déterminé la solubilité des tartrates droits de calcium, de baryum et de strontium dans l'eau aux températures comprises entre 0 et 60 degrés.

Préparation des sels. — *Tartrate de baryum* — Nous avons suivi la méthode indiquée par Wittstein (2).

Il est préférable de neutraliser une solution d'acide tartrique par l'eau de baryte, plutôt que de précipiter le chlorure de baryum par le tartrate de potasse. Nous avons aussi obtenu un sel cristallin en dissolvant le carbonate de baryum dans une solution concentrée d'acide tartrique.

Tartrate de calcium. — Même méthode.

Tartrate de strontium. — Nous avons suivi le procédé indiqué par Marignac (3), qui consiste à dissoudre à chaud le carbonate de strontium dans une solution d'acide tartrique. La majeure partie du sel formé se dépose en cristaux par le refroidissement. Il faut éviter un trop grand excès d'acide tartrique, pour ne pas avoir de tartrate acide.

Le tartrate de baryum est anhydre; celui de calcium renferme 4 H²O et cristallise dans le système orthorhombique. D'après l'analyse du tartrate de strontium, il renferme 3 H²O, comme l'indique Marignac. D'après Dulk, on aurait 4H²O.

Nous avons employé, pour déterminer la solubilité, un appareil spécial (4), qui permet d'obtenir, pendant 10 heures, une température constante et une agitation continuelle du mélange, afin d'éviter la formation de couches saturées et plus denses séparant le sel du dissolvant.

(1) Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève sous la direction de M. le professeur Duparc.

(2) *Wittstein Repert.*, t. LVII, p. 22.

(3) MARIGNAC, *Ann. des mines*, t. XV, 1859, p. 280.

(4) H. CANTONI, *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 81-

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous, les chiffres qui s'y trouvent indiquant en grammes la quantité de sel dissous dans 100 cc. de solution :

TARTRATE DE STRONTIUM $C^4H^4O^6Sr + 3H^2O$			TARTRATE DE CALCIUM $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$			TARTRATE DE BARYUM $C^4H^4O^6Ba$		
Température	Sel dissous dosé par évaporation	Moyennes	Température	Sel dissous dosé par précipitation	Moyennes	Température	Sel dissous dosé par précipitation	Moyennes
20°	0 gr. 12169 0 gr. 1211	0 gr. 121393	20°	0 gr. 0385 0 gr. 0348	0 gr. 03665	20°	0 gr. 0214 0 gr. 0211	0 gr. 02123
21°	0 gr. 2127 0 gr. 2128	0 gr. 21275	21°	0 gr. 0477 0 gr. 0477	0 gr. 0477	21°	0 gr. 0280 0 gr. 0280	0 gr. 0280
22°	— —	—	22°	0 gr. 0482 0 gr. 0491	0 gr. 04865	22°	0 gr. 0284 —	0 gr. 0284
39°	0 gr. 31798 0 gr. 3188	0 gr. 31839	39°	0 gr. 0876 0 gr. 0876	0 gr. 0876	39°	0 gr. 0359 0 gr. 0356	0 gr. 03575
59°	0 gr. 4785 0 gr. 4794	0 gr. 47895	59°	0 gr. 1243 0 gr. 1261	0 gr. 1252	59°	0 gr. 0435 0 gr. 0444	0 gr. 04393

Chaque volume a été réduit à 100 cc., volume du ballon à 15 degrés (Vo).

t = température au moment d'affleurement.

100 cc. = volume du ballon à 15 degrés.

α = coefficient de dilatation du verre.

Vt = volume du ballon à t degré.

$$Vt = Vo [1 + \alpha (t - 15)].$$

$$Vt = 100 [1 + \alpha (t - 15)].$$

Exemple : Tartrate de baryum à 21 degrés

$$Vt = Vo [t + 0,000023 (21 - 15)] = 100,014.$$

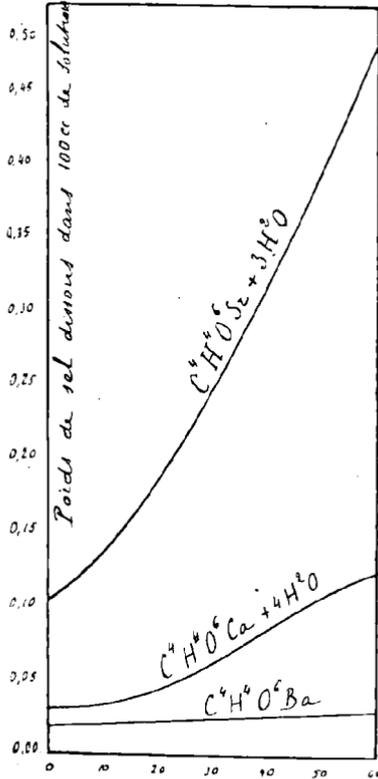
Chaque chiffre du tableau représente la moyenne des différentes prises pour une détermination. Nous avons fait plusieurs déterminations pour chaque température.

Le sel dissous dans les 100 cc. de solution a été précipité par

l'oxalate d'ammonium en solution acétique pour la chaux et par SO^4H^2 pour le baryum.

L'oxyde de calcium obtenu a été transformé en sulfate et dosé de nouveau.

Le strontium a été dosé à l'état de tartrate par évaporation des



100 cc. de solution dans une capsule de platine ; les résultats obtenus ont été vérifiés en transformant le tartrate de strontium en sulfate par SO^4H^2 dans la capsule même.

Le tartrate de baryum est beaucoup moins soluble que celui de strontium ; il serait donc préférable d'employer, dans certains cas, pour libérer l'acide tartrique d'un tartrate soluble, un sel de baryum au lieu d'un sel de calcium. En outre, le sulfate de calcium, qu'on forme pour éliminer l'acide du tartrate de calcium, est assez soluble dans l'eau, tandis que le baryum serait totalement éliminé par SO^4H^2 .

On dose l'acide tartrique en le précipitant à l'état de tartrate calcique ou à l'état de tartrate acide de potasse. La précipitation à l'état de tartrate de baryum donne de meilleurs résultats. Ces derniers peuvent être vérifiés en transformant par SO^4H^2 à chaud le tartrate de baryum à l'état de sulfate de baryum, qui peut être facilement dosé.

Nous nous proposons de continuer ces différentes courbes de solubilité jusqu'à 100 degrés et d'étudier, en outre, la solubilité des tartrates gauches, racémates et bitartrates métalliques.

CHIFFRES CALCULÉS

TARTRATE DE STRONTIUM C ⁴ H ⁴ O ⁶ Sr + 3H ² O		TARTRATE DE CALCIUM C ⁴ H ⁴ O ⁶ Ca + 4H ² O		TARTRATE DE BARYUM C ⁴ H ⁴ O ⁶ Ba	
0°	0 gr. 1121	0°	0 gr. 0365	0°	0 gr. 0205
5°	0 gr. 1300	5°	0 gr. 0375	5°	0 gr. 0223
10°	0 gr. 1490	10°	0 gr. 0401	10°	0 gr. 0242
15°	0 gr. 1738	15°	0 gr. 0425	15°	0 gr. 0260
20°	0 gr. 2001	20°	0 gr. 0475	20°	0 gr. 0278
25°	0 gr. 2240	25°	0 gr. 0525	25°	0 gr. 0297
30°	0 gr. 2520	30°	0 gr. 0631	30°	0 gr. 0315
35°	0 gr. 2885	35°	0 gr. 0750	35°	0 gr. 0333
40°	0 gr. 3280	40°	0 gr. 0875	40°	0 gr. 0352
45°	0 gr. 3675	45°	0 gr. 0994	45°	0 gr. 0370
50°	0 gr. 4070	50°	0 gr. 1100	50°	0 gr. 0388
55°	0 gr. 4465	55°	0 gr. 1175	55°	0 gr. 0407
60°	0 gr. 4860	60°	0 gr. 1262	60°	0 gr. 0439

Analyses d'amandes fraîches,

Par F. COREIL,

Directeur du Laboratoire municipal de Toulon.

Il m'a paru intéressant d'analyser des amandes fraîches, pour me rendre compte de la valeur alimentaire de ce fruit à l'état où il est consommé comme dessert sur nos tables.

Mes analyses ont porté sur trois variétés récoltées dans le pays : une à coque tendre, une autre à coque dure et une troisième à coque demi-dure. Les amandes les plus recherchées, pour être mangées à l'état frais, sont celles à coque tendre et celles à coque demi-dure.

J'ai opéré, dans chacun de mes essais, sur 500 gr. de fruits verts, et j'ai, tout d'abord, séparé les coques de la partie comestible. J'ai trouvé que 100 gr. d'amandes fraîches sont formés de :

	AMANDES à coque dure	AMANDES à coque demi-dure	AMANDES à coque tendre
Ecorces (1)	87 »	83 »	81 10
Graines (munies de leurs teguments jaunes)	43 »	17 »	48 90
	100 »	100 »	100 »
La quantité de graines ci-dessus est elle-même composée de :			
Tégument.	3 20	4 60	3 55
Partie comestible(2)	9 80	12 40	15 35
	13 »	17 »	18 90

(1) Il s'agit du sarcocarpe, c'est-à-dire de l'ensemble des parties vertes, charnues et ligneuses du fruit.

(2) Ce sont les cotylédons débarrassés du tégument.

Les amandes dures renferment donc 9,80 p. 100 de leur poids de substance comestible.

Les demi-dures en contiennent 12,40, et les amandes à coque tendre, 15,35 pour 100.

On a analysé la partie comestible du fruit, c'est-à-dire les cotylédons, et l'on a trouvé, pour 100 parties :

	AMANDES dures	AMANDES demi-dures	AMANDES tendres
Eau.	76 82	80 70	75 65
Substances solides.	23 18	19 30	24 35
	100 »	100 »	100 »
Matières grasses.	12 730	11 050	13 74
» azotées.	0 792	0 727	0 864
» minérales.	1 450	1 290	1 370
Cellulose et hydrocarbonés	8 208	6 230	8 376
Acide phosphorique (en PHO ⁵).	0 394	0 367	0 386

Voici, sommairement exposés, les procédés employés dans les précédents dosages :

A. *Dosage des substances solides.* — A été fait en laissant à l'étuve à 95 degrés, jusqu'à cessation de perte de poids, 20 gr. de cotylédons bien divisés.

B. *Dosage de l'eau.* — Obtenu en retranchant le chiffre précédent du poids total.

C. *Dosage des matières grasses.* — On a épuisé par l'éther ordinaire, bien privé d'eau, les cotylédons desséchés, préalablement triturés; on a évaporé l'éther et pesé le résidu formé par les matières grasses.

D. *Dosage des matières azotées.* — L'azote a été dosé par le procédé Kjeldahl; la proportion de matières azotées a été donnée en multipliant par 6 le poids d'azote trouvé (voir dans l'*Encyclopédie chimique de Frémy* (page 218), *Analyse chimique des végétaux*, par Dragendorff, les raisons qui m'ont fait choisir le coefficient 6, au lieu de 6,25 habituellement employé).

E. *Dosage des matières minérales.* — On a incinéré au rouge sombre, avec précaution, 20 gr. de cotylédons préalablement desséchés.

F. *Dosage de la cellulose et des hydrocarbonés.* — C'est la différence entre les matières grasses, azotées, minérales et le poids des substances solides.

G. *Dosage de l'acide phosphorique.* — Ce dosage a été fait, par

pesée, sur les cendres, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les déterminations précédentes permettent de fixer, comme il suit, la composition des amandes fraîches.

Composition pour 100 parties de fruits verts.

	AMANDES dures	AMANDES demi-dures	AMANDES tendres
Ecorces.	87 »	83 »	81 40
Tégument de la graine. .	3 20	4 60	3 55
Partie comestible (cotylédons).	9 80	12 40	15 35
La matière comestible contenue dans 100 parties de fruits verts renferme elle-même :			
Eau.	7 53	10 006	11 64
Substances solides. . . .	2 27	2 394	3 74
Matières grasses.	1 247	1 370	2 109
» azotées.	0 077	0 090	0 133
» minérales.	0 142	0 158	0 210
Cellulose et hydrocarbonés	0 804	0 776	1 288
Acide phosphorique (en PHO^6).	0 038	0 0455	0 059

Ces analyses démontrent que les amandes fraîches renferment une proportion relativement faible de substances comestibles :

- 9,80 p. 100 pour les amandes dures ;
- 12,40 p. 100 pour les amandes demi-dures ;
- 15,35 p. 100 pour amandes tendres.

Ces substances comestibles, entièrement formées par les cotylédons du fruit, contiennent elles-mêmes une forte proportion d'eau :

- 76,82 p. 100 pour les amandes dures ;
- 80,70 p. 100 pour les amandes demi-dures ;
- 75,65 p. 100 pour les amandes tendres ;

de telle sorte que la teneur en matières grasses, en matières azotées et en acide phosphorique est particulièrement faible.

Il est important de noter que les amandes à coque tendre sont plus riches en principes nutritifs que les autres variétés. Ce sont celles qui sont, d'ailleurs, les plus recherchées.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Extraction du vanadium du vanadate de plomb naturel ; fabrication du ferro-vanadium et du nickel vanadié. — M. HERRENSCHMIDT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 24 octobre 1904) — Voici le procédé suivi par M. Herrenschmidt, dans l'usine du Bas-Coudray, au Genest (Mayenne), pour extraire le vanadium du vanadate de plomb naturel. Le minerai employé est un vanadate de plomb provenant des mines de Santa-Marta (Espagne), qui contient 12 à 14 p. 100 d'acide vanadique et environ 50 p. 100 de plomb. On fond le minerai dans un four à réverbère, avec du carbonate de soude et du charbon ; il se forme du plomb métallique contenant l'argent du minerai et une scorie contenant des vanadate, aluminate et silicate de soude, ainsi que de l'oxyde de fer ; on fond cette scorie dans un four à réverbère, et l'on y insuffle de l'air, jusqu'à peroxydation de tout le vanadium ; on coule la masse dans l'eau bouillante pour la grenailier ; on lave ; le résidu, qui se compose surtout d'alumine, de silice et d'oxyde de fer, ne contient plus que 2 p. 100 d'acide vanadique, et l'on en obtient environ 280 kilogr. par tonne de minerai traité.

Ce résidu est traité ultérieurement par SO^4H^2 . La solution de vanadate de soude obtenue contient, par conséquent, environ 95 p. 100 de l'acide vanadique du minerai et ne renferme plus d'alumine ; elle est encore mêlée avec de la silice ; pour l'en débarrasser, on en évapore une certaine quantité en consistance de sirop, et l'on ajoute SO^4H^2 à 66° ; il se forme de l'acide vanadique et du sulfate de soude, mais tout le vanadium n'est pas précipité ; il en reste environ 10 p. 100 de la quantité contenue dans le vanadate de soude ; on ajoute ce mélange à la solution de vanadate de soude impur, et, après un brassage énergique, on passe au filtre-pressé ; la totalité de la silice est ainsi séparée, tandis que le vanadium reste dans la liqueur à l'état de vanadate de soude ; celle-ci est concentrée, et le vanadium est précipité à l'état d'acide vanadique par un excès d'acide sulfurique ; on évapore à siccité, afin de chasser l'excès de SO^4H^2 , et on lave ; on a ainsi de l'acide vanadique à 92-95 p. 100 ; les 5 ou 8 p. 100 d'impuretés proviennent de l'eau de lavage qu'il faut employer en grande quantité.

Pour faire du *ferro-vanadium* par l'aluminothermie, M. Herrenschmidt prend la liqueur de vanadate de soude épurée ci-dessus mentionnée, dont il précipite le vanadium par le sulfate de fer et le carbonate de soude en proportions déterminées pour obtenir un produit au titre de 33 p. 100 de vanadium.

Il est à remarquer que le vanadium du vanadate de soude

impur est complètement précipité par le sulfate de fer seul, tandis qu'en employant la solution de vanadate épurée, l'addition du carbonate de soude est indispensable pour que la précipitation du vanadium soit complète.

M. Herrenschildt a essayé de précipiter le vanadium par le sulfate de nickel, le sulfate de cuivre et le sulfate de cobalt, pour former des vanadates de ces métaux, et il a constaté que la précipitation n'est complète que si l'on ajoute à la liqueur du carbonate de soude.

Pour fabriquer le *nickel vanadié*, on emploie un mélange d'acide vanadique et d'oxyde de nickel en proportions telles qu'il donne un alliage à 25 p. 100 de vanadium; ce mélange est aggloméré en cubes avec la quantité de réducteur nécessaire, puis chauffé dans des creusets pleins de charbon.

Empoisonnements par les gâteaux à la crème. —

Au sujet des nombreux empoisonnements qui se sont produits il y a plusieurs mois à Andernos (Gironde) et qui ont été causés par des gâteaux à la crème, nous trouvons, dans le *Journal de médecine de Bordeaux* du 6 novembre 1904, le rapport médico-légal rédigé par le Dr Lande, de Bordeaux.

Tous les gâteaux incriminés sortaient de chez le même pâtissier, qui avait préparé, le même jour, 50 choux à la crème, 25 éclairs au café, 25 rognons au chocolat et 1 moka. La cuisson de ces gâteaux avait eu une durée de vingt minutes environ. 24 avaient été fabriqués avec la même crème, aromatisée de diverses façons; la crème avait été préparée avec du lait et des œufs très frais; le pâtissier n'avait pas ajouté à la crème les blancs d'œufs battus qu'on y incorpore habituellement sans les avoir soumis à la cuisson.

Le pâtissier avait fait usage, pour la première fois, d'une petite quantité de poudre qu'il avait achetée, sous le nom de *vanille en poudre*, au prix de 50 francs le kilog.

Les deux enfants du pâtissier avaient mangé l'un un chou, l'autre un rognon au chocolat, et aucun d'eux n'avait été malade.

Les gâteaux préparés par ce pâtissier avaient été, pour la plupart, vendus à des marchands ambulants; un de ces marchands a vendu ces gâteaux dans une commune voisine, et il n'y a eu aucun malade dans cette commune.

Un certain nombre de gâteaux ont été vendus à Andernos.

M. Lande a recueilli des renseignements s'appliquant à 69 personnes ayant mangé 85 gâteaux et le moka. Sur ces 69 personnes, 51 ont été malades, dont 2 ont succombé; 19 n'ont éprouvé aucun accident.

Les premiers symptômes d'empoisonnement se sont manifestés dans des laps de temps très variables (de 3 heures à 54 heures après l'ingestion des gâteaux).

Les cas graves ont été marqués par la rapidité de l'apparition des accidents.

D'après M. Lande, il est impossible d'établir une échelle de gravité des accidents d'après l'âge ou le sexe des consommateurs, ou d'après la quantité de gâteaux absorbés. C'est ainsi qu'un de ceux qui ont été le plus gravement malades avait à peine pris, avec la pointe de la langue, une petite quantité de crème.

M. Lande a constaté que, dans une même famille, dont les membres avaient consommé des gâteaux semblables ou même avaient partagé entre eux un même gâteau, il y avait eu de grandes différences dans la nature et dans la gravité des accidents observés.

On a incriminé les ustensiles employés à la préparation des gâteaux, mais cette explication a dû être rejetée, car ces ustensiles étaient fraîchement étamés; d'ailleurs, les symptômes observés n'ont pas été ceux qu'occasionnent les sels de cuivre.

On a également prétendu que les pâtisseries se servaient de matières colorantes ou d'essences toxiques; dans le cas spécial, le pâtissier employait, pour la première fois, de la *vanille en poudre*, sur laquelle on ne peut que faire des réserves, en attendant les résultats de l'analyse chimique. M. Lande ferait les mêmes réserves, si le pâtissier s'était servi du produit vendu sous le nom de sucre vanillé et qui n'est pas de la vanilline, attendu que ce produit communique aux gâteaux une amertume très appréciable. Or, toutes les personnes qui ont mangé les gâteaux du pâtissier en question les ont trouvés excellents.

La seule explication rationnelle, pour M. Lande, est celle de la formation, dans la crème, de ptomaïnes dues au développement de microbes spéciaux, la chaleur et le temps orageux paraissant être des conditions favorables à ce développement.

D'ailleurs, M. Lande a pu relever cette particularité, qu'à Andernos, les gâteaux transportés le matin, avec certaines précautions, n'avaient pas occasionné d'accidents, tandis que ceux qui avaient été colportés sur la voie publique et exposés au soleil du milieu de la journée avaient occasionné des indispositions plus ou moins graves.

Enfin, il importe de remarquer, et c'est un argument en faveur de l'origine microbienne du poison spécial qui a pu provoquer les accidents observés, que certaines personnes ont, à l'égard de ce poison, une susceptibilité particulière, analogue à celle que présentent nombre de personnes à l'égard d'autres substances alimentaires (huîtres, moules, homards, frai de poisson).

Urine anormale. — M. DESCOMPS (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* d'août 1904). — M. Descomps a eu l'occasion d'examiner une urine présentant un caractère anormal.

Cette urine, émise par un sujet qui n'avait pris aucun médi-

cament, était franchement acide et ne contenait ni pseudo-mucines, ni nucléo-albumines. Elle ne se troublait ni par la chaleur seule, ni par la chaleur et addition d'une goutte d'acide acétique après ébullition.

Additionnée d' AzO^3H , puis portée à l'ébullition, elle ne se troublait pas davantage. Le réactif picrocitrique d'Esbach, le ferrocyanure de potassium avec acide acétique ne donnaient lieu à aucun précipité. La réaction de Heller ne donnait pas d'anneau caractéristique.

L'urine en question était assez riche en sels minéraux pour qu'on ne pût admettre la présence des albumines acéto-solubles signalées par M. Patein.

L'acide trichloracétique à froid ne détruisait pas la limpidité de l'urine, mais celle-ci se troublait lorsqu'on la portait à l'ébullition après l'avoir additionnée de 3 à 4 gouttes d'une solution d'acide trichloracétique au tiers. Le trouble observé était-il dû à de l'albumine? Il eût suffi, pour s'en assurer, d'effectuer la réaction du biuret, mais la quantité d'urine dont disposait M. Descomps était trop faible pour qu'il lui fût possible d'isoler et de caractériser cette matière albuminoïde.

M. Descomps ne peut admettre que le phénomène observé par lui soit dû à la présence de l'acide urique, attendu que la précipitation de cet acide se serait produite avec l'acide acétique et avec AzO^3H .

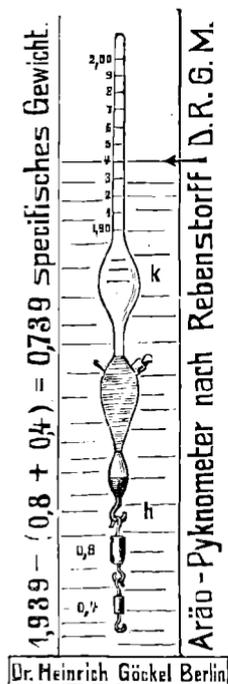
REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sur un aréoplenomètre différentiel. — M. REBENS-TORFF (*Chemiker Zeitung* du 21 septembre 1904, p. 889). — L'appareil imaginé par l'auteur (1) a pour but de déterminer la densité des liquides dont on ne possède qu'une petite quantité.

L'appareil n'est autre qu'un aréomètre muni à sa partie inférieure d'un picnomètre ; en outre, on peut suspendre à la partie inférieure 4 poids supplémentaires marqués 0.8, 0.4, 0.2 et 0.1. Lorsqu'on ne suspend aucun poids, l'appareil donne la densité à 0.001 près, en supposant le picnomètre rempli d'un liquide (environ 30 cc.) de densité comprise entre 1.9 et 2.0. Si le liquide est plus léger, l'appareil sort de l'eau et l'on doit suspendre au crochet *h* un ou plusieurs poids, afin de permettre la lecture sur l'échelle. Quelques traits marqués sur l'appareil donnent des indications sur les poids à mettre. Ces poids sont basés sur le volume du picnomètre.

(1) En vente à l'Institut physico-chimique du Dr W. Göckel, à Berlin.

Soit p le poids d'eau distillée qu'il renferme (la fermeture du pycnomètre permet une précision de 1 milligr.); il est évident que, si l'on suspend un poids supplémentaire pesant $0.1 p$, il agira comme si l'on avait augmenté de 0.1 la densité du liquide à essayer. Il en est de même pour les autres poids.



Les déterminations doivent être faites à la température de 15 degrés et rapportées à la densité de l'eau à 15 degrés, et, conformément aux décisions du V^e Congrès de chimie appliquée, tenu à Berlin en 1903, l'appareil est muni du signe $\frac{15^{\circ}\text{C}}{15^{\circ}\text{C}}$ (76).

Si l'on veut obtenir les densités vraies dans le système $\frac{15^{\circ}\text{C}}{4^{\circ}\text{C}}$, il faut multiplier la lecture par le coefficient 0.99913. On établira une table pour faciliter l'opération.

Si l'on désire réduire la densité lue d au poids dans le vide, on obtiendra la densité réduite d' par la formule :

$$d' = 0.9988 d + 0.0012$$

Ce n'est guère que dans le cas de liquides très denses que cette correction dépassera la limite de sensibilité de l'appareil.

L'auteur a étudié l'influence de la température, et il fait de nombreuses recommandations en vue de rendre rapides et exactes les déterminations de densité à l'aide de son appareil.

Dosage iodométrique du cuivre. — M. ANDREW M. FAIRLIE (*Engin. and mining Journal*). — Les solutions employées pour ce dosage sont les suivantes :

- 1^o Solution d'hyposulfite de soude à environ 19 gr. 5 par litre.
- 2^o Solution d'iodure de potassium à 50 p. 100.
- 3^o Empois d'amidon ;
- 4^o Solution de sulfocyanure d'ammonium à 100 gr. par litre.

Pour titrer la solution d'hyposulfite, on pèse environ 200 milligrammes de cuivre pur, qu'on dissout dans 5 cc. d' AzO^3H dilué de son volume d'eau; on ajoute 50 cc. d'eau et l'on fait bouillir pendant 5 à 10 minutes, afin de chasser les vapeurs rutilantes; on rend la liqueur très faiblement ammoniacale et l'on fait bouillir; on acidifie par l'acide acétique, et l'on refroidit; lorsque

le liquide est froid, on ajoute 6 cc. de solution d'iodure de potassium; on agite et l'on verse à l'aide d'une burette la solution d'hyposulfite, jusqu'à ce que la liqueur soit presque complètement décolorée; on achève la décoloration en présence de l'empois d'amidon.

Essai d'un minerai, de concentrés ou de matte. — On pèse un poids du produit à analyser tel qu'il contienne environ 100 à 240 milligrammes de cuivre; on attaque dans un vase d'Erlenmeyer, en présence d'environ 2 gr. de chlorate de potassium granulé et de 10 cc. d' AzO^3H ($D = 1,42$), en couvrant immédiatement le vase; on laisse reposer pendant quelques secondes, puis on agite doucement, jusqu'à ce que toute action violente ait cessé; on chauffe ensuite légèrement, afin de chasser les vapeurs de bioxyde d'azote et de chlore; on laisse refroidir pendant une minute, et l'on ajoute 10 cc. d' HCl ($D = 1,2$), en maintenant le vase couvert aussi bien que possible; on fait bouillir pendant une à deux minutes.

Si ces opérations sont bien conduites, tout le soufre est parfaitement oxydé, et le cuivre est entré en solution; on refroidit; on dilue à 50 cc. avec de l'eau froide; on ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on acidule légèrement avec SO^2H^2 dilué de son volume d'eau; on chauffe un peu au-dessous du point d'ébullition; on ajoute 10 cc. d'acide sulfureux et l'on agite. Il faut que tout le fer soit réduit. On précipite ensuite le cuivre avec 5 cc. de solution de sulfocyanure d'ammonium; on agite; on laisse reposer pendant une minute; on filtre, et on lave à l'eau chaude. Presque tout le précipité est sur le filtre. Avec quelques gouttes d' AzO^3H , on dissout ce qui adhère après la baguette et le peu qui reste dans le vase; on passe ensuite le filtre contenant le précipité dans le vase où a eu lieu la précipitation; on ajoute un peu d'eau et 2 cc. d' AzO^3H concentré; on chauffe, afin de dissoudre le sulfocyanure cuivreux, en faisant bouillir doucement; on ajoute de l'ammoniaque; on fait bouillir; on acidifie avec l'acide acétique; on refroidit, puis on ajoute 6 cc. de solution d'iodure de potassium, et l'on titre exactement comme dans le titrage en présence du cuivre pur.

Avant l'addition d'acide sulfureux, la solution doit être presque neutre, les sels ferriques se réduisant mieux dans ces conditions. Un grand excès d'acétate d'ammoniaque gênant la réaction entre l'acétate de cuivre et l'iodure de potassium, il ne faut ajouter qu'un petit excès d'ammoniaque à la solution nitrique du sulfocyanure cuivreux.

Cette méthode, contrôlée par la méthode électrolytique, a donné de très bons résultats. P. T.

Séparation du cuivre et du cadmium. — M. J. S. C. WELLS (*Engineer. and mining Journal*, 1904, p. 957). — A la solu-

tion neutre et exempte de sels ammoniacaux, on ajoute de l'hyposulfite de soude, jusqu'à décoloration, puis du carbonate de sodium ; le cadmium se précipite alors sous forme de carbonate blanc ; on filtre ; on lave ; on acidule le filtrat par HCl, et l'on fait bouillir ; le cuivre se précipite sous forme de sulfure.

Pour appliquer ce procédé à la méthode générale d'analyse, après séparation du bismuth, la solution devra être évaporée à siccité, et le résidu sera calciné, pour enlever les sels ammoniacaux.

P. T.

Recherche de la lithine. — M. STANLEY R. BÉNÉDICT (*American chemical Journal*, 1904, p. 482). — La recherche de la lithine en présence de la soude, sans l'aide du spectroscope, présente des difficultés sérieuses. Des méthodes de précipitation proposées jusqu'ici, une seule, celle par le phosphate en solution alcaline, est pratiquement possible pour rechercher la lithine, mais cette méthode ne peut être appliquée que lorsque la lithine est en quantité appréciable. L'auteur a modifié cette dernière et l'a rendue beaucoup plus sensible ; tandis qu'avec l'ancienne méthode, on ne retrouvait la lithine que dans une solution N/8 de chlorure de lithium, il a pu obtenir un précipité caractéristique avec une solution N/100 du même sel ; il n'a pu dépasser cette limite.

Cette modification est basée sur le fait que le phosphate de lithine est beaucoup moins soluble dans l'alcool dilué (chaud ou froid) que dans l'eau, tandis que le phosphate de soude, qui est précipité par l'alcool dilué, se redissout lorsqu'on chauffe. On opère de la manière suivante : à la solution à essayer, on ajoute un peu d'ammoniaque et environ le 1/10 de son volume d'une solution N/5 de phosphate disodique, et finalement de l'alcool, jusqu'à obtention d'un précipité assez abondant, lourd et blanc, qui doit persister par agitation ; ce précipité est ou bien du phosphate de soude ou un mélange de phosphate de soude et de phosphate de lithine. La solution est portée à l'ébullition. S'il n'y a pas de lithium, le précipité se redissout complètement en donnant une solution parfaitement limpide ; si, au contraire, il y a de la lithine, le précipité ne se dissout pas complètement, même si l'on chauffe fortement. Dans le cas où la lithine est en petite quantité, la liqueur devient limpide au début du chauffage, mais, au bout de quelques instants, elle se trouble légèrement, car, dans ce cas, le phosphate de lithine ne se forme qu'à l'ébullition.

Les sels de potassium et d'ammonium ne modifient pas la réaction.

H. C.

Dosage volumétrique du cyanogène. — M. J. MAC DOWALL (*Chemical News*, 1904, p. 229). — L'auteur a basé

son procédé de dosage sur la réaction connue qui consiste à produire la décoloration, par le cyanure de potassium, de la solution ammoniacale d'un sel de cuivre,

La solution type est préparée en dissolvant 25 gr. de sulfate de cuivre dans un demi-litre d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à obtention d'un liquide bleu transparent ; on complète ensuite un litre. Cette solution est titrée en prenant 0 gr. 50 de cyanure de potassium pur, qu'on dissout dans 100 cc. d'eau, additionnée de 5 cc. d'ammoniaque. La solution cuivrique est versée dans cette solution, en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. H. C.

Titrage des solutions d'iode. — M. S. W. JOUNG (*Journal of amer. chem. Society*, 1904, p. 1028). — Pour titrer la solution d'iode employée pour l'analyse volumétrique, l'auteur recommande l'hyposulfite de soude anhydre. Ce sel est préparé par recristallisation du sel commercial pur dans une solution saturée à 30 ou 50 degrés ; pendant le refroidissement, on agite constamment, et l'on obtient ainsi des cristaux très petits, qu'on sèche d'abord sur du papier à filtrer, puis sur SO_2H^2 , jusqu'à ce que les cristaux tombent en poudre. Une portion de celle-ci, chauffée à 50 degrés, ne montre plus aucun signe de fusion. Finalement, la dessiccation est terminée dans une étuve à air chauffée à 80 degrés. Deux heures suffisent pour arriver à la déshydratation complète. Le produit obtenu est renfermé ensuite dans un flacon bien bouché. H. C.

Détermination du manganèse par la méthode au bismuth. — M. A. BLAIS (*Journal of amer. chem. Society*, 1904, p. 793). — Cette méthode a été proposée par Schneider et modifiée par Reddrop et Ramage, puis par Brearley et Ibbotson.

Elle est basée sur le fait qu'un sel manganeux, en présence d'un excès d' AzO^3H et du tétraoxyde de bismuth, subit une oxydation qui le fait passer à l'état d'acide permanganique. Cet acide permanganique est très stable à froid dans AzO^3H de densité 1,135, mais, si l'on chauffe, l'excès de tétraoxyde de bismuth est rapidement décomposé, et AzO^3H , réagissant sur l'acide permanganique, donne du nitrate manganeux, qui se dissout, et du bioxyde de manganèse, qui se précipite.

A froid, au contraire, l'excès de tétraoxyde de bismuth peut être séparé par le filtre, et, si l'on ajoute au liquide filtré un excès de sulfate ferreux, afin de réduire l'acide permanganique, on peut titrer cet excès par une solution titrée de permanganate de potasse. La fin de la réaction est facile à saisir, et cette méthode est extrêmement exacte, mais il faut éviter la présence d' HCl , qui fausse les résultats ; c'est pour cela que Schneider, pour éviter la pré-

sence de ce composé dans le tétraoxyde de bismuth, recommande la préparation de ce réactif de la façon suivante :

On chauffe 20 parties de soude caustique au rouge dans un creuset de nickel ou de fer, et l'on y ajoute, par petites quantités et de temps en temps, 10 parties de sous-nitrate de bismuth, préalablement séché au bain-marie ; on ajoute ensuite 2 parties de peroxyde de sodium, et la masse fondue, de couleur jaune-brunâtre, est coulée sur une plaque de fer ; on la casse dans un mortier après refroidissement ; on la traite par l'eau, et l'on recueille la partie insoluble sur un filtre d'amiante ; on obtient ainsi un produit parfaitement exempt de manganèse et de composés chlorés.

Dosage du manganèse dans les aciers. — On prend une fiole d'Erlenmeyer d'une capacité de 200 cc., dans laquelle on ajoute 1 gr. de petits copeaux d'acier, qu'on dissout à l'aide de 50 cc. d' AzO^3H ($D = 1,435$) ; on refroidit, et l'on ajoute au mélange environ 0 gr. 50 de tétraoxyde de bismuth (cette quantité peut être mesurée au moyen d'une petite cuiller) ; on chauffe pendant quelques minutes, jusqu'à disparition de la couleur rose, avec ou sans précipitation de manganèse à l'état de bioxyde ; on ajoute ensuite de l'acide sulfureux, du sulfate ferreux ou bien de l'hyposulfite de soude, en quantité suffisante pour éclaircir la solution, et l'on chauffe jusqu'à ce que tous les oxydes nitreux soient dégagés ; on refroidit à environ 15 degrés, et l'on ajoute de nouveau à la solution un excès de tétraoxyde de bismuth ; on agite pendant quelques minutes ; on ajoute au mélange 50 cc. d'une solution contenant 30 cc. d' AzO^3H par litre ; on filtre sur un filtre en amiante contenu dans un petit cône de platine, et le liquide filtré est reçu dans une fiole d'Erlenmeyer de 300 cc. ; le précipité restant sur le filtre est lavé avec 50 ou 100 cc. du mélange d'eau et d' AzO^3H . Un volume connu de solution titrée de sulfate ferreux est ajouté au liquide filtré dont il vient d'être parlé, et l'excès de sel ferreux est titré, jusqu'à coloration rosée, avec une solution de permanganate de potasse. Le nombre de cc. de permanganate exigés, soustraits de celui exigé par le volume total de solution de sulfate ferreux, donne le volume de permanganate équivalent au manganèse contenu dans l'échantillon, lequel, transformé en manganèse, donne le pourcentage de celui-ci dans l'acier essayé.

Dosage du manganèse dans les fontes. — On dissout 1 gr. de l'échantillon dans 25 cc. d' AzO^3H ($D = 1,435$) dans un petit becher ; dès que la solution est achevée, on filtre sur un papier de 7 centimètres de diamètre au-dessus d'une fiole d'Erlenmeyer de 200 cc. ; on lave le filtre avec 30 cc. du même acide, et l'on procède ensuite comme dans le cas de l'acier.

Dans les analyses de fonte blanche, il est nécessaire de traiter plusieurs fois la solution avec le tétraoxyde de bismuth, afin de détruire le carbone combiné. La solution, dès qu'elle est refroidie,

die, doit être presque incolore, sinon il est nécessaire de faire un autre traitement au bismuth.

Dosage du manganèse dans les minerais de fer en contenant moins de 2 p. 100. — On traite 1 gr. de minerai dans une capsule ou un creuset de platine avec 4 cc. de SO_3H^2 concentré ; on ajoute 10 cc. d'eau et 20 cc. d'acide fluorhydrique ; on évapore jusqu'à apparition de vapeurs blanches de SO_3H^2 ; on refroidit, et l'on dissout le résidu dans 25 cc. d' AzO^3H ($D = 1,135$).

S'il n'y a pas d'insoluble appréciable, on transvase dans une fiole d'Erlenmeyer de 200 cc., en employant 25 cc. d' AzO^3H pour rincer la capsule, et l'on procède ensuite comme plus haut. S'il existe, au contraire, un insoluble notable, on filtre ; on lave avec de l'eau ; le contenu du filtre est calciné dans un creuset et fondu avec du bisulfate de potassium ; on dissout dans l'eau additionnée d'un peu d' AzO^3H , et l'on ajoute cette solution au filtratum principal ; on évapore presque à siccité ; on reprend par AzO^3H ($D = 1,135$), et l'on transvase dans une fiole d'Erlenmeyer, et l'analyse est continuée comme il a été dit plus haut.

Dosage du manganèse dans les minerais de manganèse ou dans les minerais de fer contenant beaucoup de manganèse. — On opère comme pour les minerais de fer dont la marche analytique a été donnée plus haut, mais la solution obtenue est amenée à un volume de 500 cc., et l'on opère le dosage du manganèse sur une faible partie de cette solution, 10 cc. par exemple. Dans le cas d'un minerai contenant 50 p. 100 de manganèse, on doit faire deux essais et prendre la moyenne, afin d'éviter toute erreur. Si le minerai ne contient que 5 ou 10 p. 100 de manganèse, le volume de la solution peut être amené à 100 cc. au lieu de 500 cc.

Dosage du manganèse dans les ferro-manganèses. — On traite 1 gr. dans les mêmes conditions que pour l'acier ; on dilue à 100 ou à 500 cc., et l'on procède comme pour les minerais de manganèse.

Dosage du manganèse dans les ferro-silicium. — On traite 1 gr. avec SO_3H^2 et l'acide fluorhydrique, et l'on procède comme pour les minerais de fer.

RÉACTIFS. — AzO^3H ($D = 1,135$). — Un mélange de 3 parties d'eau avec 1 partie d' AzO^3H concentré est parfaitement suffisant pour tous les essais.

Solution de permanganate de potassium et de sulfate ferreux. — 1 gr. de permanganate de potassium, dissous dans un litre d'eau, donne une solution de concentration suffisante, et 12 gr. 4 de sulfate double de fer et d'ammoniaque, dissous dans 1 litre d'eau avec 50 cc. de SO_3H^2 , donnent une solution qui est à peu près égale à la solution de permanganate ; celle-ci doit être néanmoins vérifiée de temps en temps, son titre étant susceptible de se modifier.

II. C.

Recherche des cyanures. — M. STANLEY R. BÉNÉDICT. (*American chemical Journal*, 1904, p. 481). — La méthode imaginée par l'auteur, pour la recherche des cyanures en présence des sulfocyanures et des ferrocyanures, est basée sur l'action des cyanures sur l'oxyde de mercure fraîchement précipité.

Une solution d'un sel mercurique est rendue alcaline avec une solution de soude caustique, qui précipite l'oxyde mercurique ; on ajoute à ce mélange la solution à essayer. Si l'on se trouve en présence de cyanure, le précipité jaune d'oxyde mercurique préalablement obtenu se dissout en donnant un cyanure double. Les sulfocyanures ne donnent rien dans ces conditions.

L'action dissolvante des cyanures est si marquée qu'une portion du précipité formé en traitant 4 cc. d'une solution N/25 de chlorure mercurique par la soude caustique, peut être dissous lorsqu'on le traite par quelques cc. d'une solution N/2000 de cyanure de potassium. Il est évident que, si l'on se trouve en présence de traces légères de cyanures, tout le précipité d'oxyde mercurique ne disparaît pas entièrement, et, pour rendre, dans ce cas, l'essai sensible, il suffit de filtrer le mélange et de traiter la solution obtenue par l'hydrogène sulfuré après légère acidulation ; un précipité noir indiquera le mercure mis en solution et, par conséquent, la présence d'un cyanure.

Les sels mercurieux peuvent aussi servir à rechercher les cyanures, car, si, à une solution de nitrate mercurieux, on ajoute un excès de solution de soude caustique, puis une solution de cyanure de potassium, une portion du précipité produit au début se dissout, et la couleur du précipité non dissous passe du *noir* au *gris* ; en présence du cyanure, une portion de l'oxyde mercurieux est réduit à l'état de mercure métallique, avec formation d'une quantité correspondante d'oxyde mercurique, qui est dissous par le cyanure présent.

Pour obtenir, par cette dernière réaction, toute la sensibilité désirable, on doit opérer de la manière suivante :

La solution à essayer est rendue alcaline avec la soude caustique, et on laisse couler, sur l'un des côtés du tube qui contient le mélange, 0cc.5 à 1 cc. de solution N/25 de nitrate mercurieux ; on obtient un anneau noir d'oxyde mercurieux ; on agite légèrement le tube, afin de mélanger le précipité avec la solution ; une partie de celui-ci se dissout, tandis que le reste devient *grisâtre*, si l'on se trouve en présence de cyanure.

L'essai fait de la façon précédente est extrêmement sensible : il permet de rechercher le cyanure dans 5 cc. d'une solution contenant une partie de ce composé dans 1.000.000 parties d'eau, et cette proportion n'est pas encore la limite de sensibilité de la méthode.

Lorsque la solution à essayer contient des ferricyanures, l'essai n'est pas possible, car ces composés oxydent les cyanures.
H. C.

Dosage et séparation de l'or par voie électrolytique. — M. P. MILLER (*Journal of the amer. chem. Soc.*, octobre 1904, p. 125). — L'auteur a étudié les conditions dans lesquelles l'or se dépose électrolytiquement au sein des solutions suivantes :

- a) en solution de cyanure de potassium ;
- b) en présence de l'acide phosphorique ;
- c) en solution de sulfite de sodium.

DÉTERMINATION EN SOLUTION DANS LE CYANURE DE POTASSIUM. — En ajoutant, à 10 cc. d'une solution de chlorure d'or contenant 0 gr. 1275 d'or, 1 gr. de cyanure de potassium et 150 cc. d'eau, on obtient une liqueur qu'on électrolyse à chaud et à froid. Les conditions les plus favorables pour le dépôt de l'or sont : une température de 55 à 65 degrés, avec un courant de 1,8 à 2,8 volts, sous 0,02 à 0,15 ampère et une durée de deux heures. L'auteur a cherché à séparer l'or du fer, du cadmium, de l'argent, du plomb et du mercure.

Séparation de l'or d'avec le fer. — Une quantité de sulfate de fer et d'ammoniaque, correspondant à 0 gr. 1300 de fer métallique, a été dissoute dans 10 cc. d'eau ; après filtration rapide de la solution, on a ajouté 3 gr. de cyanure de potassium ; on a filtré de nouveau, et l'on a ajouté à cette solution 10 cc. de solution de chlorure d'or contenant 0 gr. 1286 d'or métallique, et le tout a été dilué à 125 cc. L'auteur a constaté que, avec un courant de 0,05 à 0,11 ampère et 1,7 à 2,3 volts, à la température de 65 degrés, pendant trois heures, l'or était entièrement précipité et ne contenait pas trace de fer.

Séparation de l'or d'avec le cadmium. — En présence du cyanure de potassium, la séparation du cadmium d'avec l'or ne peut pas s'effectuer, malgré toutes les variations d'intensité de courant et de température.

Séparation de l'or d'avec l'argent. — La séparation de l'or d'avec l'argent ne donne pas de bons résultats ; l'or est toujours plus ou moins entraîné. Si l'on emploie un courant peu intense, on obtient bien de l'argent exempt d'or, mais la quantité de ce premier métal n'est que les $\frac{4}{5}$ de la quantité totale ; si le courant est trop fort, l'argent se précipite complètement, mais l'or est entraîné partiellement.

La modification des électrodes, le changement de proportion de la quantité de cyanure et de potasse caustique, n'ont pas donné de meilleurs résultats.

L'auteur n'a pas réussi davantage à séparer l'or d'avec le mer-

cure en solution de cyanure seul ou en solution de cyanure avec la potasse caustique.

DÉTERMINATION EN SOLUTION PHOSPHORIQUE — Une liqueur contenant 10 cc. d'une solution de chlorure d'or (= 0 gr. 1286 d'or métal), 20 cc. de phosphate disodique ($D = 1,028$) et 5 cc. d'acide phosphorique ($D = 1,35$), dans un volume total de 125 cc., a été chauffée à 65 degrés et électrolysée par un courant de 1 à 2 volts et de 0,07 ampère. On a obtenu un dépôt brun, mais insuffisamment adhérent. Avec un courant plus faible, on a obtenu des dépôts plus compacts et plus adhérents. En calcinant le dépôt, on obtient un résultat exact.

Séparation du cadmium d'avec l'or en solution phosphorique. — L'auteur a employé les mêmes quantités de phosphate disodique et d'acide phosphorique que ci-dessus; il a ajouté une quantité d'or variant de 0 gr. 1188 à 0 gr. 1448 et une quantité de cadmium égale à 0 gr. 1107, et il a amené à 125 cc. le volume de la liqueur. La température était de 60 à 66 degrés, et la durée de l'électrolyse a été de quatre heures; quant à l'intensité du courant, elle a été de 1 à 2,2 volts et de 0,02 à 0,03 ampère. Les dépôts d'or obtenus étaient brillants après calcination et parfaitement compacts; ils ne contenaient ni cadmium, ni phosphore.

Séparation du fer d'avec l'or en solution phosphorique. — On a employé une solution de sulfate de fer ammoniacal correspondant à 0 gr. 110 de fer, et le volume a été porté à 125 cc. A la température de 52 degrés, avec un courant de 1,2 à 2 volts et de 0,03 à 0,06 ampère, l'or n'a pas été complètement précipité; en portant la dilution à 150 cc. et, pendant la dernière demi-heure, en augmentant le courant et le portant de 2 volts à 2,7 et 3,6 volts, le dépôt d'or a été complet et exempt de fer et de phosphore.

Séparation du zinc d'avec l'or en solution phosphorique. — Une liqueur contenant 0 gr. 115 de zinc, de 0 gr. 111 à 0 gr. 114 d'or, 30 cc. de solution de phosphate disodique ($D = 1,028$) et 6 cc. d'acide phosphorique ($D = 1,35$) et amenée à un volume total de 150 cc., a été soumise à un courant de 1,8 à 2,5 volts et de 0,03 à 0,04 ampère; l'or a été complètement précipité et ne contenait aucune trace de zinc.

Séparation du cobalt d'avec l'or en solution phosphorique. — De nombreuses expériences ont montré que cette séparation était plus complète en opérant dans des solutions étendues. Une solution contenant 0 gr. 120 de cobalt, 0 gr. 1219 d'or, 30 cc. de solution de phosphate de soude, 6 cc. d'acide phosphorique (volume total : 150 à 200 cc.) ayant été soumise à une température de 53 à 58 degrés, avec un courant de 1,1 à 2 volts et 0,03 à 0,08 ampère, et une durée de deux à quatre heures, tout l'or s'est déposé, sans cobalt.

Séparation du nickel d'avec l'or en solution phosphorique. — Une solution contenant 0 gr. 120 de nickel, 0 gr. 1236 d'or, 40 cc. de

solution de phosphate de soude et 6 cc. d'acide phosphorique (volume total : 150 cc.) a été soumise à une température de 35 à 60 degrés, avec un courant de 0,8 à 2,4 volts et 0,03 à 0,07 ampère, pendant deux à quatre heures. L'or s'est complètement déposé et ne contenait pas de nickel.

Séparation de l'or d'avec le cuivre en solution phosphorique. — L'électrolyte consistait en une liqueur contenant 0gr.120 de cuivre, 0gr.118 d'or, 40 cc. de phosphate disodique et 10 cc. d'acide phosphorique (volume total : 125 cc.). On a employé un courant de 1 volt et 0,02 ampère, à la température de 54 degrés ; au bout de trois heures, le dépôt d'or pesait 0gr.1112 et était exempt de cuivre.

DÉTERMINATION DE L'OR EN SOLUTION DANS LE SULFITE DE SOUDE. — Une solution de 150 cc., qui contenait 0gr.1276 d'or métallique, 15 cc. d'une solution de sulfite de soude ($D = 1,19$), a été chauffée à 61 degrés et électrolysée avec un courant variant de 0,01 à 0,2 ampère et de 2,4 à 3 volts. En deux heures, l'or était complètement déposé. H. C.

Dosage volumétrique de l'acide carbonique. — M. TH. MACARA (*The Analyst*, 1904, p. 152). — La méthode proposée par l'auteur repose sur la propriété que possède le carbonate de baryte de se comporter comme un alcali vis-à-vis du méthylorange. Le carbonate à analyser est placé dans un ballon muni d'un tube à entonnoir, par lequel on verse HCl ; l'acide carbonique mis en liberté se rend, par un tube de dégagement, dans un flacon contenant une solution saturée de baryte ; la baryte en excès est saturée par HCl, en prenant comme indicateur la phénolphtaléine ; on ajoute ensuite du méthylorange dans le flacon, et l'on ajoute HCl N/10 jusqu'à cessation de la réaction alcaline du carbonate de baryte sur l'indicateur.

Nouveau procédé pour la détermination des farines inférieures dans la farine de blé. — M. GUIDO VOLPINO (*Zeits. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 1089). — Lorsqu'on veut extraire par le procédé ordinaire, sous un courant d'eau, le gluten d'un mélange de farine de blé avec la farine de seigle, d'orge, de maïs ou de riz, on obtient un produit qui possède les propriétés du gluten de blé et dont la quantité est en relation avec la richesse du mélange en farine de blé. L'auteur a recherché ce que devient, dans ces conditions, la matière azotée des farines inférieures, et il a constaté qu'elle reste, pour la plus grande partie, à l'état insoluble, mélangée à l'amidon entraîné par l'eau. Cela tient à ce que ces farines ne contiennent pas ou qu'elles contiennent trop peu de gliadine. En dosant, après extraction du gluten, l'azote dans la

partie insoluble de l'extraction, on obtient une indication sur la présence des farines inférieures. On prépare un pâton avec 30 gr. de farine, et l'on extrait le gluten sous un filet d'eau; les liquides troubles sont filtrés sur une toile, afin de recueillir les petits fragments de gluten qui ont pu s'échapper des mains, puis la partie insoluble, qui est constituée par de l'amidon, et, éventuellement, par des matières azotées, est recueillie sur un filtre d'amiante, en aidant la filtration par le vide; on sèche à 100 degrés, et, sur 2 gr. du dépôt sec, on dose l'azote par le procédé Kjeldahl; le résultat est multiplié par 6. Un examen microscopique sert à établir la falsification au point de vue qualitatif. En opérant par ce procédé, on a trouvé, après extraction du gluten, les quantités suivantes de matière azotée insoluble :

Blé dur et tendre.	0,02 p. 100 de farine
Blé tendre du Piémont	0,04 —
Blé tendre de Parme.	0,04 —
Blé de 2 ^e qualité.	0,06 —
Farine de maïs	6,5 —
— d'orge.	6,0 —
— de riz.	6,0 —
— de seigle	8,0 —

En se basant sur ces chiffres, le procédé analytique indiqué permet de calculer la quantité de farine étrangère ajoutée à une farine de blé. Si l'examen microscopique n'a pas permis de fixer exactement la nature de la farine qui a servi à la falsification, on se base sur la proportion centésimale moyenne des farines en protéine insoluble.

Lorsque la farine de blé a subi une altération par suite d'une conservation dans des conditions défavorables, la quantité de protéine insoluble, après extraction du gluten, augmente avec le degré d'altération, mais, même lorsque celle-ci est très avancée, la proportion de protéine insoluble est encore assez minime (0,3 p. 100); dans les premiers stades de l'altération, c'est-à-dire au moment où elle peut encore passer inaperçue, la proportion de protéine insoluble n'est pas notablement plus élevée que celle de la farine saine.

E. S.

Recherche des acétates. — M. STANLEY R. BÉNÉDICT (*American chemical Journal*, 1904, p. 480). — Cette méthode est basée sur deux faits bien connus : 1^o parmi les acides faibles, l'acide acétique possède un sel d'argent soluble; 2^o l'acidité ou le degré d'ionisation de l'acide acétique est fortement modifié par la présence d'un acétate.

La solution, exempte de tous *cations*, excepté ceux du groupe du sodium, est rendue alcaline avec le carbonate de soude; un excès d'azotate d'argent dissous est ajouté à cette solution, et le précipité obtenu est séparé par le filtre, la solution restant par-

faitement neutre. L'excès d'argent est éliminé avec une solution normale de chlorure de sodium ; on filtre de nouveau, et la solution filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré.

D'un autre côté, dans un tube à essai, on verse 2 cc. d'une solution normale de nitrate de cobalt ; on acidule avec 2 ou 3 gouttes d'acide acétique, et l'on traite par l'hydrogène sulfuré.

Si l'on mélange les deux solutions préparées comme il est dit plus haut, on obtient un précipité lourd et noir, lorsque la solution à essayer contient *un acétate*. Ce procédé est applicable en présence des acides forts et de tous les acides faibles qui donnent un sel d'argent insoluble.

H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Bulletin du Laboratoire d'essais du Conservatoire national des arts et métiers. — Nous avons reçu les numéros 2, 3, 4 et 5 faisant partie du tome I de ce *Bulletin* (Ch. Bérenger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix : n° 2, 4 fr. ; n° 3, 1 fr. 50 ; n° 4, 12 fr. ; n° 5, 0 fr. 75. — Le n° 2 contient un extrait du rapport de mission de M. Leduc au Congrès de chimie appliquée de Berlin. M. Leduc y étudie les laboratoires d'essais, la fabrication du ciment par fours rotatifs, le filtre Beeth, les essais de ciments de fours rotatifs et un procédé simple permettant de différencier les chaux grasses des chaux hydrauliques.

Le n° 3 est une étude de l'action de l'eau de mer sur les mortiers, par M. Leduc.

Le n° 4 est une étude de M. Breuil sur les relations entre les effets des sollicitations lentes et ceux des sollicitations vives dans le cas des métaux ferreux. Cette étude est accompagnée de belles planches et de graphiques.

Le n° 5 est un rapport de MM. Pérot et Fabry sur la nécessité d'établir un nouveau système de longueur d'onde étalon.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1905. — 1 vol. de 800 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 4 fr. 50 — Ce petit volume compact contient, comme toujours, des renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Parmi les notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. P. Hatt, intitulée : *Explication élémentaire des marées*.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse, 1^{re} série, n° 10 octobre 1904. — Ce *Bulletin* clôt la 1^{re} série. Comme les précédents, il est divisé en trois parties ; dans la première, consacrée aux travaux scientifiques, on trouve les intéressantes recherches de MM. Charabot et

Hébert sur la végétation des plantes à parfums ; la seconde partie est une revue industrielle, et la troisième une revue des travaux récents sur les parfums et huiles essentielles.

Unification des méthodes d'analyse de l'huile d'olive. — L'Institut technique de Saint-Petersbourg a institué une Commission pour l'unification des méthodes d'analyse de l'huile d'olive, Commission qui s'est inspirée d'un rapport de M. Milliau, directeur du laboratoire d'essais techniques du ministère de l'agriculture à Marseille. Ce sont les conclusions de cette Commission qui sont exposées dans cette brochure.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinction honorifique. — Nous adressons nos félicitations à M. Langlois, chimiste à Alger, membre du Syndicat des chimistes, qui a été nommé *Officier d'Académie* par arrêté du Ministre de l'Instruction publique du 20 octobre 1904.

Prix de 500 francs pour le cidre. — Dans la dernière séance de la Société nationale d'encouragement à l'agriculture, M. de Lagorsse a fait adopter l'institution d'un prix de 500 francs, pour être attribué à l'auteur de la meilleure *Instruction pratique pour la fabrication du cidre en vue de sa conservation pendant plusieurs années*. MM. les savants et praticiens désireux de prendre part au concours devront adresser leur mémoire à M. le Président de la Société nationale d'encouragement à l'agriculture, 5, avenue de l'Opéra, avant le 31 janvier 1905.

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^e).

ON DEMANDE un **colorimètre** d'occasion. — Adresser offres au Dr Hubert, 3, avenue Saint-Saëns, à Béziers (Hérault).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Étude sur les méthodes de dosage du vanadium,

PAR M. BÉARD,

Docteur ès sciences

Chimiste-adjoint au Laboratoire de chimie du service sanitaire
du canton de Vaud (Suisse).

La méthode de Berzélius, par précipitation du métavanadate d'ammonium, donne des résultats inférieurs; les écarts constatés sont considérables et on ne peut l'utiliser qu'en la modifiant.

Nous sommes arrivé à des résultats satisfaisants en procédant de la manière suivante : la solution du vanadate, concentrée à un très faible volume, en ayant soin de maintenir la solution toujours ammoniacale, a été additionnée d'un fort excès de sel ammoniac, puis d'un tiers de son volume d'alcool et laissée au repos pendant 36 heures ; après ce temps, nous avons lavé à plusieurs reprises par décantation avec une solution de sel ammoniac à 15 p. 100 ; nous avons filtré, lavé à l'alcool, séché et calciné en présence d'une goutte d'acide azotique. Les erreurs ont varié entre — 0,34 et — 0,14 p. 100.

La méthode de Rose au nitrate mercureux nous a donné généralement des résultats très satisfaisants ; ces résultats obtenus sont légèrement trop élevés, ce qui provient des traces de mercure emprisonnées dans l'acide vanadique ; c'est pourquoi nous avons redissous ce dernier dans l'ammoniaque après volatilisation du mercure, en prenant soin toutefois de ne pas fondre l'anhydride vanadique, qui est très difficilement soluble après fusion ; cette solution ammoniacale, après filtration et évaporation dans une capsule de platine tarée, nous a laissé, après une légère calcination à l'air, de l'acide vanadique parfaitement pur. Dans nos différents essais, les erreurs les plus fortes ont été, par cette méthode, de + 0,92 p. 100, sans redissolution dans l'ammoniaque, et de — 0,14 p. 100 après redissolution.

Il nous a semblé utile d'employer le nitrate mercureux pour la précipitation du vanadium dans les solutions hypovanadiques, à cause de l'excellence des résultats obtenus avec ce réactif, et le vanadium se trouvant très souvent à cet état après élimination des métaux étrangers. Pour cela, nous avons transformé le

FÉVRIER 1095.

composé hypovanadique en hypovanadate d'ammonium par adjonction d'ammoniaque, jusqu'à redissolution du précipité primitivement formé. Nous avons ensuite introduit le nitrate mercureux jusqu'à complète précipitation ; nous avons filtré, lavé avec de l'eau ammoniacale et opéré comme pour la méthode de Rose. Les erreurs les plus élevées que nous avons obtenues par ce procédé étaient de + et — 0,13 p. 100.

Avec la méthode indiquée par Norblad, le vanadium est précipité après réduction par le sulfure d'ammonium. Cette méthode n'est pas recommandable, attendu que la précipitation est incomplète ; les erreurs ont varié, dans nos essais, de — 3,03 p. 100 à — 4,72 p. 100.

Les méthodes de Roscoë et de Wöhler, modifiées en certains points de détail, sont susceptibles de donner des résultats très satisfaisants. Elles ne diffèrent l'une de l'autre que par l'emploi du chlorure de baryum à la place du sous-acétate de plomb. Par ces deux méthodes, il se produit des pertes d'acide vanadique, si l'on ne prend pas la précaution de dissoudre auparavant le vanadate de plomb ou de baryum dans l'acide azotique dilué. De plus, il est nécessaire d'insolubiliser le sulfate de plomb par adjonction à la solution d'un tiers de son volume d'alcool ; c'est pourquoi, à notre avis, la méthode de Wöhler au chlorure de baryum est préférable. Avec l'une ou l'autre méthode, nous avons repris, après évaporation, le résidu d'acide vanadique par le carbonate d'ammoniaque, et nous avons évaporé, dans une capsule de platine tarée, la solution vanadique filtrée. Par ces deux méthodes, et avec les modifications indiquées, les erreurs n'ont pas dépassé 0,39 p. 100 pour une quantité de 0 gr. 0759 d'acide vanadique, soit une erreur de 0 gr. 0004.

Nous avons, en outre, appliqué à l'analyse une nouvelle méthode d'extraction du vanadium qui nous a été indiquée par une communication privée de MM. Terrisse et de Loréol, de Genève. Ces chimistes emploient le nitroso- β -naphtol en solution acétique concentrée pour l'extraction du vanadium d'argiles vanadifères, et, comme ils se déclaraient satisfaits de ce procédé, nous avons soumis cette méthode à une étude détaillée. Nous avons opéré : 1° sur la solution vanadique ; 2° sur la solution hypovanadique. Voici, dans le premier cas, la marche que nous avons suivie :

A la solution très concentrée du vanadate alcalin, nous avons ajouté un fort volume d'acide acétique, puis la solution de nitroso β -naphtol jusqu'à complète précipitation. La laque ayant été recueillie sur un filtre, nous l'avons fait digérer dans l'acide

acétique dilué ; nous l'avons filtrée, lavée à l'eau additionnée de son volume d'acide acétique, séchée et finalement calcinée avec précaution. L'acide vanadique impur qui était resté comme résidu ayant été repris par le carbonate d'ammonium et filtré, nous avons évaporé sa solution dans une capsule tarée. Le tableau suivant indique les résultats obtenus par cette méthode :

V ² O ⁵ employé	V ² O ⁵ trouvé	Erreur	V ² O ⁵ trouvé pour 100	Erreur pour 100
0 gr. 0759	0 gr. 0751	— 0 gr. 0008	99.02	— 0.98
»	0 gr. 0754	— 0 gr. 0005	99.35	— 0.65
»	0 gr. 0756	— 0 gr. 0003	99.61	— 0.39
»	0 gr. 0748	— 0 gr. 0011	99.57	— 1.43

Les résultats, sans être d'une exactitude rigoureuse, peuvent néanmoins être regardés comme satisfaisants, surtout si l'on prend en considération la faible quantité de V²O⁵ employée.

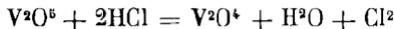
Dans le deuxième cas, nous avons procédé d'une manière identique, après avoir au préalable réduit par l'acide sulfureux. Voici quelques résultats, également satisfaisants :

V ² O ⁵ employé	V ² O ⁵ trouvé	Erreur	V ² O ⁵ trouvé pour 100	Erreur pour 100
0 gr. 0759	0 gr. 0756	— 0 gr. 0003	99.71	— 0.29
»	0 gr. 0758	— 0 gr. 0001	99.87	— 0.13
»	0 gr. 0752	— 0 gr. 0007	99.08	— 0.92
»	0 gr. 0754	— 0 gr. 0005	99.35	— 0.65

Nous pouvons subdiviser les méthodes volumétriques en méthodes oxydimétriques et iodométriques. Dans les premières, celle par réduction à l'aide de l'acide sulfureux et titration au permanganate de potasse nous a donné des résultats d'une très grande précision.

La méthode des sels ferreux, indiquée par Lindemann, donne des résultats également satisfaisants.

La titration du vanadium par les méthodes iodométriques peut s'effectuer au moyen des acides halogénés. Bunsen, en 1857, préconisait l'emploi d'HCl qui, par la suite, fut rejeté comme donnant des résultats inférieurs et variables suivant la concentration de la solution vanadique et de l'acide chlorhydrique. Bunsen indiquait la réaction suivante :



Le chlore est reçu dans une solution d'iode de potassium, et l'iode déplacé est titré à l'aide de l'hyposulfite de soude. Nous avons soumis cette méthode à quelques essais, et, comme nous avons constaté qu'elle peut, dans certaines conditions, donner

dés résultats exacts, nous en avons fait une étude complète. Avant et pendant l'opération, nous avons chaque fois fait circuler un courant d'acide carbonique, afin d'expulser l'air des appareils et de régulariser l'opération. Voici une série de résultats obtenus, en opérant chaque fois sur 25 cc. de solution contenant 0 gr. 099189 de V^2O^5 :

HCl	Durée de l'opération	Volume du liquide restant	V^2O^5 trouvé	Erreur	Erreur pour 100
30 cc.	10 minutes	40 cc.	0 gr. 08454	— 0 gr. 04464	— 15
»	12 —	35 —	0 gr. 08554	— 0 gr. 04364	— 13
»	15 —	30 —	0 gr. 08600	— 0 gr. 04348	— 13
»	20 —	27 —	0 gr. 08874	— 0 gr. 04044	— 10
»	25 —	20 —	0 gr. 09246	— 0 gr. 00672	— 7
»	30 —	17 —	0 gr. 09356	— 0 gr. 00502	— 5
»	35 —	12 —	0 gr. 09484	— 0 gr. 00434	— 4
»	40 —	10 —	0 gr. 09648	— 0 gr. 00270	— 3
»	45 —	7 —	0 gr. 09794	— 0 gr. 00124	— 1
»	50 —	5 —	0 gr. 09904	— 0 gr. 00014	— 0.1

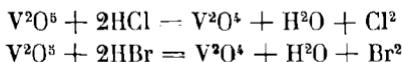
Dans le tableau suivant, sont mentionnés les essais faits en faisant varier uniquement la concentration de l'acide, la distillation étant poussée à son extrême limite.

Concentration d'HCl		Volume du liquide restant	V^2O^5 trouvé	Erreur	Erreur pour 100
HCl concentré	Eau				
50 cc.	0 cc.	7 cc.	0 gr. 097766	— 0 gr. 001423	— 1.4
45 —	5 —	5 —	0 gr. 098587	— 0 gr. 000602	— 0.6
40 —	10 —	6 —	0 gr. 098313	— 0 gr. 000876	— 0.8
35 —	15 —	5 —	0 gr. 098860	— 0 gr. 000329	— 0.3
30 —	20 —	7 —	0 gr. 097948	— 0 gr. 001241	— 1.2

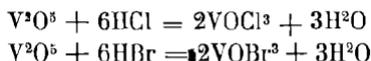
L'examen du premier tableau montre que l'erreur devient d'autant plus faible qu'on se rapproche d'une durée d'opération de 50 minutes et d'un volume restant de 5 cc ; d'après le deuxième tableau, le dégagement du chlore est indépendant de la concentration de l'acide.

En 1890, Holverscheidt a proposé de remplacer HCl par l'acide bromhydrique. Il résulte des nombreux essais auxquels nous avons soumis cette méthode qu'elle est susceptible d'une grande exactitude ; l'opération, c'est-à-dire le dégagement complet du brome, est terminée en 10 ou 15 minutes. L'emploi de l'acide bromhydrique est donc préférable.

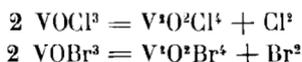
Les divers auteurs qui se sont occupés de ces méthodes iodométriques ont indiqué les réactions suivantes :



Nous pensons que ces équations ne sont que schématiques et ne représentent que le sens général de la réaction ; les équations suivantes seraient plus conformes aux phénomènes observés :



Le trichlorure et le tribromure de vanadyle, qui sont instables à chaud, se décomposeraient pour donner :



Le trichlorure de vanadyle a, du reste, été préparé par Guyard en faisant agir HCl sur V^2O^5 ; il mentionnait également que ce produit se décompose par une longue ébullition avec dégagement de chlore.

D'autre part, on observe que l'addition d'HCl ou d'HBr donne, d'abord, à la solution vanadique une coloration rouge-brun, qui est celle du trichlorure ou du tribromure de vanadyle en solution. Après le dégagement du chlore ou du brome, cette teinte fait place à une coloration verte, qui est caractéristique des solutions de dichlorure ou de dibromure de vanadyle.

On se représente aisément, dès lors, pourquoi l'emploi de l'acide bromhydrique est préférable à celui de l'acide chlorhydrique ; en effet, le trichlorure de vanadyle ne se décompose en dichlorure qu'après une longue ébullition, tandis que le tribromure, très instable, est entièrement décomposé au bout de quelques minutes ; ainsi s'expliquent les écarts donnés par HCl, si la durée de la distillation n'est pas suffisante.

Conclusions. — En comparant les résultats obtenus avec les diverses méthodes de dosage du vanadium, nous tirons les conclusions suivantes :

La méthode de Rose, la méthode de Roscoë et de Wöhler modifiée, notre méthode pour les solutions hypovanadiques, les méthodes oxydimétriques et enfin la méthode iodométrique d'Holverschmidt sont les méthodes les plus exactes et les plus pratiques pour le dosage du vanadium.

Viennent ensuite la méthode de Berzélius modifiée et notre méthode au nitroso β -naphtol.

Les autres méthodes, sans être précisément mauvaises, donnent des résultats médiocres et généralement inférieurs.

Analyse de l'étain industriel et de ses allages. — Impuretés : arsenic, plomb, bismuth, fer, antimoine, cuivre et soufre,

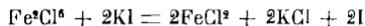
Par MM. HOLLARD et BERTIAUX.

Dosage de l'arsenic. — 5 gr. d'étain sont traités, dans l'appareil à distiller l'arsenic, par 50 gr. de sulfate ferrique dissous dans 150 cc. d'HCl, et le chlorure arsénieux est dosé volumétriquement (voir *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 241).

Dosage du plomb, du bismuth et du fer. — 5 gr. d'étain sont dissous dans HCl additionné d'aussi peu que possible d'AzO³H. On ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous. La solution est filtrée ; elle laisse sur le filtre les sulfures de plomb, de fer, de bismuth, ainsi que le sulfure de cuivre qui n'a été dissous qu'en partie par le sulphydrate d'ammoniaque. Ce précipité est lavé avec de l'eau, puis avec une solution d'hydrogène sulfuré ; on le redissout ensuite dans HCl bromé et chaud. Cette dissolution est complétée par un lavage à l'eau chaude. On chasse l'excès de brome par la chaleur, et l'on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, qui précipite le plomb, le bismuth et le cuivre avec la petite quantité d'étain qui les accompagne encore. Ce précipité est filtré, puis lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré.

Le fer, qui est resté en solution, est précipité à l'état d'hydrate par l'ammoniaque, après élimination de l'hydrogène sulfuré par la chaleur et ébullition du liquide avec AzO³H. Cet hydrate de fer, une fois purifié de toute trace de AzO³H par redissolution dans HCl et reprécipitation par l'ammoniaque, est dosé volumétriquement (méthode iodométrique : Hollard, *Comptes rendus du IV^e Congrès de chimie appliquée*, t. 3, p. 215) (1).

(1) Nous rappellerons cette méthode : l'hydrate de fer est dissous dans le moins possible d'HCl. Cette solution de chlorure ferrique est additionnée de bicarbonate de soude, qui neutralise la plus grande partie de l'acide et remplit le flacon de gaz carbonique. Ce flacon est bouché à l'émeri et jauge 250 cc. environ. La solution acide (qui doit être jaune sans nuance de rouge) est étendue à 425 cc. environ, puis additionnée de 5 cc. de sulfure de carbone et d'un excès d'iodeure de potassium (en solution très concentrée). On bouche immédiatement le flacon ; on agite et on laisse 1/2 heure. Les ions ferriques deviennent ions ferreux, et il y a production d'iode libre



On titre l'iode libre à l'hyposulfite. La réaction serait incomplète et susceptible d'être inversée sans la présence du sulfure de carbone, qui éloigne constamment un des produits (l'iode). La quantité de sulfure de carbone indiquée 5 cc. est nécessaire pour rendre la réaction absolument complète. Cette méthode n'est autre que celle de Mohr, avec cette différence que toute réaction inverse est évitée. Mohr opérerait à chaud, sous pression et avec de l'amidon.

Le précipité des sulfures est dissous dans HCl bromé et chaud (dissolution complétée par un lavage à l'eau chaude). Le bromé est chassé par la chaleur. Le liquide est alors additionné d'un excès d'ammoniaque et d'un peu de cyanure de potassium (destiné à maintenir le cuivre en solution) ; puis il est traversé par un courant de gaz hydrogène sulfuré, qui ne précipite plus que le plomb et le bismuth. Cette formation de sulfhydrate d'ammoniaque naissant est ce que nous avons trouvé de plus efficace pour avoir le plomb et le bismuth exempts d'étain. Les sulfures de plomb et le bismuth sont filtrés, lavés avec le sulfhydrate d'ammoniaque étendu, puis avec de l'eau, pour chasser la majeure partie de ce sulfhydrate, puis avec une solution d'hydrogène sulfuré. Ces sulfures sont convertis en sulfates par dissolution dans AzO^3H bromé et évaporation avec SO^2H^2 . Le sulfate de plomb est filtré et dosé électrolytiquement (1). Dans la solution sulfurique, le bismuth est dosé électrolytiquement (*Comptes rendus*, 1904, t. 439, p. 366).

Dosage de l'antimoine. — On attaque 1 gr. d'étain par l'eau régale; on chasse AzO^3H par des évaporations répétées avec HCl.

Le résidu provenant de la dernière évaporation à siccité est alcalinisé par quelques gouttes de soude. On reprend par un mélange de 200 cc. de sulfhydrate de sodium concentré (2) et 40 cc. de cyanure de potassium à 20 0/0 et l'on électrolyse (I = 0,1 ampère). L'antimoine se dépose seul.

Dosage du cuivre et du soufre. — 5 gr. d'étain sont attaqués par AzO^3H ; on évapore à siccité au bain-marie; on reprend par l'eau aiguisée d' AzO^3H ; on décante; on lave avec de l'eau aiguisée d' AzO^3H et l'on filtre. Le cuivre, qui est contenu dans les eaux filtrées, est séparé et dosé par électrolyse. Le soufre qui se trouve dans les eaux-mères est précipité par le chlorure de baryum, après élimination d' AzO^3H par évaporation au bain-marie, reprise du résidu sec par l'eau, filtration et addition au liquide filtré de quelques gouttes de HCl.

VARIÉTÉS D'ÉTAÏN	Cu	As	Sb	Ni + Co	Fe	Zn	Pb	Bi
Étain allemand	0,480	0,079	0,545	»	»	»	0,000	0,060
Étain suisse.	»	0,022	1,174	»	»	»	0,498	0,580
Étain	0,000	0,034	0,110	0,028	0,040	»	0,076	»
Étain chinois.	0,040	0,118	0,044	»	0,037	»	0,833	»
Étain Détroit (pres- qu'île de Malacca). . .	0,030	0,033	0,000	0,014	0,008	0,000	0,081	»

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 164 et 1904, p. 125.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 281.

Alliages de plomb et étain (soudures, etc.). — 1 gr. de l'alliage, réduit en copeaux très fin ou laminé en feuille très minces, est attaqué en présence de 10 gr. de cuivre par 52 cc. d'AzO³H dans un verre de 350 cc. L'attaque se fait en présence d'une quantité d'eau d'autant plus faible que l'alliage contient plus d'étain (l'attaque de l'étain pur se fait avec l'acide nitrique sans eau). Après l'attaque, on étend à 300 cc., puis on chauffe pendant quelque temps au bain-marie, afin de rassembler le précipité d'oxyde d'étain au fond du verre. On laisse refroidir, puis on électrolyse le plomb à l'état de peroxyde (1). La spirale doit plonger jusqu'au fond du verre. L'oxyde d'étain ne retient pas de plomb dans ces conditions (2).

	Quantités pesées	Peroxyde déposé	Plomb correspondant	Plomb entraîné par l'oxyde d'étain(3)
{ Pb.	0,242	0,2357	$\times 0,853 = 0,2010$	0,0000
{ Sn.	1			
{ Pb.	0,4043	0,4186	$\times 0,853 = 0,4042$	0,0004
{ Sn.	1			
{ Pb.	0,4043	0,4181	$\times 0,853 = 0,4007$	0,0040
{ Sn.	1			
{ Pb.	0,0509	0,0587	$\times 0,853 = 0,0501$	0,0001
{ Sn.	1			

Sur le dosage du plomb et de l'antimoine à l'état de sulfure,

PAR M J-A. MULLER.

Les dosages de plomb et d'antimoine à l'état de sulfure sont des opérations d'un usage courant dans les laboratoires. Ces dosages ne sont cependant pas, en général, très précis. En ce qui concerne le sulfure de plomb, on sait que ce corps, chauffé à l'air, augmente lentement de poids, même aux températures voisines de 100 degrés; d'autre part, le dosage par la méthode de H. Rose, dans un courant d'hydrogène pur et sec, est assez délicat; en chauffant un peu trop fort, il y a perte de poids, 1^o par vola-

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1904, p. 425.

(2) A la vérité, il peut en retenir au grand maximum 1 milligr., comme on le verra sur les essais qui suivent.

(3) Pour doser ce reste de plomb, on a opéré de la façon suivante : après avoir retiré l'anode recouverte de peroxyde de plomb, on a agité énergiquement le dépôt d'oxyde d'étain au sein du liquide, puis on a laissé reposer à chaud, et l'on a remis les électrodes dans le liquide clair.

tilisation d'un peu de sulfure, 2° par suite d'une perte de soufre. Enfin, le sulfure d'antimoine séché à 100 degrés peut encore renfermer jusqu'à 2 p. 100 d'eau ; il peut également contenir du soufre libre. On détermine alors ordinairement la quantité de sulfure d'antimoine que contient le précipité en en chauffant une partie aliquote dans un courant de CO_2 , jusqu'à ce que la transformation en sulfure noir soit totale ; s'il contient du soufre libre, il faut chauffer un peu plus fort, afin de le volatiliser, mais il est préférable de transformer la totalité du sulfure en tétroxyde et de doser l'antimoine sous cette forme.

Au lieu de suivre, pour effectuer les dosages du plomb et de l'antimoine, les méthodes précédentes, je propose de doser ces éléments à l'état de sulfure, en opérant de la façon suivante : les précipités obtenus en traitant les solutions correspondantes par l'hydrogène sulfuré, en liqueur acide et chaude, sont jetés sur des filtres tarés, puis on les lave, 1° avec l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, 2° avec l'alcool à 95°, 3° avec un mélange formé de volumes égaux d'alcool à 95°, d'éther et de sulfure de carbone, 4° avec l'éther absolu ; les doubles filtres sont ensuite séchés dans le vide, sur SO^2H^2 , et pesés.

Afin de vérifier cette méthode de dosage du plomb ou de l'antimoine, j'ai fait les deux séries d'expériences qui suivent.

Contrôle du dosage du plomb à l'état de sulfure. — J'ai préparé une solution de nitrate de plomb qui m'a donné, pour un volume de 40 cc. 03, à 19 degrés 5, 2 gr. 6265 de sulfate de plomb obtenu en précipitant la solution par un léger excès de SO^2H^2 étendu, puis ajoutant peu à peu, et en agitant, assez d'alcool pour obtenir un liquide à 70° d'alcool, en volume ; j'ai ensuite prélevé respectivement 40 cc. 03, 30 cc. 11, 20 cc. 05, 10 cc. 06, 5 cc. 00 de cette solution de nitrate, et, après avoir étendu ces différents volumes de 400, 300, 300, 200 et 150 cc. d'eau contenant environ 1 p. 100 d' AzO^3H ($D = 1,3$), je les ai saturés d'hydrogène sulfuré après chauffage vers 35 degrés ; j'ai jeté les précipités formés sur des filtres tarés, puis je les ai lavés et séchés comme il a été dit plus haut.

Afin d'éviter toute cause d'erreur pouvant provenir des filtres, ceux-ci ont été préalablement lavés avec le mélange d'alcool, d'éther et de sulfure de carbone, puis avec l'éther pur ; après dessiccation sur SO^2H^2 , puis à l'étuve, j'ai égalisé, très sensiblement, à la balance, les poids de chaque couple, l'un des filtres du couple étant placé sur l'un des plateaux de la balance (syst. Curie), et l'autre, sur l'autre plateau ; après avoir abandonné les deux filtres pendant 1 heure environ sous la cage fermée de la balance,

afin de permettre au papier de se mettre en équilibre hygrométrique avec l'atmosphère de celle-ci, j'ai déterminé très exactement, sans ouvrir la cage, la petite différence de poids des deux filtres.

Après avoir pesé les sulfures secs, je les ai transformés, par oxydation nitrique, en sulfates, dont j'ai pris les poids après chaque transformation. Ces poids étaient respectivement les suivants : 2 gr. 6266, 1 gr. 9733, 1 gr. 3187, 0 gr. 6602, 0 gr. 3258. En traitant ces sulfates par SO^4H^2 et recalcinant au rouge sombre, j'ai trouvé les mêmes poids à 0 milligr. 2 près.

En résumé, j'ai obtenu les résultats suivants :

Poids des PbS lavés et séchés dans le vide pendant 48 heures. (a)	Poids des PbS calculés d'après le dosage du plomb dans les 40cc.03 et les volumes des différents traitements. (b)	Poids des PbS calculés d'après ceux des PbSO^4 résultant de l'oxydation nitrique des sulfures. (c)
2 gr. 0738	2 gr. 0717	2 gr. 0717
1 gr. 5605	1 gr. 5583	1 gr. 5565
1 gr. 0382	1 gr. 0375	1 gr. 0402
0 gr. 5492	0 gr. 5208	0 gr. 5208
0 gr. 2573	0 gr. 2588	0 gr. 2570

En adoptant, pour les poids de PbS que j'aurais dû trouver, la moyenne des nombres inscrits dans les colonnes (b) et (c), on trouve que la pesée directe du sulfure séché dans le vide a fourni respectivement 100,1, 100,2, 99,9, 99,7 et 99,8, au lieu de 100.

Contrôle du dosage de l'antimoine à l'état de sulfure. — J'ai, d'abord, préparé du sulfure d'antimoine pur, en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution chlorhydro-tartrique d'oxychlorure d'antimoine pur. Après avoir lavé le précipité comme il a été dit plus haut, je l'ai séché dans le vide, sur SO^4H^2 , puis je l'ai divisé en quatre parts inégales, qui ont été mises dans des nacelles en porcelaine pour les chauffer dans un courant de CO^2 pur et sec. Les sulfures noirs des nacelles ont été dissous à chaud, dans HCl, fumant, et j'ai eu soin de m'assurer qu'il ne se produisait pas de perte d'antimoine pendant cette opération. Les solutions chlorhydriques ont été ensuite additionnées d'acide tartrique et d'environ 450 cc. d'eau, puis elles ont été saturées d'hydrogène sulfuré, après avoir été légèrement chauffées. Les précipités ont été lavés à la façon habituelle, en employant la trompe pour les plus volumineux. Ni les solutions filtrées chlorhydriques, ni les solutions sulfocarboniques ne contenaient d'antimoine. De même que pour le dosage du plomb, chaque

filtre contenant le précipité a été retiré, après lavage, de son entonnoir, déposé dans une capsule plate et mis sous cloche dont j'ai renouvelé l'acide (environ 2 k.) après un jour de dessiccation, puis j'ai laissé celle-ci s'achever dans le vide sec pendant 2 jours.

Voici les résultats obtenus :

Poids des Sb^2S_3 dissous dans HCl.	Poids des Sb^2S_3 lavés et séchés dans le vide.
0 gr. 8975	0 gr. 9025
0 gr. 5841	0 gr. 5873
0 gr. 2844	0 gr. 2849
0 gr. 0942	0 gr. 0940

J'ai trouvé respectivement 100,6, 100,3, 100,2 et 98,8, au lieu de 100.

Analyses des bioxydes de manganèse,

Par M. H. CORMIMBEUF.

L'emploi du bioxyde de manganèse pour la verrerie exige de celui-ci une teneur fort restreinte en sesquioxyde de fer. Le dosage de cette impureté, facile lorsqu'elle est importante, devient assez difficile lorsqu'il n'en existe que des traces dans les bioxydes de manganèse, et les méthodes classiques de séparation, tout en étant fort longues, ne donnent pas toujours une sécurité absolue.

La méthode suivante me donne d'excellents résultats : 2 gr. du bioxyde de manganèse à essayer sont calcinés au rouge dans un petit creuset de platine ; cette calcination a pour but de transformer le bioxyde en oxyde salin, dont la solubilité dans HCl est beaucoup plus rapide ; la calcination terminée, le contenu du creuset est introduit dans une fiole d'Erlenmeyer et additionné de 25 à 30 cc. d'HCl concentré ; après quelques minutes d'ébullition, la solution est complète ; on continue l'ébullition jusqu'à ce que la coloration noirâtre du début ait fait place à une coloration jaunâtre ; lorsque cette coloration est obtenue, on étend d'eau, et l'on filtre, afin de séparer l'insoluble siliceux qui existe souvent dans les bioxydes de manganèse ; on lave le filtre le plus complètement possible.

Le filtratum est en grande partie neutralisé avec la soude ou la potasse caustique ; il doit rester franchement acide et ne présenter aucun signe de précipitation. On continue la neutralisation par de l'oxyde de zinc dit *indifférent au permanganate*, et, lorsque cette neutralisation est obtenue, on ajoute un excès de

5 gr. environ d'oxyde de zinc, qui précipite Fe^2O^3 , sans toucher au manganèse. La précipitation est complète lorsque la liqueur qui surnage le précipité d'oxyde de zinc plus ou moins coloré en jaune est devenue parfaitement incolore ; on filtre et on lave l'oxyde de zinc ; on perce le filtre, et son contenu est recueilli dans une fiole conique ; les quelques parcelles d'oxyde de zinc qui n'auraient pu être entraînées sont dissoutes par SO^2H^2 étendu, qui, lui aussi, est recueilli dans la fiole conique et qui sert à obtenir la dissolution complète du mélange des deux oxydes qu'elle contient. La dissolution étant complète, on ajoute encore un petit excès de SO^2H^2 , puis du zinc chimiquement pur distillé et exempt de fer, qui produit la réduction du Fe^2O^3 en FeO . Au bout d'une demi-heure, cette réduction est terminée, surtout s'il reste encore un petit excès de zinc ; pour séparer celui-ci de la liqueur, on filtre sur un entonnoir muni d'un petit tampon de coton de verre ; cette filtration est pour ainsi dire instantanée ; la liqueur, ainsi débarrassée du zinc en excès, est titrée avec une solution très étendue de permanganate de potasse qu'on étalonne de façon que chaque centimètre cube soit équivalent à 1 milligr. de Fe^2O^3 ; lorsque la teinte rose est obtenue, on lit le nombre de cc. employés de la solution titrée ; soit n ce nombre ; le pourcentage de Fe^2O^3 est donné par la formule $\frac{n \times 0,001}{20}$, si la solution de permanganate de potasse est étalonnée comme il vient d'être dit.

Recherche des huiles étrangères dans l'huile de noix,

Par M. J. BELLIER.

L'huile de noix, peu connue dans certaines régions comme huile comestible, fait, à Lyon et dans le Dauphiné, l'objet d'un commerce d'une certaine importance, beaucoup de consommateurs la préférant à l'huile d'olive, en raison de sa saveur spéciale plus prononcée.

Elle est extraite à froid ou à chaud par la pression des amandes de noix provenant soit du Dauphiné, soit du Levant. Le rendement est considérable et atteint jusqu'à 60 p. 100 pour les amandes de bonne qualité.

L'huile pressée à froid est plus fine et beaucoup plus estimée, comme huile comestible, que celle pressée à chaud.

Plus que toute autre, cette huile est l'objet de falsifications fréquentes, à tel point qu'il est difficile de trouver, dans le com-

merce de détail, des huiles de noix exemptes de tout mélange.

Les huiles le plus souvent employées pour l'adultération sont celles de sésame, de coton, d'œillette et de lin à bouche ou noiseline.

Les deux premières sont faciles à caractériser, même en faible proportion, par leurs réactions colorées. L'huile de sésame par l'acide chlorhydrique sucré (coloration rouge), par la solution benzénique de résorcine et l'acide nitrique de densité 1,40, bien exempt de vapeurs nitreuses (coloration verte de l'acide après agitation), ou mieux encore par agitation avec de l'acide sulfurique étendu du tiers de son volume d'eau et contenant quelques centièmes de formol du commerce (peu à peu coloration noire plus ou moins foncée). L'huile de coton est décelée par la réaction d'Halphen et par celle de Becchi-Milliau.

La caractérisation des autres huiles, dont les constantes sont très différentes de celles de l'huile de noix, n'offre pas de plus grandes difficultés, pourvu qu'elles soient en quantité suffisante dans les mélanges.

Pour l'huile d'œillette et l'huile de lin, il n'en est pas de même. Ces huiles ne possèdent aucune réaction colorée caractéristique, et leurs constantes sont très voisines de celles de l'huile de noix ; aussi ce sont surtout celles-ci, et de préférence la première, qui sont employées par les falsificateurs, parfois en quantité si considérable que certaines huiles, vendues sous le nom d'huile de noix, sont obtenues en versant simplement sur des tourteaux de noix de l'huile d'œillette fortement chauffée.

L'huile de noix étant toujours d'un prix élevé, quelquefois plus élevé que celui de l'huile d'olive, et les huiles adultérantes étant d'un prix beaucoup inférieur, on comprend aisément quel intérêt il y a pour les consommateurs et pour les commerçants honnêtes à ce qu'on possède une réaction permettant de découvrir sûrement la fraude.

Ce caractère ne peut être cherché dans les réactions colorées que ne possèdent ni l'huile d'œillette, ni l'huile de lin. On ne peut pas davantage le trouver avec une sensibilité suffisante dans les constantes usuelles, qui sont trop voisines de celles de l'huile de noix, ainsi que le démontrent les chiffres ci-dessous :

	HUILE DE NOIX			Huile d'œillette du Levant	Huile de lin à bouche
	Amandes du Levant pressées à froid	50 p. 100 amandes du Levant 50 p. 100 amandes de l'Isère	100 amandes du Levant pressées à froid		
		pressées à froid	pressées à chaud		
Densité.....	0,9256	0,9253	0,9255	0,924-0,9235	0,930
Indice d'iode.	145,3	145,8	145,9	138-139,9	159,8
Echauffement sulfurique .	101°	100°	101°	100°-99°	130°

L'indice d'iode a été déterminé par la méthode que j'ai publiée dans ce Recueil (1). L'échauffement Maumené a été obtenu en employant, pour les huiles de noix et d'œillette, parties égales d'huile et d'un mélange d'huile d'olive et d'huile minérale donnant un échauffement de 31 degrés; pour l'huile de lin, on a employé 1/3 d'huile et 2/3 du mélange.

L'huile minérale seule ne convient pas pour la dilution, son degré thermique étant beaucoup plus bas, lorsqu'on opère sur l'huile pure, que lorsqu'elle est mélangée à d'autres huiles à degré thermique élevé.

L'addition d'une quantité importante d'huile de lin peut encore se reconnaître facilement par les constantes ci-dessus, mais un mélange à parties égales d'huile de noix et d'huile d'œillette peut à peine être distingué d'une huile de noix pure. Les méthodes analytiques actuellement connues manquent donc de sensibilité pour la recherche de l'huile d'œillette.

J'ai cherché à combler cette lacune, et j'y suis parvenu, dans une certaine mesure, en m'appuyant sur un autre caractère que présente l'huile de noix et qui, utilisé dans certaines conditions, permet de retrouver des quantités relativement faibles d'huile d'œillette.

L'huile de noix est, de toutes les huiles grasses, celle qui se solidifie à la température la plus basse (— 27 degrés 5), et, par conséquent, celle qui doit contenir la plus faible quantité de glycérides solides. L'huile d'œillette se solidifie à — 18 degrés. On pourrait sans doute aisément reconnaître la fraude en déterminant le point de congélation, mais celui-ci est situé à une température qui n'est pas toujours aisément réalisable et facile à maintenir pendant toute la durée de l'expérience. Ce moyen serait donc peu pratique.

Afin de tourner la difficulté, j'ai fait cette recherche en opérant à une température moyenne de 17 à 19 degrés et en

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 128.

mettant à profit un phénomène que j'ai observé autrefois dans mes recherches sur les falsifications de l'huile d'olive par l'huile d'arachide et qui consiste dans la faible solubilité des acides gras solides dans l'alcool à 70° environ contenant une certaine quantité d'acétate de potassium.

L'huile d'œillette, qui contient plus de ces acides gras, doit donner, dans les mêmes conditions de poids et de température, un précipité plus abondant que l'huile de noix et se formant plus rapidement. C'est, en effet, ce qui a lieu.

Pour opérer cette recherche, les deux solutions suivantes sont nécessaires :

1	}	Acide acétique cristallisable	25 cc.
		Eau distillée.	75 cc.
2	}	Potasse pure	16 gr.
		Alcool à 91-93°	100 cc.

Dans un bécher, on prend 5 cc. de solution de potasse, quelques gouttes de phénolphthaléine, puis, avec une burette graduée en 1/10 de cc., on verse la solution acétique jusqu'à décoloration ; on note le volume employé, qui est généralement voisin de 2 cc. 5.

Pratique de l'essai pour la recherche de l'huile d'œillette. — Dans un tube à essai, on mesure exactement 1 cc. de l'huile à essayer, qu'on laisse s'écouler lentement ; on ajoute 5 cc. de solution alcoolique de potasse ; on prépare exactement dans les mêmes conditions, mais avec de l'huile de noix pure, un second tube destiné à servir de témoin ; on chauffe dans le voisinage de l'ébullition (mais sans faire bouillir, afin d'éviter toute évaporation), jusqu'à ce que les huiles soient dissoutes ; on ferme les tubes avec de bons bouchons, et on les maintient pendant 1/2 heure dans un bain-marie chauffé à 70 degrés environ ; ce temps écoulé, on débouche les tubes ; on verse dans chacun d'eux une quantité de liqueur acétique correspondant exactement aux 5 cc. de solution potassique employés ; on rebouche les tubes, et on les place dans l'eau à 25 degrés environ ; lorsqu'ils se sont équilibrés avec cette température, on les place ensemble dans l'eau à 17-19 degrés, en ayant soin d'agiter fréquemment.

Dans ces conditions, l'huile de noix exige un temps assez long pour donner lieu à un précipité qui n'est jamais abondant et qui occupe à peine le fond concave du tube. L'huile d'œillette, au contraire, donne rapidement un précipité, qui devient très abondant et qui occupe tout le liquide, même après repos.

Les autres huiles donnent un précipité presque immédiat, et,

avec certaines, il est si abondant qu'on peut retourner le tube sans que le contenu s'en échappe.

Cette réaction est générale et permet de retrouver toutes les autres huiles dans l'huile de noix, quelques centièmes seulement pour les suivantes : olive, sésame, coton, arachide, lin à bouche, colza, navette. Elle est beaucoup moins sensible pour l'huile d'œillette, et il faut une certaine habitude pour retrouver avec certitude une proportion de 10 p. 100. A partir de 15 à 20 p. 100, il ne peut subsister aucun doute.

Il est évident que, pour conclure à la présence de l'huile d'œillette, il faut que les constantes soient voisines de celles de l'huile de noix et que les réactifs spéciaux n'aient pas démontré la présence d'autres huiles.

La température de l'eau, le titre de l'alcool et d'autres circonstances encore ayant une influence considérable sur le temps nécessaire à la formation du précipité, on ne peut pas se dispenser de faire une opération témoin avec de l'huile de noix pure. On peut se procurer facilement cette huile en pressant quelques noyaux ou en les épuisant par l'éther de pétrole et chassant ensuite ce solvant.

J'ai essayé de peser les acides gras solides après 24 heures de repos, en les recueillant sur un filtre taré et en les lavant avec de l'alcool à 50° contenant un peu d'acétate d'ammoniaque.

Les résultats n'ont pas été favorables, l'écart n'étant pas suffisant entre les huiles de noix et d'œillette pures.

Voici les poids trouvés, rapportés à 100 cc. d'huile :

	Acides gras solides
Huile de noix	4.45
— d'œillette	5.85

Le temps nécessaire à l'apparition d'un précipité et l'importance de celui-ci présentent une sensibilité beaucoup plus grande.

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus en opérant comme il est dit ci-dessus avec de l'huile de noix pure, avec de l'huile d'œillette pure et avec des mélanges de ces deux huiles en proportions diverses :

(Température de l'expérience : 18 degrés ; agitations fréquentes) :

HUILE				Temps nécessaire pour l'apparition d'un précipité visible
	de noix	d'œillette		
1	100 parties,	0 partie		32 minutes
2	90 —	10 —		28 —
3	80 —	20 —		24 —
4	60 —	40 —		16 —
5	40 —	60 —		9 —
6	20 —	80 —		7 —
7	0 —	100 —		6 —

En réalité, les tubes 1 et 2, observés à la loupe, se troublent presque en même temps, mais, dans le tube 2, le précipité devient rapidement plus abondant que dans le tube 1.

J'ai essayé cette réaction avec un grand nombre d'échantillons d'huile de noix pure et avec les deux seules huiles d'œillette de pureté certaine que j'aie pu me procurer ; les résultats ont toujours été les mêmes.

Cette réaction, relativement simple et rapide, permet donc, à elle seule, de découvrir avec certitude la présence de toutes les autres huiles ajoutées à l'huile de noix, quelques centièmes pour le plus grand nombre, à partir de 15 à 20 p. 100 pour l'huile d'œillette ; elle est donc de nature à rendre des services dans tous les pays où l'on consomme de l'huile de noix.

Recherche et dosage des matières bitumineuses dans la gutta-percha.

PAR M. PONTI.

J'ai indiqué, dans les *Annales de chimie analytique* de décembre 1902, une méthode d'analyse de la gutta commerciale ; d'autre part, j'ai publié, dans le *Caoutchouc et la gutta-percha* (septembre 1904), une modification à mon procédé de dosage des impuretés par digestion ; je compléterai aujourd'hui cette étude par la recherche et le dosage des matières bitumineuses qui peuvent être introduites frauduleusement dans la gutta-percha.

On sait que l'asphalte est un calcaire imprégné de bitume et que le bitume lui-même est un mélange de pétrolène liquide ($C^{20}H^{32}$) et d'un produit solide, l'asphaltène ($C^{20}H^{32}O_3$) ; il contient, en outre, un peu de soufre. Ce composé est soluble dans le pétrole, le toluène, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, partiellement soluble dans l'éther (38 p. 100) et dans l'alcool absolu (7 p. 100). La matière résineuse soluble dans l'alcool est également soluble dans l'éther.

D'autre part, la gutta-percha est entièrement soluble dans l'éther bouillant. Connaissant ces différentes propriétés, j'ai

pensé qu'il serait facile de séparer directement par l'éther les $\frac{62}{100}$ du bitume incorporé à une gutta commerciale et, par un simple calcul, de connaître le pourcentage réel du produit d'addition.

Mode opératoire. — Après avoir fait digérer l'échantillon de gutta dans l'alcool absolu, afin de connaître sa teneur en résines (voir *Annales de chimie analytique*, 1902, page 450), on le soumet à l'action dissolvante de l'éther bouillant pendant douze heures consécutives, soit au moyen du digesteur-lixiviateur que j'ai imaginé, soit au moyen de tout autre appareil d'épuisement ; le filtre est lavé ensuite à l'éther chaud, puis séché et pesé ; si l'échantillon examiné renferme du bitume, on obtient un résidu contenant les impuretés naturelles de la gutta, plus les $\frac{62}{100}$ du bitume incorporé. Pour s'assurer que le produit contient réellement du bitume et afin d'en connaître la teneur, on soumet le filtre et son contenu à l'action du sulfure de carbone ou du toluène bouillant, qui dissout les $\frac{62}{100}$ du bitume non dissous par l'éther ; il reste sur le filtre les matières inertes insolubles dont le poids fait connaître, par différence, la quantité de bitume dissous par le toluène ou le sulfure de carbone :

$$R = \frac{62b}{100} + m$$

Dans cette équation, R représente le résidu total ; *b* le bitume et *m* les matières inertes insolubles.

Après digestion dans le sulfure de carbone, on aura :

$$\frac{62b}{100} = R - m$$

Pour connaître la valeur de *b*, il suffit d'établir la proportion suivante :

$$62 : 100 :: p : x$$

p représente le poids du bitume dissous par le toluène ou le sulfure de carbone :

$$x = b.$$

Recherche des matières colorantes dans les absinthes,

Par M. P. ONFROY (1).

Au point de vue des colorants, il y a deux espèces d'absinthes : les absinthes colorées avec des produits végétaux et les absinthes colorées avec des colorants artificiels dérivés de la houille ; ces dernières sont les absinthes de qualité inférieure.

Les absinthes sont généralement teintées avec des matières colorantes d'origine végétale extraites des plantes qui servent à les aromatiser, à savoir : la petite absinthe, l'hysope, la mélisse et la réglisse, ce qui réduit les principes colorants à trois : la chlorophylle, un jaune végétal et la glycyrrhizine.

Voici les opérations à effectuer pour s'assurer que l'absinthe à essayer ne contient que des colorants végétaux. On prend 200 cc. d'absinthe, qu'on évapore jusqu'à complète disparition de l'alcool ; le résidu de l'évaporation doit toujours être trouble et d'une coloration jaune verdâtre ; le trouble est produit par la présence de la chlorophylle, qui est insoluble dans l'eau et qui n'était soluble dans l'absinthe qu'à la faveur de l'alcool (2). Si le liquide était limpide, on pourrait conclure à l'absence de chlorophylle.

La liqueur neutre, refroidie, est mise dans une boule à décantation ; on y ajoute le tiers de son volume d'alcool amylique, et l'on agite la boule doucement, afin d'effectuer l'épuisement des colorants. La chlorophylle passe très rapidement dans l'alcool amylique, qu'elle colore en vert. Il est facile de séparer, par décantation, l'alcool amylique contenant en solution la chlorophylle.

Le résidu, épuisé une première fois par l'alcool amylique, est de nouveau traité par cet alcool, mais plus longuement ; l'alcool prend une teinte jaune due au colorant végétal dont il a été parlé plus haut ; on évapore à siccité, et l'on reprend par l'eau, qui dissout très bien ce colorant et qui laisse insoluble la chlorophylle qui aurait pu ne pas être entraînée au premier épuisement ; on filtre, et la solution est évaporée sur une soucoupe.

La couleur ainsi séparée ne teint pas la laine directement en présence de quelques gouttes de SO_4H^2 ; elle ne teint que la laine et la soie mordancées à l'alun et au tartre. Cette particularité est le caractère de tous les colorants végétaux. Cette même couleur

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

(2) Les résines qui peuvent s'y trouver donneraient également un trouble.

jaune, évaporée sur une soucoupe en liqueur neutre, doit être essayée par une goutte d'ammoniaque ; la couleur augmente d'intensité. HCl produit le même effet ; la solution qui a été épuisée deux fois par l'alcool amylique doit être jaune. Elle peut contenir de la glycyrrhizine.

Il est facile de caractériser cette dernière en réduisant le volume à 15 cc. environ ; on ajoute quelques gouttes de SO^2H^2 ; la glycyrrhizine précipite presque totalement en grumeaux d'un brun foncé ; on laisse reposer et l'on filtre ; sur le filtre qui contient la glycyrrhizine, on met quelques gouttes d'ammoniaque pour la dissoudre ; le filtre se colore alors en jaune.

Si, dans l'essai d'une absinthe, les résultats concordent avec ce qui vient d'être dit, on peut affirmer que cette absinthe est colorée avec des produits végétaux.

Toutes les absinthes ne sont pas ainsi colorées. On trouve, dans le commerce, des absinthes très faibles en alcool (35° à 40°), qu'on ne peut colorer à la chlorophylle, car cette substance ne doit sa stabilité en solution qu'en présence d'alcool ayant un degré suffisamment élevé ; au bout de quelques jours, le liquide deviendrait trouble avec un alcool marquant seulement 40° ; c'est alors qu'on a recours aux colorants artificiels dérivés de la houille. Le nombre de ces colorants est assez restreint, car ils doivent présenter une grande stabilité en solution alcoolique et aussi une certaine résistance à l'action de la lumière. Les colorants qui semblent les plus indiqués et qu'on trouve souvent sont : le bleu d'indigo soluble (carmin d'indigo), le jaune solide S et un ponceau.

On trouve aussi, mais plus rarement : du bleu Victoria, du bleu induline, du jaune naphтол et de l'orangé II.

Afin d'obtenir la teinte verte de l'absinthe, les distillateurs font un mélange de bleu et de jaune ; mais, comme la nuance serait trop vive, ils sont obligés d'y ajouter en petite quantité une nuance complémentaire, le rouge, pour en ternir l'éclat. C'est ce qui explique la présence du ponceau.

Voici la marche à suivre pour déceler la présence de ces colorants (nous supposons un mélange de colorants végétaux et artificiels) : on évapore à siccité 200 cc. d'absinthe ; on reprend par l'eau ; tout se dissout, à l'exception de la chlorophylle ; on jette sur un filtre ; on a éliminé ainsi la chlorophylle dans le cas où l'on est en présence de colorants végétaux, et la liqueur ne doit contenir aucune nuance bleue ni verte. Si l'on avait une de ces colorations, on pourrait, dès ce moment, affirmer la présence d'un colorant artificiel, puisque, dans les absinthes

MATIÈRES COLORANTES	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'alcool éthylique	ÉPUISEMENT PAR L'ALCOOL AMYLIQUE			RÉACTIONS COLOREES A LA TORCHE					TEINTURE	
			neutre	acide	alcalin	acide sulfurique	addition d'eau	acide chlorhydrique	ammoniacque	sonde		
Chlorophylle	insol.	tr. sol.	pas se rapid.	pas se jaunâtre	pas se jaunâtre	"	"	"	"	"	"	"
Jaune végétal (1) . .	sol.	sol.	pas se lentement	pas se rapidement	pas se très lent.	brun noir	"	jaune	jaune	jaune	jaune	A
Carmin d'indigo . . .	sol.	sol.	ne pas se pas	pas se verdâtre	ne pas se pas	violacé	bleu	ne change pas	jaune	jaune	jaune	B
Bien induline	sol.	sol.	ne pas se pas	pas se	ne pas se pas	brun rouge	violacé	vert jaune	brun violacé	brun violacé	brun violacé	B
Bien Victoria	tr. sol.	tr. sol.	pas se rapidement	pas se rapidement	pas se rouge rapi	brun rouge	pas se vert,	vert jaune	rouge	rouge	rouge	B
Jaune solide S	sol.	sol.	pas se difficile- ment	pas se	pas se très diffi-	jaune brun	puis bleu	et brun	jaune	jaune	ne change pas	B
Jaune naphthol	sol.	sol.	pas se	pas se	pas se très diffi-	jaune brun	orange	orange	jaune	jaune	jaune	B
Ponceau 3R	sol.	sol.	pas se difficile- ment	pas se	pas se très diffi-	cerise	jaune sale	palit	ne change pas	ne change pas	ne change pas	B
Orangé II	sol.	sol.	pas se	pas se	pas se pas	rouge	rouge	la couleur	brun foncé	brun foncé	brun foncé	B
Glycyrrhizine	sol.	sol.	ne pas se pas	pas se	ne pas se pas.	rouge	jaune brun	brun jaune	"	"	brun foncé	B

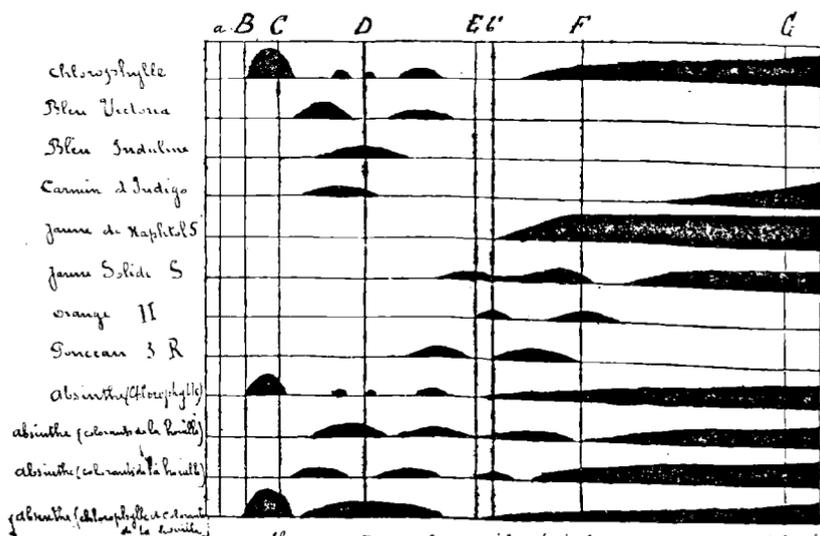
A. Ne teint que la laine mordancée à l'alun et au tartre (alun 10 p. 100, tartre 5 p. 100).
 B. Teint directement la laine non mordancée.
 (1) Le jaune végétal qu'on trouve dans les abstriches et qui ne teint pas la laine directement, lorsqu'il est épuisé par l'alcool amylique en liqueur sulfurique, mordit lorsqu'on abandonne cet alcool à l'air.

colorées par des produits végétaux, la nuance verte (mélange de bleu et de jaune) est donnée par la chlorophylle.

Cette liqueur neutre est épuisée par l'alcool amylique. Nous avons alors l'alcool A et le résidu B.

L'alcool A doit être jaune (s'il est bleu, bleu Victoria) ; il est évaporé à siccité et repris par l'eau ; on ajoute quelques gouttes de SO^2H^2 , et l'on épuise par l'alcool amylique ; l'alcool est évaporé avec un mouchet de laine non mordancée, et le produit de l'évaporation est essayé à la touche. Le résidu de l'épuisement est évaporé également en présence d'un mouchet de soie non mordancée. L'évaporation ne doit pas être poussée jusqu'au bout, à cause de la présence de SO^2H^2 ; lorsque la laine est teinte, on la retire ; elle est lavée à l'eau. Pour essayer cette couleur à la touche, il est indispensable, avant de l'évaporer complètement, de neutraliser SO^2H^2 aussi exactement que possible par quelques gouttes d'ammoniaque.

Toutes les couleurs qui ont teint très nettement la laine non mordancées sont des colorants dérivés de la houille. Le tableau ci-dessus donne l'ensemble des caractères et les réactions des différents colorants trouvés dans les absinthes, et la figure ci-dessous donne les bandes d'absorption observées au spectroscopie sur différents colorants trouvés dans les absinthes du commerce.



- Il est à noter que la matrice végétale jaune dont on a été parlé plus haut ne donne aucune raie à l'examen Spectroscopique.

Recherche de la gomme arabique dans la poudre de gomme adragante ; réaction rapide et sensible,

Par M. E. PAYET.

Les praticiens connaissent la difficulté qu'on éprouve à pulvériser la gomme adragante, d'où il résulte que la préparation de cette poudre est généralement du domaine de la droguerie.

Ayant eu à examiner un échantillon suspect, je me suis demandé s'il existait, dans la gomme adragante, une oxydase brunissant la solution aqueuse de gaïacol en présence de l'eau oxygénée, comme cela a lieu avec la gomme arabique. La réaction, effectuée sur une solution non filtrée et faite à froid de gomme adragante pure, a donné des résultats négatifs.

Cette réaction différentielle permet, dès lors, de déceler la gomme arabique dans la poudre de gomme adragante.

Une solution au trentième de gomme suspecte, faite à froid, est additionnée, dans un tube à essai, de son volume de solution aqueuse de gaïacol au 1/100 ; on ajoute une goutte d'eau oxygénée, et l'on agite ; le mélange brunit rapidement en présence de la gomme arabique, tandis qu'il reste parfaitement incolore si la gomme adragante est pure.

Sur l'analyse des eaux-de-vie,

Par M. X. ROCQUES.

L'analyse des eaux-de-vie de vin est fréquemment exigée, depuis quelque temps, par les négociants anglais, comme critérium permettant d'établir leur pureté. Cette pratique s'est introduite dans les transactions commerciales à la suite de jugements rendus en Angleterre contre des négociants qui avaient mis en vente du *Brandy* (eau-de-vie de vin), que les chimistes officiels avaient déclaré falsifié. Dans celui de ces jugements qui a eu le plus de retentissement, il est déclaré que l'eau-de-vie de vin de qualité marchande doit renfermer au moins 80 parties d'éthers pour 100.000 parties d'alcool. Il n'est pas fait mention des autres substances volatiles. Aussi, est-ce simplement la teneur minima de 80 d'éthers qu'exigent la plupart des négociants anglais. Cependant un assez grand nombre d'entre eux exigent aussi que la teneur minima en non-alcool (1) soit de 300.

(1) Nous rappelons qu'on désigne sous le nom de *coefficient non-alcool* la somme des substances volatiles (acides, aldéhydes, éthers, alcools supérieurs et furfurol) exprimées en grammes par hectolitre d'alcool pur.

Nous n'avons pas l'intention de discuter ici la valeur de ces deux chiffres, pris comme critérium de la pureté des eaux-de-vie; cela nous entraînerait trop loin; nous rappellerons cependant que, à notre avis, le critérium le plus intéressant est celui qui est basé sur la somme des éthers et des alcools supérieurs. Nous avons, depuis longtemps, appelé l'attention des analystes sur ce point, car nous avons remarqué que les éthers et les alcools supérieurs étaient les éléments qui présentaient les variations les moins considérables. Des expériences récentes que nous avons faites sur les vins charentais, et que nous nous proposons de publier récemment, ont contribué à nous montrer l'intérêt que présente ce critérium; il résulte, en effet, de ces expériences que, lorsque les vins ont une très faible teneur en éthers, ils ont, par contre, une teneur élevée en alcools supérieurs, de sorte que la grandeur des variations observées entre les diverses eaux-de-vie s'atténue beaucoup lorsqu'on prend comme base la somme des éthers et des alcools supérieurs.

Mais, pour que ce critérium ait une réelle valeur, il est nécessaire que le dosage des alcools supérieurs présente des garanties suffisantes d'exactitude. Or, ce dosage est, comme on le sait, fort délicat, et, en l'absence de méthode rigoureuse et pratique donnant des résultats absolus, on emploie généralement la méthode empirique que nous avons décrite (1) et qui est basée sur la coloration que donnent les eaux-de vie avec SO_4H^2 , après qu'on a éliminé les corps aldéhydiques. Cette méthode fournit, lorsqu'elle est appliquée avec soin, des résultats *comparables* et *constants*, mais il est indispensable, pour cela, d'adopter un mode opératoire que l'on applique toujours scrupuleusement dans tous ses détails.

Nous avons été en désaccord, au sujet de ce dosage, avec d'autres chimistes, et nous avons pu nous convaincre que les écarts constatés étaient dus à ce que les divers expérimentateurs n'avaient pas employé rigoureusement le même mode opératoire. La température à laquelle on fait la réaction nous paraît principalement avoir une grande importance. Nous avons indiqué 120 degrés, parce que cette température est celle qui, d'après nos essais, nous a paru être la plus favorable. Or, lorsqu'on opère à 100 degrés, par exemple, on obtient des résultats bien plus faibles. Voici les résultats que nous avons obtenus en opérant avec cinq eaux-de-vie de vin et en suivant le procédé que nous avons indiqué, avec cette seule différence que, dans une

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 141 et 221.

série d'essais, on a chauffé à 120 degrés pendant une heure, tandis que, dans l'autre série, on a chauffé à 100 degrés pendant le même temps. Dans les deux cas, la solution d'alcool isobutylique étant prise comme type, les chiffres donnant l'intensité colorimétrique ont été les suivants :

		Chauffage à 120 degrés	Chauffage à 100 degrés
Solution type d'alcool isobutylique.		100	100
Eau-de-vie n° 1	.	180	100
—	2	180	105
—	3	250	145
—	4	208	125
—	5	71	53

Comme le montrent ces résultats, il y a des différences considérables entre l'intensité colorimétrique des essais faits à des températures différentes. Ces différences tiennent à la nature des alcools supérieurs et des autres substances non aldéhydiques qui existent dans les eaux-de-vie de vin et qui donnent une coloration avec SO^2H^2 . Nous montrerons, dans une prochaine note, comment se comportent, dans cette réaction, quelques-unes de ces substances. Qu'il nous suffise de dire, pour le moment, que l'alcool amylique, qui forme la presque totalité des alcools supérieurs de l'eau-de-vie de vin, donne, avec SO^2H^2 , des colorations dont l'intensité varie dans des limites très étendues, suivant la température à laquelle on opère la réaction.

Il importe donc qu'il s'établisse une entente entre les chimistes, de manière que tous ceux qui sont chargés d'effectuer ces analyses opèrent d'une manière absolument semblable. Nous avons cru utile d'attirer l'attention de nos confrères sur l'utilité que présenterait cette unification.

Compte rendu du VII^e Congrès de l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir, tenu à Turin du 18 au 23 septembre 1901,

PAR M. FERDINAND JEAN (1).

La section italienne, qui avait organisé la réception des congressistes, avec le concours de l'Association italienne pour le commerce et l'industrie des cuirs et peaux, de la Chambre de commerce, du journal *la Conceria* et de plusieurs notabilités industrielles, a offert à ses hôtes de nombreux banquets, des excursions et des visites très intéressantes, et même une *garden party*, de sorte que les intervalles

(1) Ce compte rendu a paru dans la *Revue générale de chimie*.

des conférences ont été remplis de la façon la plus agréable, et l'on peut dire que nulle industrie, plus que celle des cuirs et peaux, ne fête avec plus d'éclat les savants des divers pays qui se consacrent plus spécialement aux études et aux recherches intéressant cette branche de la science appliquée.

Le bureau du Congrès a été constitué avec M. le Dr Robert Lepetit, comme président, MM. Nihoul et H. Parker comme vice présidents, et M. G. Parker comme secrétaire général.

Les deux premières séances ont été consacrées aux questions d'administration (rapports du secrétaire général, du trésorier, des présidents des sections étrangères) et à la ratification des décisions prises au Congrès de Leeds

Le prix Seymour Jones et la médaille de l'Association ont été décernés à M. le Dr Nihoul, professeur à l'Université de Liège et directeur de l'École de tannerie, pour ses travaux sur l'eau en tannerie, ses études sur le cuir, sur l'influence de la composition des eaux dans la fabrication des extraits, etc., etc. Des médailles d'argent ont été accordées à M. Boegh (Copenhague), à M. Paessler (Freiberg) et à M. le Dr Körner (Allemagne).

Depuis le Congrès de Turin, l'Association dispose de deux prix de 200 dollars chacun, fondés par M. Klipstein, le plus important fabricant d'extraits d'Amérique, destinés à récompenser une étude comparée du dosage des matières tannantes par la méthode à la poudre de peau et par la peau chromée, et un travail scientifique sur la détermination du tannin, prix qui seront décernés en 1906 au Congrès qui se tiendra à Prague. Par acclamation, une médaille d'or a été attribuée à M. Kathreimer (Worms), rédacteur d'honneur du *Collegium*.

Le Congrès aborde ensuite la discussion des questions techniques énumérées au programme dressé par le Comité.

La première question qui vient en discussion est relative aux modifications de la méthode officielle internationale pour l'analyse des matières tannantes. Depuis que l'Association est fondée, cette méthode, nouvelle toile de Pénélope, revient tous les deux ans devant les Congrès, pour être modifiée avec l'objectif d'arriver à établir les règles d'une méthode officielle internationale, capable de fournir des résultats concordants dans tous les laboratoires.

On sait que la méthode dite à la poudre de peau consiste à déterminer, dans les matières tannantes ou les extraits, le soluble total, puis à passer la solution filtrée dans la cloche Procter, garnie de poudre de peau, et à déterminer, par évaporation et par pesée, les non-tannins, qui, retranchés du soluble total, donnent les matières retenues par la poudre de peau, qu'on considère comme substances tannantes.

Au Congrès de Copenhague, nous avons cru devoir critiquer cette méthode, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue des données utilisables en tannerie qu'elle est censée fournir. Dans une communication faite au Congrès de Turin par MM. G. Parker et Payne, sur une nouvelle méthode d'analyse des matières tannantes, se trouvent exposées, en grande partie, les observations critiques que nous avons présentées au Congrès de Copenhague.

Si beaucoup de chimistes ne se font pas d'illusions sur la valeur scientifique de la méthode à la poudre de peau, la plupart, et je suis du nombre estiment qu'à défaut d'autre méthode plus exacte, il convient de se rallier à la méthode officielle internationale, parce que, étudiée avec le plus grand soin depuis plusieurs années, elle est à peu près mise au point et capable, lorsqu'elle est appliquée en se conformant aux prescriptions de l'Association, de donner des résultats assez

satisfaisants sous le rapport de la concordance, ce qui est déjà un résultat important.

Les observations critiques présentées aux Congrès de Copenhague et de Turin montrent la nécessité de recherches en vue d'arriver à un procédé de dosage des matières tannantes plus scientifique et répondant mieux que la méthode officielle actuelle aux desiderata de la tannerie et des fabricants d'extraits, et il est permis d'espérer que les prix créés par M. Klipstein provoqueront les travaux et les recherches dans cette voie.

Pour en revenir à la méthode à la poudre de peau, la Conférence a décidé que, pour la détermination de l'eau dans les extraits, on emploierait la méthode indirecte. c'est à-dire qu'au lieu d'opérer le dosage de l'eau sur les extraits, on évaporerait 50 cc. de la solution non filtrée destinée à l'analyse. Cette prescription nous paraît discutable au point de vue scientifique, parce que certains extraits, le sumac par exemple, renferment des acides volatils qui disparaîtront d'autant plus facilement à l'évaporation qu'il y aura plus d'eau à évaporer ; quoi qu'il en soit, la méthode visant moins la rigueur scientifique que l'accord des résultats, il y a lieu de tenir compte de la prescription.

La filtration des solutions tannantes destinées à l'analyse, pratiquée dans les conditions arrêtées par l'Association, n'est pas sans présenter des ennuis et des difficultés ; avec le papier n° 605 Schleicher et Schühl extra-fort, il faut rejeter les premiers 250 cc. du filtratum, pour tenir compte de l'absorption du tannin par le papier, et la filtration est souvent si lente que, si l'on n'a pas eu la précaution d'aseptiser la solution, des moisissures se développent sur le filtre et modifient la composition de la solution.

M. G. Parker paraît avoir résolu d'une façon très heureuse la question de la filtration des solutions ; son procédé consiste à filtrer les solutions au moyen d'une petite bougie en terre poreuse, qui est fixée, avec un tube de caoutchouc et un tube de verre, dans la douille d'un grand entonnoir disposé sur un flacon tubulé dans lequel on fait un vide de 60 millim., qui tombe à 20 millim. au cours de la filtration. Au laboratoire de l'École de tannerie de Turin, M. Parker a fait une démonstration de son procédé qui nous a paru fort concluante ; la filtration s'est effectuée rapidement, et le filtratum était d'une limpidité parfaite.

La Conférence a nommé une Commission internationale pour étudier ce mode de filtration et présenter un rapport au Congrès de Prague.

A propos de filtration, la Conférence avait à spécifier si toutes les solutions tannantes, même celles paraissant limpides, devaient, comme le proposait M. Paessler, être filtrées au papier. La Conférence n'a pas cru devoir modifier ses prescriptions précédentes, et la filtration des solutions limpides n'a pas été rendue obligatoire.

En ce qui concerne l'évaporation et la dessiccation des résidus, il a été recommandé de faire l'évaporation au bain-marie et de sécher à l'étuve à 100 degrés jusqu'à poids constant, à un milligramme près. L'exactitude de ces déterminations serait plus assurée, si la méthode prescrivait l'emploi de capsules de forme et de dimensions définies, comme cela est indiqué pour les analyses de vin et de lait.

Nous aurions été désireux que la Conférence fixât les conditions à réaliser pour l'extraction des matières tannantes et pour la détermination du soluble total. Certaines matières sont, en effet, difficiles à extraire, et la quantité d'eau prescrite, 1 litre, n'est pas toujours suffisante pour enlever la totalité des matières solubles. Il était donc intéressant de se mettre d'accord sur le critérium de l'épuisement, d'autant plus que c'est d'après le poids du soluble total qu'on calcule les non-tannins et les matières tannantes ; c'est pourquoi nous avons

demandé que la Conférence indiquât les réactions (sel de fer ou solution de gélatine ou d'albumine salée) qui auraient permis de faire l'accord sur le moment où l'épuisement devrait être considéré comme terminé. La Conférence n'a pas cru devoir se prononcer sur ce point, et elle s'est bornée à confirmer que l'extraction doit être faite soit avec l'extracteur de Koek, soit avec le dispositif indiqué par M. le professeur Procter, à l'exclusion de l'appareil Soxhlet, précédemment recommandé, en procédant à l'extraction, d'abord avec un demi-litre d'eau à 50 degrés, puis avec un demi-litre d'eau bouillante.

Le dispositif indiqué par M. Procter est beaucoup plus simple, moins coûteux et moins fragile que l'appareil Koek, et son emploi est tout à fait à recommander pour l'extraction des matières tannantes.

Ce dispositif consiste en deux gobelets de verre allant au feu, entrant l'un dans l'autre. Le gobelet extérieur, rempli d'eau, sert de bain marie et peut être maintenu à 50 degrés, puis porté à l'ébullition. Dans le gobelet intérieur, on place une cloche de Procter, dont l'orifice inférieur est fermé par une mousseline fixée par un caoutchouc ; la tubulure extérieure porte un bouchon de caoutchouc traversé par un tube un peu capillaire, coudé deux fois, formant siphon et fermé par un robinet ou une pince. La partie inférieure de la cloche est recouverte d'une couche de sable (bien lavé à l'acide chlorhydrique chaud), sur laquelle on dépose la matière tannante, convenablement divisée, qui est destinée à l'extraction. On recouvre la cloche avec de l'eau à 50 degrés, et l'on maintient l'appareil à cette température en le chauffant sur un carton d'amiante. Après quelque temps de macération, on amorce le siphon, et l'on règle l'écoulement du liquide ; on procède ensuite à l'épuisement par de petites affusions d'eau à 50 degrés, et l'on achève l'épuisement avec un demi-litre d'eau bouillante.

Les dimensions de la cloche filtrante de Procter ont été modifiées par le Congrès de Turin ; cette cloche doit avoir 7 centimètres de hauteur et 3 centim. de diamètre, avec une tubulure de 17 millim., et l'on emploiera, pour garnir cette cloche, 6 à 7 gr. de poudre de peau, soit 70 à 80 p. 100 de poudre de peau par rapport au poids du tannin contenu dans les 200 cc. de filtratum nécessaire pour l'analyse.

Pour en finir avec ces questions de détail, qui ont toutefois leur importance, la Conférence a décidé que seraient considérés comme extraits solubles à froid les extraits ne donnant pas plus de 2 p. 100 d'insoluble dans l'eau froide.

Il est intéressant de savoir quelle concordance peut donner la méthode officielle internationale, pratiquée par des chimistes spécialistes sur des échantillons identiques.

La communication faite au Congrès de Turin par M. Robert Lepetit va nous renseigner à ce sujet. Nous en rapportons les passages suivants :

« Depuis sa fondation, l'Association internationale des chimistes
« de l'industrie du cuir s'occupe sans relâche de la question de l'ana-
« lyse des produits tannants, et chaque Congrès détermine plus exac-
« tement les opérations pour l'exécution de l'analyse, afin de réduire
« au minimum les latitudes d'erreur, et afin que les erreurs mêmes
« soient circonscrites aux inexacitudes inhérentes à la méthode,
« sans qu'elles puissent être attribuées à des inégalités dans le *modus*
« *operandi*.

« Malheureusement, si, d'une part, on est arrivé à perfectionner la
« méthode et à augmenter l'accord entre les résultats de l'analyse, il
« est de plus en plus démontré que la méthode actuellement adoptée
« est susceptible de nombreuses critiques, car elle ne tient pas

« compte suffisamment de la valeur du non-tannin et ne tient aucun compte de ce qu'on est convenu d'appeler l'insoluble, quoiqu'on sache universellement que l'insoluble, renfermant des phlobaphènes, contribue largement à la formation du cuir et au rendement. »

La latitude d'erreurs dans les analyses, d'après la méthode officielle, serait, d'après une décision de l'Association allemande des fabricants d'extraits colorants et tannants, de 2 p. 100 pour les liquides et de 3 p. 100 pour les extraits secs, et, selon la station d'essais de Freiberg, de 3 à 4 p. 100. Il était intéressant de savoir quelles sont réellement les limites des différences que peut fournir la méthode officielle internationale. A cet effet, plusieurs fabricants d'extraits ont apporté leur concours à M. Lepetit pour faire analyser, par divers chimistes, connus comme s'occupant plus spécialement d'analyses des matières tannantes, un certain nombre d'échantillons d'extraits liquides et d'extraits secs, dont l'échantillonnage avait fait l'objet de soins particuliers et qui avaient été remis aux divers laboratoires par l'intermédiaire des fabricants d'extraits; de cette façon, les résultats obtenus devaient représenter également ceux que donnent les analyses courantes.

Dans sa communication, M. Robert Lepetit donne un certain nombre de tableaux dans lesquels figurent toutes les données analytiques.

	ait à 30° Sumac	Extrait à 40° Quebracho	Quebracho liquide	Extrait de Mangrove	Extrait de Quebracho
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
D ^r Baldraco (Turin).	38 15	39 36	38 15	39 36	74 65
Procter (Leeds) . .	37 80	40 20	37 80	40 2	71 5
Parker (Londres) . .	36 20	39 50	36 20	39 5	78 2
F. Jean (Paris) . . .	37 35	37 16	37 35	37 16	76 27
Paessler (Freiberg).	39 70	39	38 7	39 0	75 6
Eitner (Vienne) . . .	37 65	»	37 65	38 47	76 17
Marche (Berlin) . . .	35 4	39 60	35 4	39 6	78 2
Lepetit Dolfus (Milan)	39 2	39 50	39 2	39 5	76 8
—	39 8	40 30	39 8	40 3	77 0
Fratelli-Dufour . . .	38 0	36 80	38	36 8	74
—	37 80	37 20	37 8	37 2	73 6

Nous nous bornerons à citer les résultats, en ce qui concerne le dosage des matières tannantes, bien que la discussion des autres données analytiques soit de nature à montrer quelles sont les déterminations qui présentent le moins de concordance, et qu'il serait, par suite, nécessaire de réglementer avec plus de rigueur et de détails.

En comparant les résultats fournis par les membres de l'Association seuls, on voit que les écarts maxima sont :

	Dans les extraits liquides	Dans les extraits secs
Pour le tannin assimilable	3,7 p. 100	6,6 p. 100
— le non-tannin	3,6 —	3,3 —
— l'insoluble	3,1 —	3,2 —
— l'eau (sumac).	2,3 —	2,3 —

M. Robert Lepetit conclut qu'il y a une amélioration sensible entre les résultats obtenus pour ces analyses et ceux exposés dans le précédent rapport de M. Paessler en 1903, et qu'il y a lieu d'espérer qu'on arrivera à des résultats plus concordants en précisant davantage les conditions opératoires ; nous ajouterons : à la condition aussi que la poudre de peau soit de bonne qualité et qu'elle soit contrôlée par le Comité de l'Association.

En Amérique, où la méthode de la cloche Procter n'est pas généralement suivie, on emploie la méthode par agitation avec la poudre de peau. D'après les renseignements fournis par le Dr Crüp, on emploie 15 gr. de poudre de peau chromée, dont on détermine l'humidité, et l'agitation avec la solution tannique dure 10 minutes. M. Crüp insiste sur la nécessité absolue de l'emploi de la peau chromée pour l'analyse des extraits sulfités.

M. Klipstein communique un certain nombre de dosages de tannin, effectués comparativement en Amérique par la méthode d'agitation, et en Europe par la méthode officielle internationale.

Amérique	58 p. 100	61 p. 100	60 p. 100	58 p. 100
Europe.	67 —	64 —	68 —	60 —
	61 —	64 —	65 —	54,5 —

La nouvelle méthode d'analyse des matières tannantes de MM. G. Parker et Payne peut, *a priori*, soulever des objections que nous croyons devoir exposer, avec l'espoir que les auteurs de la méthode les discuteront et les réfuteront, en apportant des données expérimentales capables d'étayer les bases sur lesquelles repose leur méthode.

Pour que cette méthode soit applicable à l'analyse des matières tannifères en général, il faut admettre, comme le font MM. G. Parker et Payne, que les bois, écorces, gousses, feuilles, fruits, etc., renferment tous un tannin unique. L'acide digallique, dont 1 gr. est saturé par 125 cc. d'eau de chaux N/5, soit 0 gr. 7 de CaO, et que les réactions différentielles qu'on observe pour les diverses matières tannifères ne sont pas dues à des tannins particuliers, mais à des non-tannins, à des matières extractives et colorantes spéciales à chaque matière tannifère.

MM. Parker et Payne n'apportent aucune preuve à l'appui de cette manière de voir, qui est en opposition avec ce qu'enseigne la chimie du tannin, et puisqu'il est démontré qu'il y a, dans les matières tannifères, soit des tannins de la série du catéchol, soit des tannins de la série du pyrogallol, il faut admettre que ces divers tannins, représentant des compositions, des poids moléculaires différents, doivent, par suite, saturer des quantités de chaux différentes.

Dans ces conditions, en ce qui concerne la détermination du tannin vrai, la nouvelle méthode présenterait l'inconvénient de tous les procédés de dosage ou de titrage préconisés jusqu'à présent pour l'analyse des matières tannifères, c'est-à-dire qu'elle donnerait, non le tannin vrai, mais le titre de la matière tannante, en comparaison avec le tannin acide digallique.

Dans leur note communiquée au Congrès de Turin, MM. G. Parker et Payne ont cité un certain nombre d'analyses de matières tannifères qui font ressortir une concordance tout à fait remarquable entre le chiffre d'absorption totale par la chaux et le titre en substances tannantes fourni par la méthode officielle internationale, par filtration sur la poudre de peau.

Dans une étude publiée dans le *Collegium*, M. Boegt (Copenhague) a confirmé cette concordance pour un certain nombre de matières tannifères contenant des tannins de la série du pyrogallol, et il a montré que cette concordance ne se vérifie plus avec les matières contenant des tannins de la série du catéchol.

L'observation de M. Boegt vient, comme on le voit, à l'appui de l'objection que nous avons présentée en ce qui concerne le tannin vrai, calculé d'après la quantité de chaux saturée par les tannins des diverses matières tannifères.

Pour le calcul du tannate de gélatine, MM. Parker et Payne admettent que 42 parties de tannin fournissent 23 parties de tannate de gélatine sec, et ils appliquent cette donnée à toutes les matières tannantes, sans tenir compte des acides tanniques de composition et de poids moléculaire différents de l'acide digallique, qui doivent se combiner avec des quantités variables de gélatine.

D'autre part, les auteurs de la méthode estiment qu'en retranchant, du poids du précipité brut (cuir) fourni par la gélatine, le poids du tannate de gélatine calculé d'après la teneur en tannin vrai, déduit de la chaux saturée, on obtient la quantité de non-tannin précipitable par la gélatine, par l'intermédiaire du tannin, et qu'on peut calculer la quantité d'extractif et de colorants qui se fixera sur la peau, au cours du tannage, et qui contribuera au rendement en cuir.

Pour que cette détermination du non-tannin concourant directement à la formation du cuir soit justifiée, il faudrait admettre que ces non-tannins s'ajoutent simplement au tannate de gélatine, sans entraîner une précipitation additionnelle de gélatine; or, c'est là un point qui n'a pas été suffisamment élucidé par les auteurs de la méthode, et cela nous paraît regrettable. Au cours d'essais que nous avons faits pour étudier la nouvelle méthode, nous avons observé, avec deux extraits différents, des résultats qui ne peuvent s'expliquer que par la précipitation d'une certaine quantité de gélatine par les non-tannins, puisque la somme du tannin vrai et des non-tannins précipités avec la gélatine s'est trouvée supérieure à la teneur en matières solubles totales de l'extrait.

Le mémoire de MM. Parker et Payne comporte aussi quelques lacunes qu'il serait nécessaire de combler; par exemple, ils ne donnent pas de formule pour la préparation de l'eau de chaux N/3. Cette solution ne peut se préparer qu'à l'aide de solution sucrée, dont la teneur en sucre peut avoir une certaine influence sur la précipitation par la gélatine. Il serait aussi nécessaire de fixer exactement le temps après lequel le titrage de la chaux en excès doit être effectué, car nous avons observé que les résultats du titrage varient, dans une certaine mesure, selon la durée du dépôt et le moment de la filtration.

Malgré les observations que nous avons cru devoir présenter, nous estimons que la nouvelle méthode d'analyse des matières tannantes de MM. Parker et Payne paraît appelée à fournir des renseignements très intéressants pour la tannerie et pour l'analyse des matières tannantes et des extraits, et qu'à ces titres, elle mérite d'être étudiée d'une façon très approfondie par l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir; aussi faut-il espérer que le prochain Congrès nous fixera définitivement sur la valeur de cette méthode.

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Perborates alcalins obtenus par l'action de l'acide borique sur les peroxydes alcalins. — M. JAUBERT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 14 novembre 1904). — Si l'on mélange 248 gr. d'acide borique avec 78 gr. de peroxyde de sodium, qu'on ajoute ce mélange dans 2 litres d'eau froide, on obtient une solution dans laquelle se forment bientôt des cristaux de perborate de soude ; on filtre ces cristaux à la trompe ; on les lave à l'eau froide ; on les fait sécher d'abord à l'air, puis à l'étuve à 50 degrés. Un titrage au permanganate de potasse a permis à M. Jaubert de constater que ce perborate de soude contient 4.17 p. 100 d'oxygène actif. Ce corps semble répondre à la formule $B^2O^3Na^2 + 10H^2O$, et M. Jaubert lui donne le nom de *perborax*, pour le distinguer d'un autre perborate de soude, de constitution différente, dont il va être parlé ci-dessous.

Le rendement dépasse 90 p. 100 de la théorie ; le perborax est une poudre cristalline, d'un blanc de neige, à réaction alcaline, donnant de l'eau oxygénée par simple dissolution dans l'eau sans addition d'aucun acide. A la température de 11 degrés, 1 litre d'eau en dissout 42 gr. ; à 22 degrés, 71 gr. ; à 32 degrés, 138 gr.

Les solutions de perborax ne sont pas complètement stables ; elles perdent progressivement de l'oxygène ; M. Jaubert a constaté qu'au bout d'un mois, la perte est de 55,71 p. 100.

Si l'on essaye de faire cristalliser le perborax en gros cristaux, on remarque que les cristaux qui se déposent les premiers ne répondent pas à la formule ci-dessus ; au bout de quelque temps, les cristaux qui se forment renferment jusqu'à 10 p. 100 d'oxygène actif, tandis que ceux qui se forment les derniers n'en contiennent plus du tout.

On peut obtenir un autre perborate de soude, répondant à la formule $BO^3Na + 4H^2O$, en saturant par un acide minéral la moitié de la soude du perborax ; dans ces conditions, le sel de l'acide minéral formé et l'acide borique mis en liberté étant plus solubles que le nouveau perborate, ce dernier cristallise.

Ce corps, auquel M. Jaubert réserve le nom de *perborate de soude*, se présente sous forme de cristaux blancs, très stables à la température ordinaire et même à 50-60 degrés ; M. Jaubert a constaté que ce corps, qui titrait 9.72 p. 100 d'oxygène actif, n'avait rien perdu au bout de 38 jours ; CO^2 de l'air ne l'attaque pas.

Le perborate de soude est moins soluble que le perborax ; il est assez soluble dans l'eau à 50-60 degrés ; mais, à cette tempé-

rature, il commence à se décomposer ; à 100 degrés, la décomposition est rapide, et l'oxygène se dégage en bouillonnant.

Par simple dissolution dans l'eau froide, et sans addition d'acide, le perborate de soude donne une solution ayant les propriétés de l'eau oxygénée libre ; il constitue donc un réactif commode pour la préparation rapide de l'eau oxygénée.

Grâce à ses 4 molécules d'eau de cristallisation, le perborate se dissout avec abaissement de température.

Ajouté en poudre à SO^2H^2 à 50 p. 100, il donne, après filtration sur du fulmicoton, pour séparer l'acide borique mis en liberté, de l'eau oxygénée à 150 ou 200 volumes. Cette eau oxygénée ne doit être maniée qu'avec précaution, car elle attaque fortement l'épiderme des mains, en produisant une douleur cuisante et une décoloration momentanée de la peau.

La solution de perborate de soude est douée des mêmes propriétés antiseptiques que l'eau oxygénée.

Recherche des fluorures dans les vins. — M. BLAREZ (*Bull. de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1904, p. 321). — On prend 150 cc. de vin, blanc ou rouge ; on s'assure qu'il est légèrement plâtré ; s'il ne l'est pas, on y ajoute une pincée d'un sulfate alcalin quelconque ; on ajoute au vin 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'acétate de baryum ; on agite, et on laisse déposer ; au bout d'un quart d'heure, on jette sur un petit filtre plissé, fait avec du papier Berzélius ; le dépôt recueilli sur le filtre est formé de sulfate de baryum, de quelques matières colorantes, d'une petite quantité de tartrate de baryum et de *tout* le fluor existant dans le vin, qui s'est transformé en fluorure de baryum et qui se dépose avec le sulfate ; on lave le filtre une fois ou deux ; on laisse égoutter ; on fait sécher rapidement ; on incinère dans une capsule en platine à fond rond de 5 centim. de diamètre environ.

D'autre part, on prend une plaque de verre assez mince, bien propre, carrée ou ronde, de 8 centim. de diamètre ou de côté ; on la chauffe soit dans une étuve, soit sur une flamme, et on l'enduit de cire de Carnauba *blanche*, qui présente un point de fusion relativement assez élevé, ce qui est avantageux dans la circonstance ; après refroidissement, on trace, avec un petit poinçon, quelques caractères de façon à mettre le verre à nu.

On recouvre le creuset, qui doit être solidement fixé sur un support, avec la plaque de verre ainsi préparée, le côté enduit en dessous ; on s'assure de l'adhérence parfaite, et l'on chauffe très modérément le fond de la capsule, dans laquelle, avant de l'avoir obturée, on a ajouté un peu de SO^2H^2 pur concentré, de façon à imprégner les matières salines qui s'y trouvent.

Le point *important* est d'obtenir une bonne réfrigération de la

plaque de verre. Pour cela, on surmonte la plaque de verre à refroidir d'un cylindre de même diamètre que la capsule, de 8 à 10 centim de hauteur, fermé, à sa partie inférieure, par une feuille de parchemin solidement attachée. Ce cylindre est bouché, à sa partie supérieure, par un bouchon percé de deux trous donnant passage à deux tubes, l'un allant jusqu'à la partie inférieure, l'autre s'arrêtant au ras du bouchon. Si l'on fait arriver par le premier tube un courant continu d'eau froide, le cylindre se remplit, et l'excès d'eau s'échappe par le second tube, auquel on ajuste un bout de caoutchouc pour rejeter l'eau au dehors. La pression de l'eau applique la membrane de parchemin sur la plaque de verre, qui est ainsi continuellement refroidie.

Au bout d'une heure, on éteint le feu ; on détache la plaque ; on enlève la plus grande partie de la cire avec du papier, après l'avoir fait fondre ; le reste de la cire est enlevé en frottant la plaque avec une poudre à polir, soit du ciment en poudre, soit du carbonate de chaux précipité, qu'on mélange avec un peu de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone. La plaque essuyée est examinée. Lorsque le vin est fluoré par addition d'un antiseptique fluoré, la gravure est nette et se voit à l'œil nu, et l'on peut constater, à la loupe ou au microscope, et au moyen d'une aiguille pointue, que la gravure en creux existe réellement.

Dans la majeure partie des cas, les composés fluorés sont employés comme antiseptiques à dose telle qu'on retrouve 4 à 5 centigr de fluor par litre, ce qui correspond approximativement à 8 ou 10 gr. de fluorure de sodium ou d'ammonium par hectolitre. Pour les vins renfermant du sucre non fermenté, on porte la dose au double de cette quantité. La dose retrouvée est souvent plus faible, soit qu'elle ait été introduite telle, soit que le vin ait attendu longtemps avant d'être analysé, en futailles ou bien en bouteilles. Le fluor se dépose, en effet, en partie seulement et à l'état insoluble, dans les lies, dans lesquelles il est aisé de le retrouver.

On combine, dans le but de rendre les recherches plus difficiles, des fluorures avec des sulfites neutres. On fait également intervenir les benzoates alcalins. Il s'ensuit que la recherche de ces composés, dont chacun d'eux n'existe plus qu'en très faible proportion, est chose très difficile.

Sur la cryoscopie du lait de vache. — M. BASSET
(*Bull. de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1904, p. 325). — Voici les conclusions de ce travail :

1° La constante cryoscopique Δ n'est pas la même pour les laits de toutes les régions ; peut-être même varie-t-elle, pour les laits d'une région déterminée, suivant la saison ; pour les laits normaux de Bordeaux, elle oscille, en été, entre — 0°58 et — 0°59.

2° L'abaissement du point de congélation Δ décroît de $-0^{\circ}06$ pour une addition d'eau de 10 p. 100.

3° A l'aide de la constante cryoscopique, on peut, en appliquant la formule de Winter, déterminer la quantité d'eau ajoutée à un lait.

Rapide et précise, la méthode cryoscopique permet, par un seul essai, d'évaluer le mouillage, et elle est suffisamment sensible pour déceler une addition d'eau de 5 p. 100.

Sur la réfractométrie du lait. — M. BASSET (*Bulletin de la Soc. de pharm. de Bordeaux* de décembre 1904, p. 353). — Voici les conclusions de ce travail :

1° La méthode de MM. Villiers et Bertault (1) est susceptible, comme l'ont montré ces auteurs, de déceler le mouillage des laits.

2° Elle permet de reconnaître une addition d'eau de 10 p. 100 à des laits de composition moyenne, et une addition d'eau de 5 p. 100 à des laits de composition minima.

3° L'auteur croit devoir substituer au chiffre limite établi par MM. Villiers et Bertault un chiffre plus faible : 38 au lieu de 39,5.

4° Il y a parallélisme entre les indications fournies par les méthodes cryoscopique et réfractométrique.

5° Ces deux méthodes physiques d'examen des laits (cryoscopie et examen au réfractomètre) se contrôlant l'une l'autre, leur association permet de conclure au mouillage et de se faire une opinion très nette sur la valeur des laits.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode rapide pour le dosage de la chaux dans le ciment. — M. B. ENRIGHT (*Journal of amer. chem. Society*, 1904, p. 1003). — Cette méthode est basée sur la précipitation de la chaux à l'état d'oxalate et le titrage de celui-ci par le permanganate de potasse. On opère comme suit : 0 gr. 5 de ciment est pulvérisé soigneusement dans un mortier d'agate et placé dans une capsule ; on traite celui-ci par 100 cc. d'eau chaude, dans laquelle on le met en suspension, puis on ajoute 30 cc. d'HCl et quelques gouttes d'eau de brome ; on fait bouillir le tout pendant quelques minutes ; on ajoute un excès d'ammoniaque, et l'ébullition est

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 166.

répétée ; le précipité est séparé du liquide par filtration, lavé une fois, puis redissous par 10 cc. d'HCl mélangés avec 100 cc. d'eau ; on ajoute à cette nouvelle solution un excès d'ammoniaque ; on filtre de nouveau, et, cette fois, le précipité est lavé soigneusement ; il contient tout le fer et l'alumine et à peu près les trois quarts de la silice contenue dans l'échantillon.

Les filtrats mélangés sont rendus légèrement acides par HCl, puis portés à l'ébullition et additionnés de 25 cc. d'une solution saturée d'oxalate d'ammoniaque (les filtrats doivent être suffisamment acides pour que l'oxalate de chaux ne puisse pas précipiter) ; à ce moment, on ajoute de l'ammoniaque chaude diluée, en quantité telle qu'il se trouve dans le liquide 5 cc. au moins d'ammoniaque concentrée. L'ébullition est maintenue pendant cinq minutes, et la solution est abandonnée à une douce chaleur pendant 50 minutes, après lesquelles l'oxalate de chaux est séparé par le filtre et lavé plusieurs fois ; on le titre ensuite avec le permanganate de potasse, suivant les méthodes habituelles.

La méthode demande le cinquième du temps exigé pour le dosage de la chaux d'après les procédés usuels.

H.C.

Recherche du cobalt dans le nickel. — M. STANLEY R. BENEDICT (*Jour. of amer. chemical Society*, 1904, p. 695). — Ce procédé permet de retrouver 1 p. 100 de nickel en présence d'un excès de cobalt. La solution des deux métaux est traitée par un excès de peroxyde de sodium et chauffée à l'ébullition ; ce traitement oxyde le cobalt et non le nickel ; le précipité obtenu est lavé sur un filtre et traité à plusieurs reprises par une solution froide d'acide oxalique, qui dissout les deux hydroxydes, le cobalt donnant un cobaltioxalate complexe ; quelques gouttes de ferri-cyanure de potassium sont ajoutées au liquide pour oxyder le nickel, puis un petit excès de soude caustique. S'il y a du nickel, on obtient un précipité noir ou coloré ; le cobalt n'est pas précipité.

Pour la recherche des deux métaux, l'auteur emploie la méthode suivante : à la solution de ceux-ci il ajoute un excès d'une solution 5N de soude caustique, et il note la couleur du précipité. Avec le cobalt, on obtient un précipité noir-bleu, qui prend, en quelques secondes, une coloration rose clair. La présence d'une petite quantité de nickel retarde quelque peu ce changement de couleur ; s'il y a, au contraire, beaucoup de nickel, le changement de couleur peut ne se produire qu'au bout d'une demi-heure, d'une heure et même davantage ; on obtient alors une couleur gris sale. S'il n'y a pas de cobalt, le précipité est d'un vert pâle. Une très petite quantité de cobalt donne une teinte bleuâtre à cette couleur.

En faisant des essais comparatifs avec des solutions mélangées contenant les sels purs de ces deux métaux, on peut déceler moins de 1 p. 100 de l'un de ceux-ci mélangé dans un excès de l'autre.

H. C.

Détermination colorimétrique du magnésium. — MM. SCHREINER et W. S. FERRIS (*Journ. of amer. chemical Society*, 1904, p 961). — Pour déterminer colorimétriquement des petites quantités de magnésium dans des solutions aqueuses, on précipite, d'abord, le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on redissout ensuite dans AzO^3H , et le magnésium est ensuite dosé indirectement par détermination colorimétrique du phosphate par le molybdate d'ammoniaque.

La solution contenant le sel de magnésium est évaporée à un très petit volume ou même à siccité ; on emploie, comme précipitant, le phosphate de potasse, ajouté en léger excès, et, comme liquide de lavage, une solution d'ammoniaque.

Les réactifs employés sont les suivants :

1° *Solution de molybdate d'ammoniaque.* — 50 gr. du sel pur pour un litre de solution.

2° *Acide nitrique.* — Densité 1,07.

3° *Solution titrée de phosphate de soude.* — 0 gr. 5045 de phosphate de soude pur, fraîchement cristallisé et répondant à la formule $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + 12\text{H}^2\text{O}$, sont dissous dans l'eau ; on ajoute 100 cc. de AzO^3H ($D = 1,07$) et le tout est dilué à un litre. L'acide est ajouté pour éviter l'altération de la solution par la silice du flacon. 1 cc. de cette solution = 0 gr. 0001 de P^2O^5 ou 0 gr. 0000342 de Mg.

4° *Solution colorimétrique type.* — Celle-ci est préparée en diluant 10 cc. de la solution de phosphate de soude (3) à environ 80 cc. ; on ajoute 9 cc. d' AzO^3H (2) et 8 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque (1), et l'on amène le tout à 100 cc. ; après vingt minutes d'attente, cette solution est prête pour l'usage. Chaque cc. de celle-ci = 0 gr 00001 de P^2O^5 ou 0 gr. 00000342 de Mg.

5° *Solution d'ammoniaque ordinaire concentrée.*

6° *Liquide de lavage ammoniacal.* — Une partie d'ammoniaque concentrée ($D = 0,9$) et 9 parties d'eau. Ce liquide doit être exempt de silice, et, pour cette raison, on doit employer de préférence de l'ammoniaque redistillée.

7° *Oxalate d'ammoniaque* — Solution saturée.

8° *Réactif du phosphate.* — Dissoudre 17 gr. 4 de phosphate acide de potassium K^2HPO^4 et 100 gr de chlorure d'ammonium dans environ 900 cc. d'eau ; ajouter 50 cc. d'ammoniaque concentrée ($D = 0,9$) et diluer à 1 litre. 1 cc. de cette solution précipite 2 mgr. 4 de magnésium.

9° *Papier à filtrer.* — Il doit être exempt de silice (papier de Schleicher et Schüll, n° 589 ou 590 de 7 centimètres de diamètre).

Colorimètres. — Les auteurs ont employé, pour l'essai, deux sortes de colorimètres, dont le premier est composé de deux tubes gradués, contenant, l'un la solution type, l'autre la solution à analyser ; ces deux tubes sont placés côte à côte, et leur coloration est équilibrée en augmentant plus ou moins la dilution de l'un des tubes ; le deuxième système de colorimètre se compose aussi de deux tubes placés parallèlement, mais, dans l'un de ces tubes, l'équilibre de la coloration est obtenu par l'intermédiaire d'un tube qui glisse dans le tube contenant la solution à analyser et fait varier l'épaisseur de la couche liquide.

Pour l'essai, on procède de la façon suivante : 50 cc. de la solution dans laquelle on dose la magnésie sont exactement mesurés et mis à évaporer dans une capsule ; on ajoute 1 goutte d'ammoniaque, et 2 à 3 gouttes de solution d'oxalate d'ammoniaque ; on évapore à siccité au bain-marie ; après refroidissement, on ajoute 1 cc. du phosphate en solution ; on agite le résidu avec une baguette de verre, et l'on abandonne pendant environ deux heures ; pour laver le précipité de phosphate ammoniacomagnésien, on ajoute 5 cc. environ du liquide ammoniacal de lavage dans la capsule, en imprégnant les parois, et l'on filtre sur un petit filtre ; on répète cinq fois l'opération de lavage du filtre et de l'entonnoir, jusqu'à ce que le filtratum mesure approximativement 50 cc. ; on rince une fois la capsule et l'entonnoir avec environ 5 cc. d'eau froide ; on jette toutes les eaux de lavage, et l'on place le filtre sur une fiole bien propre ; on ajoute 5 cc. d' AzO^3H dans la capsule, en humectant les parois de celle-ci, puis on verse ce liquide sur l'entonnoir ; la capsule est lavée cinq fois avec de l'eau chaude (5 cc. environ chaque fois), et l'on continue le lavage du filtre jusqu'à ce qu'on obtienne environ 45 cc. de filtratum : on refroidit celui-ci, et on lui ajoute 4 cc. de la solution de molybdate d'ammoniaque ; 20 minutes après, on compare la couleur de cette solution avec la solution colorimétrique type.

H. C.

Essai des explosifs. — M. C. E. MUNROE (*Comptes rendus du 5^e Congrès international de chimie*, p. 481). — A la suite des recherches sur la stabilité des différents explosifs, le gouvernement des Etats-Unis soumet toutes les nitrocelluloses et les poudres sans fumée à l'essai d'Abel, à l'essai à l'explosion, à l'essai de 135 degrés ou essai allemand et à l'essai de Vieille.

Les constantes adoptées pour l'essai d'Abel sont : pour la nitrocellulose, 40 minutes à 65 degrés 5 ; pour les poudres à base de nitrocellulose, 10 minutes à 100 degrés, et, pour les poudres à base de nitroglycérine, 20 minutes à 65-degrés 5.

Il est convenu que, pour l'essai à l'explosion :

Une nitrocellulose ne doit pas exploser au-dessous de 186 degrés ;

Une poudre à base de nitrocellulose au-dessous de 177 degrés ;

Une poudre à base de nitroglycérine au-dessous de 170 degrés.

Pour l'essai de Vieille, s'effectuant à 110 degrés :

10 heures pour les nitrocelluloses ;

20 » pour les poudres fines à base de nitrocellulose ;

30 » pour les poudres grosses à base de nitrocellulose.

Cet essai ne s'applique pas aux poudres à base de nitroglycérine.

L'analyse des poudres sans fumée comporte la dissolution du produit finement divisé dans un mélange de 2 parties d'éther avec 1 partie d'alcool et la prise d'une partie aliquote du liquide surnageant, dans lequel la nitrocellulose soluble est déterminée par évaporation à siccité ; ou bien le liquide entier est filtré sur un creuset de Gooch, lavé à l'alcool éthéré, et la perte, moins quelques produits volatils, est comptée comme nitrocellulose. Cette dernière méthode est très ennuyeuse à cause de la viscosité de la solution

M. F. W. Smith (*Journal of amer. chem. Society*, 23, p. 585) dose le soufre dans les gélatines dynamites, en attaquant l'échantillon dans un creuset d'argent par une solution alcoolique de soude caustique, évaporant le résidu à siccité, fondant ensuite avec de la potasse caustique et du nitrate de potassium, dissolvant dans l'acide acétique, filtrant et précipitant les sulfates comme de coutume.

P. T.

Examen du pétrole et de ses produits. — M. SAM. S. SADTLER (*Comptes rendus du 5^e Congrès international de chimie*, p. 305) — Cet article résume la pratique des laboratoires américains s'occupant de ces produits

Poids spécifique. — Dans les usines, les aréomètres Baumé sont exclusivement employés. Ils sont divisés en quarts et dixièmes de degré, ces derniers ayant une limite d'exactitude correspondant à environ 0,0002 du poids spécifique à 15 degrés. Le picnomètre de Squibb et la balance Westphal sont employés.

Distillation des pétroles bruts. — La méthode d'Engler est employée généralement. Le fractionnement est conduit ainsi : 1^o jusqu'à 150 degrés ; 2^o de 150 à 290 ou 300 degrés, en trois fractions, cela dépendant en partie de la nature du pétrole brut.

Pour les huiles lourdes, utilisées comme fondants pour l'asphalte, la perte par volatilisation à température relativement basse fut longtemps employée.

La méthode du Laboratoire d'essai de New-York est la sui-

vante : 20 gr. sont chauffés pendant sept heures à 162 degrés, dans une capsule de verre à parois verticales de 56 millim de diamètre et de 33 millim. de hauteur, placée dans une étuve munie de deux thermomètres, dont l'un est placé dans une capsule, semblable et vide, et l'autre dans l'atmosphère de l'étuve.

On doit maintenir la température constante pendant la durée de l'essai.

Point d'inflammabilité. — Cet essai se fait ordinairement avec l'appareil clos du Conseil de salubrité de l'Etat de New-York. Pour de nombreuses déterminations industrielles, le petit appareil de Tagliabue est utilisé.

Détermination du goudron. — On emploie de la gazoline à 88 degrés, le résidu étant pesé comme goudron.

Détermination de la paraffine. — Pour les pétroles à base de paraffine, on emploie la méthode de Holde à l'alcool étheré, et, pour les pétroles à base de paraffine et de combinaisons asphaltiques, tels que les pétroles du Texas, et pour certains produits commerciaux (résidus de pétrole employés dans la composition des asphaltes), la méthode de Richardson (*Journal of. Society chem. Ind.*, 21, p. 690) est plus appliquée. Le goudron est d'abord extrait par la gazoline à 88 degrés; la solution est lavée avec SO_2H^2 concentré, et la paraffine est obtenue pure par précipitation à l'aide de la solution d'alcool étheré à — 20 degrés.

Chaleur spécifique. — MM. Gill et Healy (*Technology Quarterly*, 15, p. 74) déterminent la chaleur spécifique des naphtes et des kérosènes par le calorimètre de Regnault.

Examen de la benzine. — Le Laboratoire d'essai de New-York emploie l'appareil décrit par M. Sydney Young (*Journal chem. Soc. Londres*).

Coloration. — On emploie des colorimètres de Stammer, gradués par la Standard Oil Company.

Dosage du soufre. — Cette détermination est très importante dans les huiles brutes et dans les produits de distillation des pétroles de l'Ohio, de la Californie, du Texas et du Canada.

La méthode Carius est employée universellement pour les pétroles bruts, quoique la méthode Sauer soit applicable à certains pétroles contenant des produits sulfurés organiques. L'auteur a constaté cependant, que, même lorsqu'il y a beaucoup de soufre libre, comme dans les pétroles du Texas, il est extrêmement difficile d'avoir tout le soufre.

Pour les distillatums contenant de petites quantités de soufre, la méthode d'Engler est préférable.

Essai de combustion. — La lampe Sayboldt est employée.

Viscosité. — Les appareils de Sayboldt sont principalement employés, mais, comme ils sont la propriété exclusive de la Standard Oil Company, leur usage n'est pas général.

L'appareil A sert pour les déterminations à 20 degrés

(70° Fahr.) ; B à 43 degrés 4 (110° Fahr.) et C à 100 degrés (212° Fahr.). On prend 60 cc. de pétrole pour l'essai.

L'appareil de Redwood, employant 100 cc. de pétrole, vient ensuite. L'appareil de Tagliabue se rapproche le plus de celui de Sayboldt.

Les appareils Engler et Doolittle sont aussi utilisés, ce dernier par les Compagnies de chemins de fer particulièrement.

Essai de congélation. — Ordinairement déterminé dans un flacon à échantillon, après entière congélation. Le point auquel le pétrole recommence à se liquéfier est pris ordinairement comme degré de congélation.

P. T.

Analyse des essences de térébenthine et recherche des essences de pétrole dont elles peuvent être additionnées.

— M. MAC CANDLESS (*Jour. of amer. chemical Society*, 1904, p. 981). — L'auteur montre que la détermination de la densité et du chiffre d'iode ont peu de valeur pour juger de la falsification des essences de térébenthine. La méthode polarimétrique d'Armstrong est meilleure, mais elle est longue, et l'on ne peut déterminer une addition de *kérosène* (essence minérale) inférieure à 5 p. 100. L'auteur a étudié, pour la recherche de cet adultérant, une méthode basée sur la mesure de l'indice de réfraction des produits résultant de la distillation à la vapeur après polymérisation : 100 cc. d'essence sont placés dans une fiole de 600 cc. de capacité et additionnés de 50 cc. de SO_2H^2 concentré ; cette addition est faite graduellement au moyen d'une burette, en ayant soin d'agiter constamment et de refroidir ; 25 cc. d'eau sont ensuite ajoutés au mélange, et le contenu de la fiole est distillé dans un courant de vapeur jusqu'à obtention d'un distillatum total de 100 cc. L'indice de réfraction est ensuite déterminé sur quelques gouttes du produit qui se sépare du distillatum. Le reste de celui-ci est mesuré approximativement et traité avec un égal volume de SO_2H^2 fumant dans une fiole fermée. Le mélange résultant de ce traitement est versé dans l'eau froide ; le produit qui se sépare est distillé dans un courant de vapeur, jusqu'à ce qu'on obtienne 100 cc. de distillatum ; l'indice de réfraction est pris de nouveau ; on traite une deuxième fois le produit par deux fois son volume de SO_2H^2 fumant, et les opérations précédentes sont répétées : on exprime les résultats suivant l'échelle centésimale du butyroréfractomètre de Zeiss à la température de 25 degrés, en employant la lumière du sodium comme éclairage. Les essences de térébenthine, après la troisième polymérisation, ne donnent jamais un chiffre plus bas que 30, lorsqu'elles sont composées d'essence pure, tandis que celles qui contiennent 1 p 100 de *kérosène* donnent un chiffre plus bas que 25, chiffre qui peut être réduit à 22 par continuation du traitement à SO_2H^2 fumant. La méthode n'est pas quan-

titative, mais elle peut donner un renseignement utile en déterminant la teneur minima de l'essence de pétrole contenue.

H. C.

Essai du sulfate de quinine. — M. H. PAUL (*Chemist and druggist*, 1904, p. 428). — L'auteur étudie le procédé de la Pharmacopée britannique pour la recherche de la cinchonidine dans la quinine, et il indique une méthode plus exacte, qui dépend de l'apparition ou de la non-apparition de cristaux dans l'éther dans des conditions parfaitement précises. Les détails de la méthode sont les suivants : 1 gr. de sulfate de quinine est dissous dans 100 cc. d'eau bouillante ; après refroidissement, la solution est filtrée, afin de séparer les cristaux de sulfate de quinine, et le filtratum est évaporé jusqu'au volume de 30 cc.; quelques cristaux de sel se séparent pendant cette évaporation, et on les enlève en filtrant sur un petit tampon de coton ; le nouveau filtratum est ramené exactement à 30 cc. avec de l'eau ; 5 cc de cette solution sont traités par 5 gouttes d'ammoniaque et agités dans un tube fermé avec 1 cc. d'éther ; si, au bout d'une heure, aucun cristal ne se forme dans la solution, c'est que la quantité de cinchonidine contenue dans les 5 cc. de solution est inférieure à 0 gr. 004 et, par conséquent, dans l'échantillon original, inférieure à 3,24 p. 100 ; dans le cas où il se produit des cristaux, des quantités moindres de solution (4 cc. 5, 4 cc., 3 cc. 5) sont agitées avec l'éther et l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'on arrive, avec 0 cc 5 de solution au minimum, à ne plus avoir de cristaux, tandis que les autres quantités de solution donnent une légère cristallisation après douze heures de repos. En considérant qu'une légère cristallisation indique 0 gr. 004 de cinchonidine, on peut, sur cette base, calculer le pourcentage de cinchonidine dans l'échantillon essayé.

La cinchonidine possède une solubilité anormale dans l'éther ; lors qu'on agite une solution aqueuse de celle-ci avec l'éther, la solution étherée reste sursaturée, mais dépose des cristaux lorsqu'on l'abandonne au repos.

Une solution de quinine dans l'éther est un meilleur dissolvant de la cinchonidine que l'éther lui-même ; c'est pourquoi, dans la méthode précédente, l'auteur élimine la plus grande partie de cet alcaloïde avant d'appliquer l'essai.

H. C.

Séparation du thorium d'avec le cérium, le lanthane et le didyme par l'acide métanitrobenzoïque. — M. A. C. NEISH. (*Journ. of amer chemical Society*, 1904, p. 780. — L'auteur a constaté que l'acide métanitrobenzoïque précipite quantitativement le thorium en solution nitrique neutre, tandis que le cérium, le lanthane et le didyme ne sont pas précipités. Une séparation quantitative du thorium

peut être obtenue, par deux précipitations avec le réactif indiqué, dans des solutions neutres diluées. Le méthanitrobenzoate de thorium obtenu par une première précipitation est mieux dissous par AzO^3H dilué que le thorium précipité à l'état d'hydrate au moyen d'un excès de potasse. Le précipité étant redissous dans AzO^3H et la solution étant évaporée pour enlever AzO^3H libre, on répète la précipitation avec l'acide méthanitrobenzoïque.

Le réactif peut être préparé facilement en partant de l'acide benzoïque ; comme les dérivés ortho et para réagissent similairement, mais moins complètement, le produit provenant de la nitration directe de l'acide benzoïque, qui contient 75 p. 100 d'acide méta, peut servir tel quel.

Cette méthode donne de bons résultats pour l'analyse des sables monazités, et elle est plus avantageuse que la méthode de Metzger à l'acide fumarique, car elle évite l'emploi de l'alcool.

H. C.

Dosage de l'arsenic dans les aciers. — M. NORRIS (*J. Soc. Chem. Ind.*, 21, p. 393). — On dissout l'échantillon dans un mélange d'HCl et de perchlorure de fer, lequel a été purifié par ébullition avec du zinc métallique ; on distille le chlorure arsénieux, et on le recueille dans de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfure de zinc. Le précipité de sulfure d'arsenic est ensuite traité par une méthode courante.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Analisi chimica qualitativa, par M. TORTELLI, directeur du Laboratoire des douanes, à Gênes (Italie). 1 vol. de 336 pages, chez l'auteur. — Le volume du Dr Tortelli est intéressant à signaler par la forme claire et précise sous laquelle il est présenté. Après avoir décrit le mode opératoire employé dans les essais par voie sèche et par voie humide, il donne successivement les réactions des métaux et des métalloïdes, en indiquant, pour chacun de ces groupes, la méthode systématique permettant de les séparer et de les caractériser. X. R.

Annali del laboratorio chimico centrale delle gabelle, par le Dr VILLAVECCHIA, 1904, 2 vol. — Dans le 1^{er} volume, qui contient 602 pages, les sujets suivants sont traités : eaux, produits chimiques divers, engrais, chaux et ciments, combustibles, huiles minérales, substances grasses, produits de la laiterie.

Dans le 2^e volume (647 pages), il est question des huiles essentielles, des substances amylicées et sucrées, des spiritueux et des liqueurs, des bières, des vins, des substances colorantes, des substances tanniques, des encres, des vernis et des textiles.

Ces volumes sont remplis de documents analytiques fort intéressants.

La question du lait. — Mouillage et écérémage. — Analyse et cryoscope. par A. LAJOUX, directeur du Laboratoire municipal de Reims. — L'auteur montre, dans ce travail, les services que peut rendre la cryoscopie pour la recherche du mouillage du lait. Nos lecteurs trouveront, dans un des prochains numéros de ce Recueil, un résumé de ce travail, que son auteur a bien voulu nous faire.

Constitution de la terre arable, par A. DELAGE et H. LEGATU, brochure de 25 pages (Coulet, éditeur, à Montpellier). — Les auteurs ont entrepris une étude des terres au point de vue minéralogique. Pour faire cette étude, ils agglomèrent la terre en la mouillant, puis ils la font sécher et l'imprègnent à chaud d'une colle qui, après refroidissement, donne une masse résistante, dans laquelle on peut tailler des plaques minces, qu'on examine au microscope polarisant et à la lumière parallèle.

Les auteurs concluent de leur étude que l'analyse complète d'une terre doit comprendre les analyses minéralogique et chimique.

Agenda Lumière pour 1905 — 1 petit vol. de 396 p. (chez A. Lumière et ses fils, à Lyon). — Ce petit volume contient tous les renseignements qui sont de nature à intéresser les personnes qui s'occupent de photographie. Voici comment il est divisé : 1^o renseignements généraux; 2^o documents physiques; 3^o documents chimiques; 4^o documents photographiques. C'est naturellement cette dernière partie qui est la plus développée et dans laquelle on trouvera, classés méthodiquement, de nombreux renseignements, des résultats et des formules.

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, 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).

ON DEMANDE à acheter un dictionnaire de Wurtz. — Adresser les offres à M. Harchelon, usine de Lampaul, par St-Renan (Finistère).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse du plomb industriel. — Dosage des impuretés : cuivre, nickel, zinc, fer, arsenic, antimoine, argent, soufre, bismuth, étain,

Par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

On dissout 5 gr. de plomb dans AzO^3H étendu, contenant 86 cc. d' AzO^3H à 36° B. ; après l'attaque, la solution contient ainsi un excès de 80 cc. d' AzO^3H .

On étend à 300 cc. et l'on dépose, avec un courant de 0,2 ampère, le plomb à l'état de peroxyde sur la toile de platine qui sert ici d'anode.

Cette électrolyse n'a pas pour objet l'évaluation de la teneur en plomb, car le peroxyde de plomb a entraîné, au moins en partie, l'argent, le bismuth et l'antimoine ; mais cette électrolyse a pour but de laisser un liquide exempt de plomb, dans lequel il sera, dès lors, facile de doser les impuretés. Lorsqu'une petite prise d'essai ne précipite plus par SO^4H^2 étendu après quelques minutes d'attente, le liquide ne contient plus de plomb, ou tout au moins il en contient assez peu pour ne pas gêner le dosage des impuretés. On retire alors l'anode ; on dissout à chaud dans le bain le dépôt métallique qui a pu se former sur la spirale, puis on retire celle-ci.

Dosage du cuivre. — Le bain est additionné de 5 cc. de SO^4H^2 , puis évaporé jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes fumées blanches sulfuriques. On étend d'eau après refroidissement. On ajoute 17 cc. d' AzO^3H ; on complète le volume à 300 cc. et on laisse déposer le sulfate de plomb, s'il y en a, au fond du verre. Enfin, on électrolyse le cuivre. Si le cuivre déposé était taché d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, on dissoudrait le dépôt dans un mélange (étendu d'eau) de 10 cc. de SO^4H^2 et 20 cc. d' AzO^3H , et l'on électrolyserait de nouveau, au besoin en présence de sulfate de plomb et de fer (1).

Dosage du nickel et du zinc. — On opère suivant les indications que nous avons données dans une note précédente (2). La présence du fer ne nuit pas au dosage du nickel. C'est seulement avant l'électrolyse du zinc que le fer est éliminé par filtration, comme nous l'avons indiqué.

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 1904, p. 900.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 1.

Dosage du fer. — L'hydrate ferrique, filtré et lavé, est dissous dans HCl, reprécipité par AzH^3 , filtré, lavé, redissous dans HCl. Enfin, on dose le fer volumétriquement par la méthode iodométrique (1).

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — 5 gr. de plomb en copeaux très fins sont introduits dans un ballon de 300 cc. environ, avec 15 cc. de SO^2H^2 concentré. On chauffe pour attaquer ; après attaque, on laisse refroidir, puis on ajoute 15 gr. de sulfate ferreux. On monte l'appareil distillatoire que nous avons décrit (2). On introduit par le tube à boule 150 cc. d'HCl, puis on distille l'arsenic, qu'on dose volumétriquement. On distille ensuite l'antimoine de la façon suivante :

Le liquide qui est resté dans le ballon, et qui tient en dissolution le plomb, ainsi que ses impuretés, moins l'arsenic, est versé dans un ballon de 650 cc., dont le fond a été préalablement recouvert extérieurement d'un enduit qui lui permet de supporter une haute température (3). On introduit dans ce ballon 150 cc. de chlorure de zinc (4) ayant pour densité 2,00 ; puis on distille l'antimoine à l'état de chlorure, en faisant passer, pendant tout le temps de l'opération, un courant d'HCl gazeux (5). Le chlorure d'antimoine est reçu dans une fiole contenant de l'eau refroidie extérieurement par de l'eau froide. Vers la fin de la distillation, on voit passer, par le tube de dégagement, des fumées blanches ; on arrête la distillation lorsque ces fumées blanches ont fini de passer. Le tube de sortie du ballon, au lieu d'être coudé à angle droit, est coudé à angle aigu, de façon à faciliter le départ des vapeurs lourdes constituées par le chlorure d'antimoine. Un fourneau à couronne (Wiesnegg) chauffe le fond du ballon uniformément, ce qui évite les soubresauts. Une feuille d'amiante, enfilée par le col et reposant sur la partie supérieure du ballon, rend la température encore plus homogène et protège le bouchon de caoutchouc contre les atteintes de la chaleur. La partie distillée

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 220.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 241.

(3) Cet enduit s'obtient en plongeant le ballon dans une bouillie très claire de terre à four, délayée dans de l'eau tenant en suspension un peu de magnésic. Lorsqu'on a plongé le ballon dans ce liquide, on l'en retire ; on le sèche et l'on recommence cette manipulation deux ou trois fois.

(4) C'est Ulke (*Enginer. and mining Journal*, 1898, p. 727) qui a préconisé le premier le chlorure de zinc pour la séparation de l'antimoine dans le cuivre par distillation ; mais, d'après la méthode qu'il indique, il ne faut pas moins de trois distillations successives pour avoir la totalité de l'antimoine.

(5) Celui-ci est obtenu par addition continue et régulière de SO^2H^2 à la solution d'HCl du commerce, ces deux liquides étant exempts d'arsenic.

est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'HCl en léger excès, enfin traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite l'antimoine. Le sulfure d'antimoine est filtré, lavé avec, une solution d'acide sulfhydrique, puis dissous dans un mélange de 200 cc. de sulfhydrate de sodium spécial (1) et de 40 cc. de cyanure de potassium à 20 p. 100. On électrolyse l'antimoine avec un courant de 0,4 ampère.

Dosage de l'argent. — 25 gr. de plomb sont dissous dans 50 cc. d' AzO^3H additionné de 50 cc. d'eau. Dans la solution chaude (90 degrés environ), on ajoute quelques gouttes d'HCl, et l'on maintient le liquide à cette température jusqu'à ce que le précipité de chlorure d'argent soit bien assemblé. On filtre le chlorure d'argent ; on le lave à l'eau chaude et on le reprend par 60 cc. de cyanure de potassium à 20 p. 100 ; on étend à 300 cc., et l'on électrolyse avec un courant de 0,4 ampère. L'argent déposé est dissous dans l'acide nitrique étendu, puis dosé volumétriquement au moyen du sulfocyanure.

Dosage du soufre. — On électrolyse 5 gr. de plomb en solution nitrique, comme il a été dit plus haut. Les eaux nitriques, privées de plomb, sont évaporées à siccité avec HCl. Des évaporations répétées avec HCl chassent l'acide nitrique libre et combiné. On reprend finalement par de l'eau aiguisée d'HCl, et l'on précipite le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Dosage du bismuth et de l'étain. — 40 gr. de plomb sont dissous dans AzO^3H étendu. La solution est évaporée à siccité au bain-marie ; on ajoute de l'eau ; on détache avec une baguette de verre la croûte blanche qui adhère aux parois ; on évapore de nouveau au bain-marie ; on précipite encore avec de l'eau, et l'on continue de la même façon trois ou quatre fois encore. Lorsque la masse desséchée sur le bain-marie ne répand plus du tout l'odeur d' AzO^3H , on verse, sur le contenu refroidi de la capsule, une solution froide de 1 partie d'azotate d'ammoniaque dans 500 parties d'eau ; on laisse pendant quelque temps en contact ; on filtre la solution contenant le nitrate de plomb (2). On lave avec la solution de nitrate d'ammoniaque, mais sommairement, de peur de dissoudre du bismuth. Le résidu contient, avec un reste de plomb, la totalité du bismuth, qui peut être accompagné d'arsenic, d'antimoine et d'étain.

Ce résidu est dissous dans HCl ; on précipite par un courant d'hydrogène sulfuré le bismuth et l'étain, en même temps que

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 281.

(2) D'après Frésenius (*Analyse quantitative*).

l'arsenic, l'antimoine et le plomb qui les accompagnent. On filtre et on lave avec une solution d'hydrogène sulfuré, puis avec du carbonate d'ammoniaque, qui dissout le sulfure d'arsenic. Les sulfures sont repris par du sulfhydrate d'ammoniaque jaune étendu, qui dissout l'étain et l'antimoine. Les sulfures de plomb et de bismuth, qui restent, sont convertis à l'état de sulfates, et le bismuth est dosé électrolytiquement (4). La solution de sulfhydrate contenant l'étain accompagné d'antimoine est acidulée par HCl, qui précipite les sulfures d'étain et d'antimoine. Ces sulfures sont dissous dans le mélange de sulfhydrate de sodium et de cyanure de potassium indiqué plus haut, à propos de l'antimoine; le bain est débarrassé de l'étain par le courant ($I = 0,4$ amp.). Les eaux-mères sont acidulées par HCl, qui précipite l'étain à l'état de sulfure. Ce précipité, une fois lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré, est dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune. Cette solution est ensuite évaporée au bain-marie à siccité. Le résidu obtenu est attaqué par 10 gr. de chlorate de potassium en solution dans un excès d'HCl.

La solution d'étain ainsi obtenue est évaporée de nouveau à siccité au bain-marie, et le résidu est repris par 300 cc. d'HCl pur ordinaire et de l'eau. On filtre cette nouvelle solution, et l'on y fait dissoudre 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque pur; enfin, on l'électrolyse après l'avoir étendue à 300 cc. et l'avoir chauffée à 90 degrés environ. La température du bain sera maintenue à une température de 40 à 60 degrés pendant tout le cours de l'électrolyse. Le courant employé est de 1 ampère.

Composition

VARIÉTÉS de plomb	Cu	As	Sb	Sn	Ni + Co + Zn	Fe	Ag	Bi	Mn	S
1.....	0,013	0,007	0,026	0,000	0,013	0,006	»	0,015	»	»
2.....	0,000	0,118	0,000	0,000	0,010	0,015	0,0009	0,030	0,000	0,018
3.....	0,010	0,004	0,018	0,000	0,025	0,003	traces	0,012	0,000	»
4.....	0,005	0,002	0,028	»	0,028	0,011	»	0,028	0,000	»
5.....	traces	»	0,003	0,000	0,005	0,012	»	0,091	»	»
6.....	0,000	0,000	0,008	0,021	0,007	0,014	0,0003	0,120	»	»
7.....	0,040	0,007	0,010	0,000	0,016	0,010	traces	traces	0,000	»
8.....	traces	0,024	0,008	0,000	0,008	0,015	0,0015	0,030	»	»
9.....	0,133	»	0,081	0,000	traces	traces	1,9550	0,012	»	»
10.....	0,003	0,005	0,036	0,090	0,100	0,064	»	0,014	»	»
11.....	traces	»	traces	»	0,012	traces	traces	0,480	»	»
12.....	0,057	»	traces	0,000	traces	0,002	traces	traces	»	»
13.....	traces	»	traces	0,000	traces	0,003	traces	0,004	»	»

(4) *Comptes rendus*, 1904, t. 139, p. 366.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sur la cryoscopie du lait,

Par M. A. DESMOULIÈRE (1).

Des recherches nombreuses ont été exécutées assez récemment par divers auteurs, dans le but de montrer la valeur de la cryoscopie dans l'examen du lait. De l'ensemble de ces recherches, il découle que le point cryoscopique du lait normal ne varie qu'entre des limites très étroites (de $-0^{\circ}55$ — à $0^{\circ}57$) ; le chiffre de $-0^{\circ}55$ est le plus généralement obtenu pour les laits de mélange, ce qui est le cas ordinaire, au moins pour les laits vendus dans les grandes villes.

Est-ce à dire, comme on pourrait avoir une tendance à le croire, que la cryoscopie puisse suppléer l'analyse chimique ? Nous ne le croyons pas. Tout d'abord, fait déjà signalé, le point de congélation n'étant pas influencé par les matières grasses en suspension, l'écémage passerait inaperçu. En admettant même qu'on possède, sur un lait, les deux renseignements suivants : point cryoscopique $-0^{\circ}55$ et dosage du beurre voisin de 38 gr. par exemple, il serait impossible de conclure, alors que le dosage des autres éléments du lait n'aurait pas été exécuté. Autrement dit, la cryoscopie ne doit intervenir dans l'appréciation de la pureté d'un lait que comme une donnée de plus dans l'analyse.

L'attention a déjà été appelée sur les additions possibles de divers corps capables, après mouillage du lait, de ramener le point cryoscopique à sa valeur initiale. Nous ne parlerons pas des additions de sucre et de sel : les doses nécessaires rendent ces produits décelables facilement au goût. Mais il existe un certain nombre d'autres composés dont l'analyse chimique seule pourra révéler la présence, et il est évident que les falsificateurs y auraient recours le jour où la cryoscopie servirait de base pour affirmer le mouillage.

Ainsi, Nencki et Podezaski (2) ont constaté que l'addition de 0 gr. 125 de bicarbonate de soude à 100 cc. de lait normal ($\Delta = -0^{\circ}56$) amène le point de congélation à $-0^{\circ}61$. Nous avons obtenu sensiblement les mêmes résultats : un lait $\Delta = -0^{\circ}53$, additionné, pour 100 cc., de 1 cc. de solution de bicarbonate de soude à $\frac{1}{20}$ (soit 0 gr. 50 de bicarbonate de soude pour un litre de lait) a fourni $\Delta = -0^{\circ}55$; additionné de 2 cc. de la même solution, il a fourni $\Delta = -0^{\circ}58$.

(1) Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 5 novembre 1904.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 275.

Les auteurs précédemment cités ont constaté de même qu'un lait ($\Delta = -0^{\circ}56$), additionné de 0 cc. 2 de formaline à 40 p. 100, donnait $\Delta = -0^{\circ}93$; dans tous ces cas, le lait ne présentait ni saveur, ni odeur spéciales.

Le phosphate de soude n'a que peu d'influence sur le point de congélation : ainsi, un lait ($\Delta = -0^{\circ}53$), additionné, pour 100 cc., de 1 cc. solution de phosphate de soude à $\frac{1}{20}$ (soit 0 gr. 50 phosphate de soude pour un litre de lait), nous a donné $\Delta = -0^{\circ}54$.

Mais il est un autre produit, qui est assez fréquemment employé dans la falsification de certaines denrées alimentaires et dont l'addition au lait, même à faible dose, peut induire en erreur au point de vue des recherches cryoscopiques : c'est la glycérine.

Nous avons constaté, en effet, qu'un lait ($\Delta = -0^{\circ}53$), additionné dans les proportions suivantes :

100 cc. de lait	+ 2 cc. de solution de glycérine à $\frac{1}{20}$	donnait $\Delta = -0^{\circ}55$.			
—	—	4 cc.	—	—	$\Delta = -0^{\circ}57$.
—	—	6 cc.	—	—	$\Delta = -0^{\circ}59$.

Le même lait initial ($\Delta = -0^{\circ}53$), additionné, pour 100 cc., de 5 cc. d'une solution de glycérine à $\frac{1}{30}$, nous a donné le même chiffre $\Delta = -0^{\circ}53$. Par conséquent, dans cet essai, l'addition à un litre de lait de 50 cc. d'eau (soit un mouillage de $\frac{1}{20}$) peut passer inaperçu à l'aide de 1 gr. de glycérine.

Ces quelques exemples suffisent à montrer que très souvent la cryoscopie peut se trouver en défaut et qu'elle ne doit entrer en ligne de compte que jointe à l'analyse chimique.

De cet ensemble de recherches seulement, il sera permis de tirer des conclusions et, sinon d'empêcher la fraude, tout au moins de la limiter.

Sur l'emploi de la méthode viscosimétrique pour le contrôle du lait,

PAR le D^r STEPHAN BOGDAN,

Dans une courte note publiée dernièrement dans ce Recueil(1), M. P. Micault a proposé, pour le contrôle du lait, la méthode viscosimétrique.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1094, p. 93.

Il est certain que M. Micault n'a pas eu connaissance de mon travail antérieur traitant le même sujet. Je crois donc devoir rappeler qu'en 1903, j'ai publié, dans le *Bulletin de l'Association pharmaceutique de Roumanie*, ma leçon d'ouverture faite à l'Université de Genève, le 16 avril de la même année, leçon dans laquelle je montrais l'importance de la mesure viscosimétrique pour le contrôle du lait.

On lit, à la page 14 de la brochure reproduisant cette leçon(1), les lignes suivantes :

« J'ai montré autrefois que le coefficient de viscosité des urines normales est constant, mais que ce coefficient peut varier même quand la densité des diverses urines est identique. Il nous décèlera en ce cas des substances pathologiques (2). Cette méthode pourra rendre service aussi dans l'analyse des liquides alimentaires. Dernièrement, Parmentier (3) a proposé, dans le même but, la cryoscopie, en tenant compte des travaux de Jordis (4), de Winter (5) et de Bordas et Génin (6), qui ont trouvé que le lait est toujours isotonique avec le sang et qu'il doit, par conséquent, avoir normalement le même point de congélation. Seulement, si cette méthode décèle la dilution du lait, elle n'est pas capable de déceler l'écrémage, ni la présence des corps étrangers qui sont souvent ajoutés en très petites quantités à ce liquide pour mieux le conserver. Il résulte encore de mes recherches que même de très petites quantités de formaldéhyde, d'acide borique ou de borax modifient d'une manière évidente la constante viscosimétrique. »

« La détermination du coefficient de viscosité du lait va donc compléter les mesures cryoscopiques. Le viscosimètre d'Ostwald à large capillaire est indiqué dans ce cas » (7).

Dans une note ultérieure, publiée dans une revue peu connue en France (8), j'ai démontré que la détermination de la viscosité

(1) ST. BOGDAN, *L'importance des méthodes physico-chimiques pour les sciences médicales*, Bucarest, broch. 8°, 1903.

(2) ST. BOGDAN, *Application des méthodes physico-chimiques à l'analyse des liquides de l'organisme*, Genève, 1902.

(3) PARMENTIER, *Bulletin de l'Acad. méd.*, 1902.

(4) J. E. JORDIS, *Über Milchanalyse*, Erlangen, 1894.

(5) WINTER, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 121, 1895, p. 696.

(6) BORDAS et GÉNIN, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 123, 1896, p. 425.

(7) PH. A. GUYE et ST. BOGDAN, *Archives des sciences physiques et naturelles*, Genève, 1903, p. 502.

(8) ST. BOGDAN, *Bulletin de l'Association pharmaceutique de Roumanie*, 1904, p. 152.

du lait, mesure simple et d'une grande sensibilité, peut donner des indications précises en ce qui concerne le mouillage et surtout l'écémage du lait.

On trouvera dans le travail mentionné plus haut les déterminations du coefficient de viscosité, des densités, des abaissements cryoscopiques, etc., du lait intégral et frais et des mêmes constantes physico-chimiques des mêmes échantillons de lait, mais après écémage de 5 à 10 0/0 environ ou après mouillage de 10 à 200/0.

Je crois intéressant de résumer ici les conclusions auxquelles je suis arrivé et qui sont les suivantes :

a) Le coefficient de viscosité du lait intégral et frais varie d'un échantillon à l'autre. On observe même de très grandes oscillations pour des échantillons isotoniques.

b) Cette constante physico-chimique du lait est très sensible, même lorsqu'il n'existe que de faibles différences dans la quantité de résidu total et dans celle du beurre. On ne peut pas, par conséquent, s'attendre à une constance du coefficient de viscosité du lait, quelle que soit son origine.

c) Le coefficient de viscosité du lait intégral est, en moyenne, compris entre 0,0185 et 0,0215 par cc.

d) Le coefficient de viscosité du lait croît proportionnellement à la quantité du résidu total et notamment à la quantité de matière grasse qu'il contient.

e) Par l'écémage, le coefficient de viscosité du lait diminue toujours d'une manière très sensible.

f) En mouillant le lait, j'ai toujours trouvé que le coefficient de viscosité était beaucoup abaissé.

C'est à la suite de ces recherches que j'ai proposé les mesures viscosimétriques comme moyen de contrôle du lait.

Quant à la note de M. Micault, dont je ne méconnais nullement l'intérêt, je désire faire encore une remarque : l'affirmation de M. Micault, « que cette méthode *n'avait pas encore franchi la porte des laboratoires jusqu'à ce jour* » est erronée. On emploie, en effet, depuis fort longtemps, les mesures viscosimétriques dans l'analyse des huiles ; elle a été appliquée depuis 1900 (1) à l'analyse des liquides physiologiques, notamment dans l'analyse du sang ; je l'ai appliquée depuis 1902 (2) pour d'autres liquides de l'organisme, et dernièrement pour l'analyse du lait.

(1) K. HURITZ, *Archiv f. g. Physiologie*, 1900, p. 415 ; B. OPITZ, *American Journal of Physiol.*, 1902, p. 243 ; C. HIRSCH et C. BECK, *Deutscher Archiv für Medicin.*, 1902 ; A. MEYER, *Comptes rendus de la Société de biologie*, 1901.

(2) ST. BOGDAN, *Note mentionnée plus haut*.

Sur le dosage de l'acide phosphorique dans les matières alimentaires,

Par M. H. PELLET.

M. E. Fleurent, professeur au Conservatoire national des arts et métiers, a publié, sous ce titre, dans le numéro des *Annales de chimie analytique* de décembre 1905, un article à propos duquel nous nous permettons de présenter quelques observations.

Depuis de longues années, nous ne préparons jamais les cendres directes d'une substance quelconque que nous devons analyser, que ce soit du blé, de la betterave, de la canne à sucre, de la mélasse, du lait ou du sucre.

Nous avons reconnu les inconvénients de cette calcination directe avec ou sans chaux (ou toute autre matière indiquée pour faciliter l'incinération), non-seulement au point de vue de l'acide phosphorique, mais au point de vue de la plupart des éléments à doser. Avec la calcination, on change le rapport entre la soude et la potasse ; on élimine en grande partie le chlore, lorsqu'on prolonge la calcination, et même les sulfates, surtout lorsque les matières renferment des proportions notables de silice (canne à sucre).

Aussi, nous ne sommes nullement étonné de voir combien sont divergentes les indications données par les chimistes relativement à la composition de certaines plantes ; ces différences résultent de ce que ces plantes ont été analysées dans des conditions défectueuses.

Le seul procédé pratique permettant de conserver les cendres sans y ajouter une matière quelconque, c'est le lessivage préalable à deux ou trois reprises de la substance carbonisée à une très basse température ; c'est ainsi que nous avons analysé des blés, lorsque nous avons étudié la loi de la substitution équivalente des alcalis entre eux dans les plantes ; nous avons obtenu des résultats identiques à ceux obtenus plus tard par MM. Garola et autres, montrant la faible variation de la teneur des cendres de blé en acide phosphorique.

Cela nous amène à parler du dosage de l'acide phosphorique.

M. Garola a indiqué le facteur 3,54 pour passer du phosphomolybdate d'ammoniaque à la proportion d'acide phosphorique.

D'après nous, ce chiffre n'est pas plus exact qu'un autre indiqué dans les méthodes d'analyses des engrais et qui est, si nous ne nous trompons pas, de 3,12 ou 3,20. En effet, nous avons étudié cette question depuis fort longtemps (plus de 22 ans), et nous avons trouvé que le coefficient à appliquer est 3,75,

Ce coefficient, du reste, avait été déterminé anciennement par Boussingault et quelques autres chimistes.

Il est vrai que, à l'époque dont nous parlons, en suivant les méthodes décrites, on avait à craindre la précipitation de l'acide molybdique, et c'est à peu près la seule matière qui faussait le coefficient et faisait croire à la précipitation d'un phosphomolybdate pouvant présenter différentes compositions.

Nous avons démontré que ce phosphomolybdate se précipite avec une composition parfaitement déterminée, que nous avons donnée en 1881.

Pour arriver à obtenir le phosphomolybdate d'une composition déterminée, nous avons indiqué l'emploi du *citrate d'ammoniaque* dans des conditions bien définies, et nous avons publié diverses notices, dont quelques-unes très complètes, dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies*, notamment en 1893-1894 (p. 152), en 1896-1897 (p. 423), dans le *Bulletin belge de l'Association des chimistes de 1888*, etc.

Aussi avons-nous été très heureux de voir confirmer tous nos travaux par les essais de M. A. Carnot, qui, dix ans plus tard, indiquait un coefficient absolument semblable au nôtre et stipulait les conditions à remplir pour obtenir le phosphomolybdate d'ammoniaque de formule invariable.

On sait que le procédé de M. A. Carnot consiste à opérer une double précipitation de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque. Dans ces conditions, le précipité a une formule très déterminée et régulière, et il s'est trouvé que M. A. Carnot a obtenu absolument la même que la nôtre, à cette différence près que nous avons pris l'équivalent du molybdène de Fresenius, alors que M. Carnot en a pris un autre, adopté par les chimistes à l'époque où il exécutait ses recherches, époque bien postérieure à celle à laquelle nous faisons les nôtres. En adoptant le même équivalent, les formules étaient identiques.

Notre méthode, avec l'emploi du citrate d'ammoniaque, étant plus simple, puisqu'elle ne nécessite pas la double précipitation, tout en assurant la fixité de composition du précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque, nous avons continué à l'employer dans tous nos dosages, et nous nous en sommes constamment très bien trouvé. De plus, nous ajouterons qu'ayant un grand nombre de produits à analyser, nous l'avons appliquée à des minerais aussi bien qu'à des engrais, à des cendres de végétaux aussi bien qu'à des incrustations d'appareils de sucrerie, à des produits alimentaires aussi bien qu'à des terres, à

des bronzes aussi bien qu'à de la fonte ou de la craie phosphatée, et toujours elle nous a donné des résultats exacts, qui ont été souvent vérifiés par plusieurs de nos collègues.

Chaque année, de par notre situation, nous devons contrôler certaines analyses ou faire faire des analyses par divers chimistes dans nos nombreux laboratoires de sucrerie, et toujours les résultats séparés ont été d'une très grande concordance. Du reste, notre méthode a été employée également par plusieurs de nos collègues qui, ayant souvent des ennuis avec les méthodes ordinaires pour le dosage de l'acide phosphorique, dans des terres notamment, nous ont déclaré qu'elle était excellente et pratique tout à la fois, qu'elle était très simple et n'exigeait aucune manipulation spéciale et qu'il suffisait de suivre nos indications pour l'emploi du citrate d'ammoniaque, réactif empêchant toute précipitation de l'acide molybdique, précipitation qui fausserait les résultats.

Analyse des colcothars,

Par M. H. CORMIMBEUF.

Les colcothars, appelés scientifiquement *sesquioxides de fer*, ont une très grande importance dans l'industrie ; ils sont employés dans la fabrication de certaines peintures, dans l'émaillage des tôles et pour le polissage des métaux, particulièrement de l'acier et de l'or.

Quoique ces produits soient d'un prix relativement minime, ils n'en sont pas moins sujets à de nombreuses falsifications, lesquelles peuvent nuire dans certains de leurs emplois et surtout lorsqu'on les destine à l'émaillage. Les principales impuretés qui sont nuisibles dans cette dernière industrie sont le carbonate de chaux, et surtout le sulfate de chaux ; il est donc indispensable de rechercher l'un et l'autre de ces composés et aussi de déterminer la teneur en Fe^2O^3 qui joue le rôle de matière colorante.

Quelques colcothars sont solubles à chaud et à la longue dans HCl ; beaucoup, et surtout ceux qui ont été préparés à une très haute température, sont difficilement solubles ou incomplètement solubles dans ce véhicule, et leur meilleur dissolvant, dans ce cas, est le bisulfate de potasse ; mais une attaque par ce composé est chose fort ennuyeuse et surtout fort longue ; c'est pourquoi je pense être utile à mes collègues en leur signalant une méthode que j'emploie depuis longtemps et qui, tout en étant rapide, donne des résultats très exacts.

0 gr. 500 du produit sont attaqués dans un becher ordinaire avec un excès d'HCl, auquel on ajoute *quelques cristaux d'iodure de potassium* (ce sel agit comme réducteur) ; au bout de quelques instants de chauffe, la solution complète est obtenue avec *toutes les variétés de colcothars* ; le fer se trouve dans la solution à l'état de chlorure ferrique, contenant un peu de chlorure ferreux ; on étend d'eau cette solution acide ; on ajoute ou de l'eau bromée ou de l'acide nitrique, afin de peroxyder le sel ferreux ; on filtre, afin de séparer l'insoluble, qui existe presque couramment dans les produits industriels et qui se compose de sable ou d'argile ; on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage filtre incolore ; le liquide filtré est précipité par l'ammoniaque, et Fe^2O^3 est dosé à la manière habituelle.

Une fois le fer séparé, la chaux est déterminée par l'oxalate d'ammoniaque, et, après filtration et acidulation de la solution par HCl, on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Quant au carbonate de chaux, sa présence est facilement décelée par l'effervescence qui se produit au moment de l'attaque par HCl.

En résumé, l'analyse d'un colcothar comporte le dosage des éléments suivants : *oxyde de fer* (Fe^2O^3), *chaux*, *acide sulfurique* et *l'insoluble* dans HCl additionné de KI ; en outre de ces composés, il est bon, comme contrôle, de déterminer la *perte au rouge* due à l'humidité et à l'acide carbonique, si le produit contient des carbonates de chaux.

Note sur la recherche du beurre de coco dans les beurres fraudés, par la méthode de MM. Müntz et Coudon,

Par M. FERDINAND JEAN.

Ayant été appelé à rechercher le beurre de coco dans un certain nombre d'échantillons de beurres suspects, de provenances diverses, nous avons effectué cette recherche d'après la méthode de MM. Müntz et Coudon, publiée dans ce *Recueil* (année 1904, p. 281 et 342).

Dans ses grandes lignes, cette méthode consiste à saponifier 10 gr. de beurre, à mettre les acides gras en liberté par une solution d'acide phosphorique, puis à distiller dans un appareil spécial et dans des conditions bien définies, de façon à séparer les acides gras volatils insolubles des acides gras volatils solubles dans l'eau, qu'on titre et qu'on calcule en acide butyrique hydraté, et l'on rapporte à 100 gr. de beurre.

D'après MM. Müntz et Coudon, les beurres purs donnent, pour la moyenne de 40 analyses, 5,4 p. 100 d'acides volatils solubles et, pour les acides insolubles :

Moyenne	0,652
Minima	0,500
Maxima	0,870

Pour le rapport $\frac{\text{acides insolubles}}{\text{acides solubles}} \times 100$

Moyenne	12,04
Minima	9,10
Maxima	15,60

La fraude du beurre par addition de beurre de coco est donc caractérisée par un rapport supérieur à 15,60 et par une teneur en acides insolubles supérieure à 0,87.

Une addition concomitante de margarine ne modifie pas sensiblement ces données.

Avant d'appliquer cette méthode à l'examen des beurres suspects que nous avons à analyser, nous l'avons étudiée sur des beurres purs mélangés de beurres de coco (végétaline de premier jus) et de margarine Mouriès, et nous avons obtenu les résultats suivants :

Mélanges de beurres purs avec 15 p. 100 d'un mélange à parties égales de beurre de coco et de margarine Mouriès :

	N° 1	N° 2
Acides volatils solubles . .	4,46	4,5
Acides insolubles	0,99	1,3
Rapport	22,2	28,9

Mélange de beurres avec 10 p. 100 de végétaline et de margarine Mouriès à parties égales, soit 5 p. 100 de beurre de coco :

	N° 3	N° 4
Oléoréfractomètre	—	36°5
Acides solubles	4,65	4,73
Acides insolubles	0,83	1,12
Rapport	17,9	23,6

Mélange de beurres purs avec 4,5 de végétaline et 10,5 de margarine :

Oléoréfractomètre	34°5
Acides solubles	4,58
Acides insolubles	1,07
Rapport	23,4

L'addition de coco-margarine a donc été nettement mise en évidence par le rapport des $\frac{\text{acides insolubles}}{\text{acides solubles}} \times 100$, même lorsque l'addition n'était que de 4,5 p. 100 de coco pour 10.5 p. 100 de margarine.

Nous avons alors appliqué la méthode à l'examen de onze échantillons de beurres suspects, et nous avons obtenu les résultats suivants :

	A	B	C	D	E
Oléoréfractomètre.	30°	34°	32°	30°5	30,5
Acides solubles . .	5,11	5,22	4,84	5,41	5,51
Acides insolubles .	0,852	1,02	0,739	0,871	0,871
Rapport	16,6	19,6	15,2	16,1	15,8
Conclusion	Douteux	Cocoté	Pur	Douteux	Pur

	F	G	H	I	J	K
Oléoréfractomètre.	32°	33°	33°	32°	32°	34°
Acides solubles . .	5,28	5,45	5,08	4,58	4,97	5,28
Acides insolubles .	0,968	0,836	0,756	0,739	0,686	0,93
Rapport	18,3	15,3	14,8	16,1	13,8	17,6
Conclusion	Cocoté	Pur	Pur	Douteux	Pur	Cocoté

On voit que, d'après les résultats ci-dessus, la méthode de MM. Müntz et Coudon permet de déceler la fraude par le beurre de coco, même lorsqu'il y a addition concomitante de margarine.

Il nous a paru intéressant de publier ces résultats, qui confirment ceux cités dans le rapport de MM. Müntz et Coudon à l'appui de leur méthode.

Recherche qualitative et quantitative du plomb dans la crème de tartre,

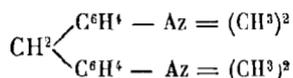
Par MM. L. et J. GADATS.

La présence du plomb dans la crème de tartre est, depuis plus d'un an, l'objet de graves contestations entre acheteurs et producteurs de cet important dérivé tartrique. Ayant été, plus d'une fois, appelés à nous prononcer sur la présence ou l'absence de ce métal nocif, nous croyons intéressant de signaler aux chimistes un procédé sûr et sensible de recherche du plomb, qui nous a toujours donné d'excellents résultats.

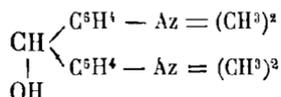
Recherche qualitative. — Le principe de la méthode est le suivant : précipiter le plomb en liqueur acidulée et chaude par un courant prolongé de H²S (s'il existe du manganèse, celui-ci reste

en solution) ; recueillir le précipité de sulfures obtenus ; le redissoudre dans un excès d'acide azotique ; électrolyser cette solution. Le plomb se dépose à l'électrode positive sous forme de bioxyde.

Si l'on projette sur ce dépôt oxydant de bioxyde de plomb quelques gouttes d'une solution acétique de tétraméthylidiamidodiphénylméthane :



il se développe, par oxydation de cette base, une magnifique coloration bleue, due à la formation de l'hydrol :



0 gr. 0001 de plomb à l'état de PbO^2 produisent cette coloration.

Mode opératoire. — Prendre 100 gr. de la crème de tartre à essayer, qu'on introduit dans une fiole conique de 1 litre ; ajouter un mélange de :

Acide chlorhydrique à 22° B.	
pur et exempt de plomb .	60 cc.
Eau distillée.	80 cc.

Chauffer à une douce chaleur, jusqu'à complète dissolution ; ajouter 60 cc. d'eau distillée, puis une quantité d'azotate de cuivre pur, exempt de plomb, correspondant à 0 gr. 15 de Cu ; porter la température du liquide à 60° et faire passer un courant très prolongé de H^2S ; après précipitation complète des sulfures, boucher hermétiquement la fiole et laisser reposer le tout pendant 12 ou 24 heures ; ce laps de temps écoulé, filtrer sur un filtre sans pli de 10 cm. de diamètre (si l'on veut aller plus vite filtrer à la trompe) ; rassembler le précipité de sulfures sur le filtre ; laver deux fois avec de l'eau sulfhydrique ; porter le filtre et son contenu dans une petite fiole conique de 60 à 80 cc. ; traiter par 8 cc. d'acide azotique pur exempt de plomb et chauffer pour dissoudre rapidement les sulfures ; lorsque ceux ci sont dissous, étendre d'un peu d'eau ; faire bouillir pendant une minute ; filtrer sur un filtre sans pli de 10 cm. de diamètre, en recueillant le filtratum dans une capsule de porcelaine de 150 cc. ; laver la fiole et le filtre ; recueillir les eaux de lavage dans la même capsule de porcelaine ; concentrer les liquides au bain-marie jusqu'au volume de 25 cc. ; prendre alors une capsule de platine de

70-80 cc. ; y transvaser les 25 cc. de liquide ci-dessus ; laver soigneusement la capsule de porcelaine, en n'employant que 25 cc. d'eau, qu'on ajoute aux 25 cc. qui se trouvent déjà dans la capsule ; soumettre ces 50 cc. de liquide à l'électrolyse, en reliant la capsule de platine au pôle positif d'un système de deux piles Poggendorff accouplées en série. La cathode sera constituée, soit par le disque de platine de Classen, soit par un simple fil de platine enroulé, soit encore par le cône percé de Riche.

On électrolyse la solution pendant 12 heures, après lesquelles, sans interrompre le courant, on siphonne les 50 cc. de liquide ; on lave trois fois à l'eau distillée ; on retire la capsule de platine ; on la rince une dernière fois avec un rapide jet de pissette ; puis on la lave à l'alcool et à l'éther ; on sèche à l'étuve à 80° ; on projette alors dans l'intérieur de la capsule 3 à 4 gouttes de solution acétique de la base tétraméthylée, et on les promène un peu partout. Une coloration bleue de Prusse nette est l'indice certain de la présence du plomb.

Dosage du plomb. — Le *modus operandi* est à peu près identique.

Nous faisons usage d'une fiole conique de 1.500 cc. La prise d'essai est alors de 500 gr., que nous dissolvons dans :

Acide chlorhydrique à 22° B.	
pur et exempt de plomb.	300 cc.
Eau distillée	400 cc.

La dissolution à l'aide de la chaleur étant obtenue, nous ajoutons 150 cc. d'eau distillée et une quantité d'azotate de cuivre pur et exempt de plomb correspondant, comme ci-dessus, à 0gr. 15 de Cu ; nous portons ensuite à 60°, et la solution acide est soumise à un courant très prolongé de H²S ; le tout, bien bouché, est abandonné au repos pendant 12 ou 24 heures ; les sulfures étant convenablement déposés, on filtre sur un petit filtre de 10 cm. de diamètre, en s'aidant de la trompe ; il est essentiel de recueillir sur le filtre la totalité du précipité de sulfures ; on lave deux fois le précipité avec de l'eau sulfhydrique ; le précipité de sulfures est redissous comme ci-dessus ; on recueille de même les azotates formés et les eaux de lavage dans une capsule de 150 cc. Il est très important de laver à fond fiole, papier et filtre. On concentre ces liquides au bain-marie, jusqu'à réduction du volume à 25 cc. ; on prend alors une capsule de platine de 70 à 80 cc. aussi légère que possible ; on y transvase les 25 cc. de liquide ; on rince la capsule de porcelaine avec 25 cc. d'eau distillée, qu'on réunit aux premiers 25 cc. ; on soumet alors à l'électrolyse dans les

mêmes conditions que ci-dessus. Il faut éviter un courant trop intense, qui produirait un dégagement de gaz trop tumultueux et entraînerait des pertes de liquide.

Au bout de 12 heures, sans interrompre le courant, on siphonne le liquide, et on lave la capsule par effusions d'eau successives ; on retire ensuite la capsule ; on la rince une dernière fois à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, et l'on sèche à 100°.

L'augmentation de poids, multipliée par 0,17322, donne le pourcentage du plomb contenu dans la crème de tartre.

N. B. — La méthode précédente, avec quelques légères modifications, nous sert également à rechercher et à doser le plomb dans l'acide tartrique et, en général, dans tous les dérivés tartriques.

Essai commercial des soufres sublimés,

PAR M. R. MARCILLE,

Chimiste principal au Laboratoire de la Direction de l'agriculture
et du commerce à Tunis.

L'étude publiée dans ce Recueil par M. Domergue en décembre dernier, sur la fleur de soufre et le soufre sublimé, montrait bien nettement que la seule méthode exacte pour déterminer la valeur commerciale des soufres sublimés consiste à effectuer le dosage de la partie insoluble dans le sulfure de carbone.

En effet, l'essai au tube Chancel de différents échantillons m'a souvent donné des résultats en ordre inverse de leur valeur.

Voici, à titre d'exemple, les constatations faites sur 3 échantillons remis en même temps à l'analyse par le même négociant.

	Chiffres du tube Chancel
Soufre sublimé extra	54
» » ordinaire.	57
» » trituré	62

Cet essai n'a donc que bien peu de valeur.

D'autre part, le dosage de l'insoluble dans le sulfure de carbone est une opération qui ressort plutôt du domaine des laboratoires. Le commerce aurait donc intérêt à posséder une méthode qui lui permet d'effectuer facilement cette détermination. Je pense que le procédé suivant répond à ce desideratum.

J'ai observé qu'en essayant de déterminer la partie insoluble dans le sulfure de carbone dans un tube Chancel, le chiffre

indiquant le volume de l'insoluble représentait sensiblement la proportion d'insoluble pour 100 en poids.

Voici quelques résultats que j'ai obtenus avec 3 échantillons de qualité différente ; le classement obtenu est bien en rapport avec le prix de ces produits.

	Insoluble en poids	Insoluble au tube Chancel
Echantillon 1	26 p. 100	26 p. 100
» 2	17,5 —	16,5 —
» 3	6,8 —	7,5 —

Ces chiffres sont suffisamment approchés pour les essais commerciaux.

Cette détermination est pratiquée de la manière suivante : 5 gr. de soufre sont introduits dans un tube Chancel, qu'on emplit ensuite de sulfure de carbone sec ; le tube est bouché au moyen d'un bouchon de liège ; on agite pendant quelques instants, et l'on abandonne le tube au repos dans la position verticale. Suivant l'abondance de l'insoluble, le rassemblement du dépôt se fait plus ou moins rapidement, mais il est toujours beaucoup plus long que dans l'essai ordinaire avec l'éther ; il demande souvent une heure ou deux, et même, au bout de ce temps, le liquide n'est jamais très bien éclairci. On ne peut donc pas indiquer une limite bien précise pour le temps du repos ; il faut simplement attendre le moment où l'on peut faire nettement la lecture. La partie fine en suspension est peu importante et le tassement ultérieur du dépôt devient insignifiant ; on doit cependant recommander de ne pas effectuer cette lecture avant une heure de repos.

Dans ces conditions, le chiffre du tube Chancel indique sensiblement la proportion de soufre insoluble p. 100 en poids.

Analyse d'une poudre d'une bombe trouvée à Saint-Martin-de-Ré (Charente-Inférieure) en 1905 et provenant du bombardement de cette ville par les Anglais en 1627,

Par M. L. DESVERGNES.

En faisant des fouilles sur la place publique de Saint-Martin-de-Ré, au commencement de cette année, on trouva des tranchées où gisaient des squelettes humains, probablement des défenseurs de la ville assiégée. Au milieu de ces débris, on recueillit une bombe sphérique contenant une poudre noire humide.

M. F. Moreau, président de la Commission des travaux publics

de Saint-Martin-de-Ré, a eu l'amabilité de m'envoyer un échantillon de cette poudre. Grâce à sa bienveillance, j'ai pu en faire l'analyse.

Après dessiccation à 110 degrés, cette poudre a une couleur noirâtre et fuse assez bien au contact d'une flamme.

L'analyse chimique m'a donné les résultats suivants :

Salpêtre.	31,9
Soufre.	19,5
Charbon.	31,4
Oxyde ferrique.	17,2

Cet oxyde de fer provient de la bombe qui s'est rouillée à la longue, et, en retirant la poudre, on a mélangé l'oxyde à cette dernière.

Si nous tenons compte que cet oxyde ferrique a été incorporé accidentellement à la poudre, nous aurons pour la poudre seule les nombres suivants :

Salpêtre.	38,5
Soufre	23,5
Charbon.	38,0

Il faut en déduire que, pendant un séjour de 277 années dans la terre, l'eau a entraîné une grande partie de l'azotate de potassium.

Voici quelle est la composition d'une ancienne poudre de guerre anglaise :

Salpêtre.	75
Soufre	40
Charbon.	15

Si nous tenons compte de la proportion d'azotate de potassium qui a été dissoute et qui, par conséquent, serait, suivant la formule précédente, de 36,5, nous devrions trouver à l'analyse la composition suivante :

Soufre	24,5
Charbon	37,0

En résumé, nous voyons que, malgré les diverses altérations qu'elle a subies, cette vieille poudre avait à peu près la composition qu'on indique habituellement.

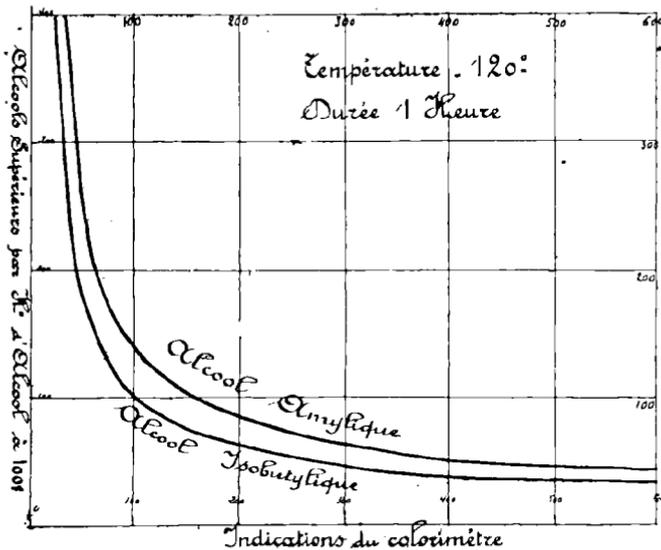
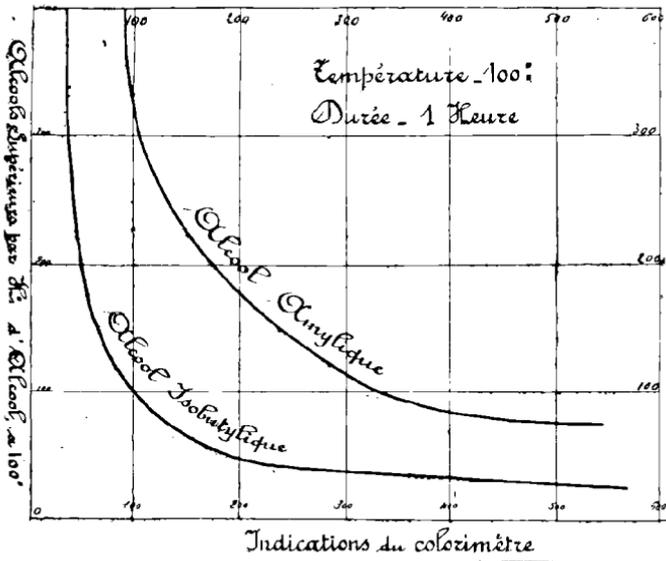
Sur le dosage colorimétrique des alcools supérieurs dans les eaux-de-vie,

Par M. X. ROCQUES.

Nous avons, dans une note précédente (1), montré qu'il est indispensable d'opérer le dosage colorimétrique des alcools supé-

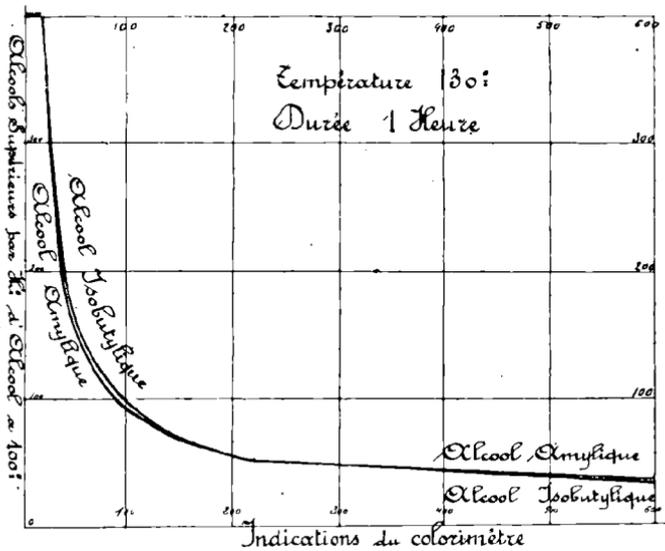
(1) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 63.

rieurs dans des conditions bien déterminées de température et de temps, afin d'obtenir des résultats constants et comparables.



Nous croyons intéressant d'indiquer comment se comportent les alcools isobutylique et amylique lorsqu'on fait réagir à différentes températures SO^2H^2 sur leurs solutions alcooliques.

Nous nous sommes servi, pour ces essais, d'alcools isobutylique et amylique soigneusement purifiés ; nous en avons préparé des solutions titrées dans l'alcool pur à 66°7. Ces solutions, traitées par leur volume de SO^2H^2 , suivant les conditions ordinaires de l'essai, ont été portées respectivement à 100°, 120° et 130° pendant une heure.



Les tableaux suivants donnent les résultats obtenus. Dans la première colonne, on a indiqué la proportion d'alcool supérieur employée, cette proportion étant exprimée en grammes par hectolitre d'alcool pur ; dans la deuxième colonne, on a porté l'indication lue au colorimètre, exprimée en 1/10 de millimètre, la liqueur provenant du traitement de l'alcool isobutylique à 100 gr. par hectolitre d'alcool pur étant prise comme terme de comparaison. Enfin, la troisième colonne donne la teneur apparente en alcool supérieur, calculée d'après les indications du colorimètre.

CHAUFFAGE A 100° PENDANT UNE HEURE.

	Teneur réelle en alcool supérieur	Epaisseur au colorimètre en 1/10 de millimètre	Teneur apparente
Alcool isobutylique . . .	400	33	303
—	300	37	270

	Teneur réelle en alcool supérieur	Epaisseur au colorimètre en 1/10 de millimètre	Teneur apparente
Alcool isobutylique . . .	200	50	200
—	100	100	100
—	75	130	76
—	50	190	52
—	25	571	17
Alcool amylique	400	92	108
—	300	105	95
—	200	175	57
—	100	330	30
—	80	500	20
—	60	670	15
—	40	1.200	8

CHAUFFAGE A 120° PENDANT UNE HEURE.

	Teneur réelle en alcool supérieur	Epaisseur au colorimètre en 1/10 de millimètre	Teneur apparente
Acide isobutylique . . .	400	23	435
—	300	31	322
—	200	44	225
—	100	100	100
—	80	132	76
—	60	196	51
—	40	333	30
—	20	830	12
Acide amylique	400	32	312
—	300	44	225
—	200	62	161
—	100	155	65
—	75	240	42
—	50	400	25
—	25	1.340	7

CHAUFFAGE A 130° PENDANT UNE HEURE.

	Teneur réelle en alcool supérieur	Epaisseur au colorimètre en 1/10 de millimètre	Teneur apparente
Alcool isobutylique . . .	400	18	555
—	300	24	416
—	200	39	256
—	100	100	100
—	75	130	77
—	50	225	44
—	25	760	13

	Teneur réelle en alcool supérieur	Epaisseur au colorimètre en 1/10 de millimètre	Teneur apparente
Alcool amylique	400	18	555
—	300	23	434
—	200	38	263
—	100	90	111
—	75	130	77
—	50	225	44
—	25	890	11

En examinant les résultats ci-dessus, que nous avons traduits graphiquement, on constate que les alcools isobutylique et amylique ne se comportent pas d'une manière identique aux diverses températures. A 100°, l'alcool amylique donne, à concentration égale, des colorations beaucoup plus faibles que l'alcool isobutyrique, et, dans le graphique, les deux courbes sont très éloignées. Elles se rapprochent beaucoup à 120° et se confondent presque à 130°. Il semble donc que cette dernière température serait la plus favorable pour exécuter les essais.

Le choix de cette température est fort intéressant, si l'on considère que le type généralement adopté par les chimistes est constitué par une solution titrée d'alcool isobutylique, tandis que, dans les eaux-de-vie, c'est l'alcool amylique qui domine. Il semble, à ce point de vue, qu'il eût été plus rationnel d'adopter comme type une solution alcoolique titrée d'alcool amylique. Nous ne pensons pas, cependant, qu'il y ait lieu de modifier l'usage actuel, parce que le dosage des alcools supérieurs est conventionnel, et aussi parce qu'il est très facile de se procurer de l'alcool isobutylique pur. Nous avons comparé un assez grand nombre d'échantillons de cet alcool vendus dans le commerce et tous nous ont donné très sensiblement les mêmes résultats.

Si l'on examine comparativement l'intensité colorimétrique obtenue en traitant par SO^2H^2 la solution type d'alcool isobutyrique (0 gr. 667 d'alcool isobutylique par litre d'alcool à 66°7) à diverses températures, on trouve :

	Epaisseur au colorimètre en 1/10 de millimètre
à 100°. . . .	185
à 120°. . . .	100
à 130°. . . .	90

L'intensité colorimétrique croît donc beaucoup avec la température; elle croît surtout de 100 à 120°.

Les essais ci-dessus montrent qu'il serait peut-être intéressant de modifier la méthode de dosage des alcools supérieurs que nous avons publiée dans ce Recueil (1897, p. 141 et 221), en adoptant la température de 130° au lieu de 120°, car, de cette manière, on obtiendrait, avec l'alcool amylique, des colorations identiques à celles de l'alcool isobutylique. Néanmoins, comme ce procédé de dosage est empirique, nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire d'apporter cette modification, d'autant plus qu'il est toujours possible, au moyen des courbes ci-dessus, d'exprimer à volonté les résultats obtenus en alcool isobutylique ou en alcool amylique.

Sur un prétendu succédané du poivre.

Nous avons publié dans ce Recueil (1904, p. 423) une lettre de M. Ferdinand Jean, nous signalant une graine vendue sous le nom de *Mito* comme succédané du poivre et qui n'était que de la vesce, et un prétendu poivre en poudre, désigné sous le nom de *Griffon*, qui n'était autre chose que la vesce pulvérisée. M. F. Jean nous avait communiqué un prospectus reproduisant des bulletins d'analyses délivrés au vendeur de ces deux produits par M. Vittenet, préparateur de chimie à la Faculté de médecine de Lyon, et il s'étonnait que ce chimiste eût consenti à délivrer de semblables bulletins destinés à couvrir scientifiquement une fraude des plus coupables. Nous-même, nous avons fait remarquer que M. Vittenet avait aggravé sa faute en faisant suivre sa signature de l'indication de la fonction officielle qu'il occupe.

Nous avons reçu de M. Vittenet la lettre suivante, que nous nous faisons un devoir de publier, et nous ne pouvons que regretter d'avoir cru à l'authenticité des bulletins que nous avons eus sous les yeux :

« A. M. le Directeur des *Annales de chimie analytique* :

« Lyon, le 7 février 1905

« Monsieur le Directeur,

« Je désirerais répondre sommairement à une critique que vous avez dirigée contre moi dans un article qui a paru dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du mois de novembre 1904.

« L'idée mère vous est venue de M. F. Jean, qui a pris pour une copie textuelle de mes bulletins d'analyse un prospectus ne présentant aucun caractère d'authenticité et reproduisant incomplètement mes bulletins, dont certaines parties ont été ou dénaturées

ou sciemment omises, ce qui change le sens de mes conclusions et le but de mes recherches.

« Je vous envoie la copie de ces passages de mes bulletins en vous priant de les publier.

« Veuillez agréer...

« V. H. VITTENET »

EXAMEN DU MITO EN GRAINS.

Examen macroscopique. — C'est une graine sphéroïde de 4 à 5 millim. de diamètre, anatropé, présentant, comme telle, une bosse caractéristique, correspondant au raphé. L'épisperme (enveloppe) est de couleur brune et présente à sa surface des rides, qui semblent être la conséquence du traitement spécial hydrique, suivi d'une dessiccation rapide, que la graine a subi en vue d'obtenir la propriété sternutatoire qu'elle a de commun avec le poivre ordinaire.

Examen microscopique. — Les coupes transversale et longitudinale montrent que la graine est exalbuminée et qu'elle renferme un embryon dicotylédoné et courbe.

Conclusion. — La graine qui constitue le *Mito en grains* est une graine de Légumineuse-Papilionacée, de la tribu des Viciées, très probablement du genre *Vicia* (Vesce).

EXAMEN DU POIVRE COMPOSÉ LE GRIFFON.

Examen macroscopique. — Le produit spécial déposé sous le nom de *poivre composé Le Griffon* est une poudre grise, possédant la propriété sternutatoire du poivre pulvérisé.

Examen microscopique. — Il ne révèle rien de particulier. On y voit des cellules polyédriques, pour la plupart déformées par le broyage, remplies de grains d'amidon qui prennent une teinte bleu violacé par l'eau iodée. Puis des débris de cellules épidermiques, quelques cellules scléreuses et quelques poils et, çà et là, des amas de matières résineuses.

Conclusion. — Le poivre composé *Le Griffon* est un mélange de *Mito en grains* et de poivre ordinaire, moulus.

**Compte rendu du VII^e Congrès de l'Association
Internationale des chimistes de l'industrie du
cuir, tenu à Turin du 18 au 23 septembre 1904,**

PAR M. FERDINAND JEAN.

(Suite et fin) (1).

Oxydation des extraits sulfités. — MM. Robert Lepetit et Satta ont communiqué au Congrès une étude sur l'oxydation des extraits sulfités au point de vue de leur emploi en tannerie.

On sait que, depuis quelques années, on vend des extraits tanniques dans la préparation desquels interviennent d'assez notables quantités de sulfite et de bisulfite de soude, qui agissent comme conservateur de l'extrait, et surtout comme dissolvant du rouge de tannin, par exemple les phlobaphènes de quebracho, qui deviennent solubles à l'eau par le fait d'une sulfonation.

Ces extraits contenant souvent du bisulfite de soude en excès, on pouvait craindre que leur emploi en tannerie ne présentât des inconvénients, en raison de l'acide sulfurique libre devant résulter de l'oxydation partielle du bisulfite. L'Administration de la guerre refusant rigoureusement aux adjudications tous les cuirs acidifiés à l'acide sulfurique, et les recherches de G. Parker ayant démontré l'action nuisible des traces d'acide sulfurique libre dans les peaux destinées à la reliure des livres, il était intéressant d'être fixé sur les conditions d'oxydation des extraits bisulfités.

Pour élucider cette question, MM. Robert Lepetit et Satta ont institué plusieurs séries d'essais très variés, et, des résultats qu'ils ont obtenus, ils ont conclu : 1^o que l'oxydation des extraits tanniques contenant du sulfite neutre de soude ne fournit pas d'acide sulfurique libre dans les conditions ordinaires du tannage; 2^o que, si l'oxydation des extraits contenant du bisulfite peut produire de petites quantités d'acide sulfurique libre, cet acide porte immédiatement son action, d'une part, sur le sulfite de soude neutre, qu'il décompose avec formation de sulfate de soude et mise en liberté d'acide sulfureux, et, d'autre part, sur les sels à acides organiques contenus dans les jus de tanneries, pour donner des sulfates neutres avec la base, et des acides organiques libres, sans action nuisible sur les fibres de la peau. L'emploi des extraits bisulfités en tannerie ne présenterait donc pas d'inconvénients, à la condition qu'il y ait en présence, comme c'est le cas général, du sulfite neutre de soude et des sels à acides organiques.

Au point de vue théorique, les conclusions de MM. R. Lepetit et Satta paraissent justifiées; toutefois, étant donné la très forte affinité que les fibres de la peau ont pour l'acide sulfurique libre et le grand état de dilution de l'acide sulfurique résultant de l'oxydation du bisulfite dans les jus tanniques, on peut supposer que l'acide sulfurique, trop dilué pour agir sur les sels à acides organiques ou le sulfite neutre, est immédiatement absorbé et fixé par les fibres de la peau; aussi, estimons-nous que les conclusions formulées par MM. Robert Lepetit et Satta auraient besoin, pour que la question fût élucidée complètement, d'être confirmées par la recherche et le dosage de l'acide sulfurique libre dans les cuirs préparés avec des extraits bisulfités.

Absorption du non-tannin. — M. Lorenzo Dufour a constaté qu'en chauffant des matières amylacées, du sucre, etc., à feu nu, jusqu'à

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 65.

fusion complète, on obtient une sorte de caramel soluble dans l'eau, qui ne donne aucune réaction du tannin, alors qu'en essayant par filtration sur la poudre de peau, selon la méthode officielle internationale, on obtient une fixation qui peut représenter 17 à 60 p. 100 de substances tannantes, selon le degré de torréfaction de la matière hydrocarbonée.

M. L. Dufour, au cours de ses expériences, a reconnu qu'en présence d'une petite quantité de tannin pur, la fixation, par la poudre de peau, des matières caramélisées est considérablement augmentée, alors qu'une addition d'autres tannins naturels, de quebracho par exemple, exerce beaucoup moins d'influence sur l'importance de la fixation.

M. L. Dufour croit pouvoir conclure, dans sa communication, que le caramel et les substances similaires contiennent des substances se comportant comme matières tannantes à l'égard de la poudre de peau et que le tannin pur, en se combinant avec ces substances, forme une espèce de tannin composé analogue à ceux qui se trouvent dans les végétaux, tandis que les tannins composés ont moins de tendance à se combiner avec la pseudo-matière tannante des matières caramélisées. Nous pensons qu'il serait intéressant de rechercher si une addition d'une petite quantité d'acide tannique dans une solution astringente n'aurait pas pour effet de déterminer une fixation plus importante de non-tannin, c'est-à-dire d'augmenter le rendement en cuir.

Emploi de la balance hydrostatique pour le contrôle de l'analyse des tannins. — M. Carini estime que la balance hydrostatique devrait être utilisée pour la vérification des analyses des matières tannantes et pour le contrôle du bain et du jus dans la tannerie.

Lorsqu'on connaît la densité d'une solution d'une substance quelconque et le résidu sec de 100 gr. de la solution R, on peut calculer le poids spécifique de la substance à l'état dissous.

Le poids spécifique d'une substance à l'état dissous étant connu, il est facile d'obtenir le résidu sec d'une solution de cette substance, lorsque la densité de cette substance est connue. En effet, soit D le poids spécifique de la substance et q le rapport $\frac{D}{D-1}$; on déduit : $RD = q(D-1)$, c'est-à-dire que le résidu sec d'un volume d'une solution est égal au facteur q multiplié par le surplus de poids que le volume de solution a sur un égal volume d'eau.

En prenant la densité d'une solution d'extrait tannique, avant et après la filtration sur la poudre de peau, et en déterminant, d'autre part, les résidus secs de 50 cc. de la solution, M. Carini a observé que le rapport entre le tannin (différence entre le résidu sec avant et après filtration) et la différence entre les deux pesées est constante et égale à $q = 2,266$.

La détermination de ce rapport, par le moyen du tannage (rapport entre l'augmentation de poids et de volume de la peau) a fourni comme moyenne, sur 20 échantillons, $q = 2,19$.

Influence des matières salines sur l'extraction des matières tannantes. — En l'absence de M. Nihoul, M. Wauters défend les conclusions du travail que le professeur de l'Ecole de Liège a fait pour déterminer l'influence des chlorures et des sulfates alcalins dans les eaux employées en tannerie au point de vue de l'extraction des matières tannantes.

M. Ch. Parker déclare que, d'après des résultats obtenus en tannerie, l'influence des sels alcalins est absolument certaine et qu'ils modifient très sensiblement le rendement en matières tannantes solubles et que l'observation pratique confirme les conclusions de M. le Dr Nihoul.

Solubilité du cuir dans les jus acides. — M. G. Parker a constaté, dans les bains de tannage acides, surtout en présence d'acide gallique, la présence de fortes quantités de substance dermique en dissolution, qu'on peut mettre en évidence en neutralisant le jus et en le saturant de sel marin.

Cette observation confirme une cause d'erreur, déjà signalée du reste, dans les analyses des matières tannantes par la méthode à la poudre de peau, et montre l'inconvénient que peut présenter, en tannerie, l'emploi de jus usagés, vieux, où se sont accumulés les acides non-tanniques, dont on se sert souvent pour épuiser des écorces neuves ou pour dissoudre les extraits. Cette pratique peut entraîner une perte importante de la substance peau et donner des cuirs creux et à faible rendement.

Analyse du dégras. — M. Baldracco, directeur de l'École de tannerie de Turin, dans une note sur la détermination de l'insaponifiable dans les dégras, expose les inconvénients de la méthode de séparation par épuisement de la solution savonneuse au moyen de l'éther de pétrole, et il recommande un procédé, déjà connu, qui consiste à produire un savon sec, qu'on mélange avec du bi-carbonate de soude et du sable et dont on extrait l'insaponifiable par épuisement à chaud avec l'éther de pétrole.

Nous avons fait observer que, dans les dégras vrais, constitués de moëllon de peau et d'huile de poissons, la teneur en insaponifiable (phytostérine et cholestérol) est peu élevée, mais que le dégras de l'insaponifiable devient intéressant lorsqu'il s'agit d'analyser des dégras factices, obtenus en mélangeant du moëllon de peau avec de la suintine et des huiles d'extraction ou de friture. Dans ces mélanges complexes, la détermination exacte de l'insaponifiable est souvent difficile, et nous avons demandé que la question de l'analyse des dégras fût étudiée par une Commission spéciale.

M. Kathreiner a appuyé cette proposition, et le Congrès a chargé MM. Baldracco, Meunier, Paessler et F. Jean de présenter au prochain Congrès un rapport sur l'analyse des dégras.

Analyse des jaunes d'œufs pour mégisserie. — Dans leur étude communiquée au Congrès, MM. Léo Vignon et Meunier se sont proposé de déterminer les diverses constantes qui peuvent permettre de vérifier la pureté des jaunes d'œufs destinés à la mégisserie.

Comme dans tous les produits d'ordre physiologique, les constantes pour les jaunes d'œufs doivent varier dans de certaines limites, et il serait nécessaire, étant donnée l'importance de l'importation des jaunes d'œufs de Chine, du Tonkin et de l'Annam, d'analyser les jaunes provenant des caneries étrangères, pour faire la comparaison avec ceux provenant des caneries européennes. Les différences de composition qu'on peut observer, lorsqu'on effectue les analyses sur quelques œufs seulement s'atténueraient certainement pour des échantillons moyens représentant les jaunes produits par les caneries spéciales. C'est en opérant dans ces conditions qu'on pourra arriver à établir des constantes utilisables dans l'analyse des jaunes d'œufs pour mégisserie; aussi nous ne retiendrons pas comme définitifs les chiffres cités dans le travail de MM. Léo Vignon et Meunier, d'autant plus que le Congrès a chargé la Commission de l'analyse du dégras de présenter au prochain Congrès un rapport sur une méthode d'analyse des jaunes d'œufs.

Dans leur communication, MM. Léo Vignon et Meunier croient devoir recommander, pour l'extraction de l'huile des jaunes d'œufs, l'emploi du chloroforme, au lieu de l'éther de pétrole, qui est employé par la généralité des chimistes qui font plus spécialement les analyses de jaunes d'œufs pour le commerce. Ils justifient cette préférence en disant que le chloroforme dissout complètement la lécithine et qu'il

leur paraît indispensable, au point de vue de l'identification de l'huile de jaunes d'œufs et de la recherche des adulations par addition d'huiles étrangères, de suintine, etc., de faire passer complètement la lécithine dans l'huile à examiner.

Nous avons fait observer au Congrès, au sujet de la communication de MM. L. Vignon et Meunier, que, dans le commerce, les jaunes d'œufs sont vendus à l'unité d'huile et que ce serait changer les conditions des marchés que de compter comme huile la lécithine du jaune d'œuf. Au point de vue de la recherche des falsifications, ce serait compliquer inutilement l'examen de l'huile extraite que de l'obtenir mélangée de lécithine, et, s'il y avait un intérêt à doser la lécithine, il serait beaucoup plus régulier de chercher à l'obtenir débarassée de l'huile.

Un fait intéressant à retenir, dans la communication de MM. L. Vignon et Meunier, c'est que les jaunes de canes seraient différenciés des jaunes de poules par une plus forte teneur en insaponifiable, par l'indice d'iode et la teneur en phosphore; voici, en effet, les résultats qu'ils ont obtenus :

	Jaune de poules	Jaune de canes
Insaponifiable	0,2 p. 100	2,7 p. 100
Indice d'iode	52 »	37 »
Phosphore	2,35 »	1,91 »

Les insaponifiables sont blancs, fusibles à 138-140 degrés.

Nouveau procédé de picklage des peaux — Sur les conseils de M. le professeur Procter, M. Seymour Jones a entrepris des recherches ayant pour objet de remplacer l'acide sulfurique dans le picklage des peaux par un acide organique.

On sait que les peaux de chèvre et de mouton, principalement celles qui viennent des Indes, ont été picklées, c'est-à-dire conservées par un traitement à l'acide sulfurique et au sel marin. Pour ramener ces peaux à l'état de peaux fraîches, aptes à recevoir le tannage, il faut les faire reverdir et les désacidifier par des trempages et des foulonnages dans des bains de carbonate de chaux. Les peaux picklées, ainsi traitées, sont souvent creuses et altérées par des moisissures, et, malgré la neutralisation par les bains de craie, ces peaux retiennent toujours de l'acide sulfurique libre, qui nuit à la qualité et à la durée, ainsi qu'à la conservation des peaux destinées à la reliure de luxe et à l'ameublement.

MM. Procter et Seymour Jones ont cherché un procédé de picklage exempt d'acide minéral et donnant une peau blanche, non gonflée par le traitement et ne présentant ni moisissure ni altération après plusieurs mois de voyage ou d'emmagasinage. Leurs recherches ont abouti au procédé qu'ils ont communiqué au Congrès de Turin.

Ce nouveau procédé de picklage consiste à plonger les peaux déchaillées dans une solution à 0,25 p. 100 d'acide formique à 70 degrés; les peaux sont maintenues et agitées dans cette solution pendant 24 heures, puis elles sont passées dans un bain saturé de sel marin et séchées.

Des peaux picklées par ce procédé, soumises à un long voyage, dans des conditions très favorables au développement des moisissures, sont arrivées en très bon état et ont fourni un cuir répondant aux conditions de la Société des arts de la reliure.

L'acide formique de synthèse, obtenu par le procédé Goldschmidt, étant maintenant fabriqué dans des conditions très économiques, le coût du picklage à l'acide formique n'est pas supérieur à celui du picklage à l'acide sulfurique.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

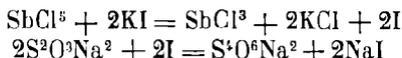
Analyse des métaux blancs. — M. DINAN (*Moniteur scientifique* de février 1905, p. 92). — On attaque dans une capsule de porcelaine 1 gr. d'alliage par AzO^3H à 40° Beaumé, en ayant soin de recouvrir la capsule d'un entonnoir, afin d'éviter les pertes ; on chauffe au bain-marie, pour achever l'attaque ; on enlève l'entonnoir ; on le rince avec la pissette et l'on évapore à siccité au bain-marie ; le résidu, humecté avec quelques gouttes d' AzO^3H , est repris par l'eau chaude ; on filtre ; sur le filtre restent les acides stannique et antimonique, qui retiennent un peu de cuivre et de plomb (2 à 3 0/0) ; au moyen d'un jet de pissette, on fait tomber le précipité dans un bécber ; on emploie, pour cela, 100 à 150 cc. d'eau au maximum ; on ajoute 7 gr. d'acide oxalique et 7 gr. d'oxalate neutre d'ammoniaque, et l'on fait bouillir pendant environ 45 minutes (jusqu'à ce que la liqueur soit opaline et qu'on ne voie plus de précipité) ; on étend d'eau chaude pour faire 250 cc. environ ; cette solution doit être limpide, sauf dans le cas où la proportion de plomb retenue est trop forte ; sans s'inquiéter de ce trouble, on chauffe la liqueur à 90-95° au bain-marie, et l'on y fait passer pendant 2 h. 1/2 à 3 h. un courant d' H^2S . L'étain reste en solution ; l'antimoine, le cuivre et le plomb sont précipités intégralement. On filtre ; on lave le plomb par décantation au moyen d'eau bouillante purgée d'air ; on fait bouillir la liqueur pour chasser H^2S ; on la concentre ; on l'additionne de 9 à 10 gr. d'acide oxalique ; on la place dans une capsule de platine de 150 cc. environ ; on chauffe jusqu'à dissolution complète ; on électrolyse à 65-70°, avec un courant de 0,5 à 0,7 amp. sous 3,5 à 4 volts. L'électrolyse est terminée lorsque la liqueur est devenue alcaline. Il faut 16 heures pour déposer 1 gr. d'étain. On lave la capsule à courant fermé avec de l'eau ; on lave ensuite avec l'alcool à 75° ; on sèche et l'on pèse.

Traitement du précipité de sulfures. — On fait tomber ce précipité dans un vase à précipiter au moyen d'un jet de pissette, sans percer le filtre ; on lave le filtre au moyen d'une solution de 2 gr. KOH dans 15 cc. d'eau, en recueillant le liquide dans le vase ; on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que les sulfures deviennent noirs, ce qui indique que le sulfure d'antimoine est dissous ; on filtre sur le filtre primitif, en lavant les sulfures par décantation ; on lave les bords du filtre soigneusement avec une solution chaude de KOH, puis à l'eau bouillante ; on a ainsi une solution A et un précipité B.

Traitement de la solution A. — On concentre cette solution ; on la fait passer dans une capsule de platine, en l'additionnant de

40 à 50 cc. d'une solution saturée de Na²S ; on chauffe à 60-65°, et l'on électrolyse avec un courant de 1 amp. environ par décimètre carré sous 1,5 à 2 volts. Le dépôt de 0 gr. 2 d'antimoine n'exige que quelques heures : on s'assure de la fin de l'opération en mettant en contact avec la capsule une feuille de platine plongeant dans la solution ; cette feuille ne doit se couvrir d'aucun dépôt ; on lave à l'eau, puis à l'alcool ; on filtre et l'on pèse.

On peut encore, comme le conseille Thompson, traiter la solution potassique de sulfure d'antimoine par 50 à 60 cc. d'HCl concentré et 2 gr. de chlorate de potasse, chauffer jusqu'à disparition complète du chlore libre (ce qu'on reconnaît au moyen d'un papier amidonné imprégné d'iodure de cadmium), laisser refroidir le perchlorure formé, rendre la solution fortement chlorhydrique, ajouter 1 gr. de KI et titrer avec la solution d'hyposulfite de soude N/10. Les réactions suivantes rendent compte de ce qui se passe :



1 cc. de solution N/10 = 0,6SSb.

Traitement du précipité B. — Le précipité des sulfures est incinéré dans une capsule de porcelaine, puis repris par AzO³H concentré ; on chauffe jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses ; la solution obtenue est ajoutée à celle qui provient de la séparation des acides stannique et antimonique.

Cette solution est additionnée de 5 cc. de SO⁴H² au 1/3 et évaporée au bain de sable, jusqu'à production de fumées sulfuriques ; on reprend par l'eau chaude ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave le sulfate de plomb avec une solution de SO⁴H² au 1/10 ; on recueille le filtratum dans une capsule de platine ; on l'additionne de 3 à 4 cc. d'AzO³H pour 100 cc. de liquide, et l'on électrolyse à froid (0,5 à 0,7 amp. par décimètre carré sous 3,5 à 4 volts). Le cuivre est entièrement déposé en quelques heures. On lave à courant fermé ; on termine par un lavage à l'alcool ; on sèche à 100° et l'on pèse le dépôt de cuivre.

Le filtre contenant le plomb est lavé à l'alcool et incinéré, et l'on pèse le sulfate. Il est bon de s'assurer que celui-ci est intégralement soluble dans l'acétate d'ammoniaque concentré et bouillant.

Dosage de l'antimoine dans les bronzes. — La méthode ci-dessus donne de bons résultats pour le dosage de l'antimoine dans le bronze.

Dosage du phosphore dans les bronzes phosphoreux. — M. DINAN (*Moniteur scientifique* de février 1905, p. 94). — *Principe.* — Attaquer le bronze par AzO³H ; l'acide stannique formé retient tout le phosphore à l'état de phosphate

d'étain. Dissoudre le précipité dans un mélange d'acide oxalique et d'oxalate neutre d'ammoniaque. Séparer l'étain par électrolyse ; la liqueur devenue alcaline contient le phosphore à l'état de sel d'ammoniaque. Doser le phosphore dans cette liqueur en le précipitant par la liqueur molybdique.

Mode opératoire. — Dans une capsule de porcelaine, on attaque 3 à 5 gr. de bronze par AzO^3H à $1/2$; le précipité est filtré et lavé ; on perce le filtre, et, à l'aide du jet d'une pissette, on fait tomber le précipité dans un bécber ; on ajoute 6 à 7 gr. d'acide oxalique et la même quantité d'oxalate neutre d'ammoniaque ; on fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur soit limpide ; la solution, additionnée d'une quantité convenable d'acide oxalique, est électrolysée à la température de 65-70 degrés (3,5 à 4 volts et 0,3 à 0,7 ampère par décimètre carré) ; lorsque la liqueur, devenue alcaline, est tout à fait limpide, on lave à courant fermé, en recueillant les eaux de lavage, qui renferment le phosphore. Le liquide est concentré, puis acidulé par AzO^3H , et l'on précipite le phosphore par le molybdate d'ammoniaque ; on laisse le précipité se déposer à la température de 50 degrés environ pendant quelques heures ; on lave par décantation avec de l'eau additionnée de 1 p. 100 d' AzO^3H ; on recueille le précipité sur un filtre taré ; on sèche à 100 degrés, et l'on pèse. Le poids obtenu, multiplié par $\frac{1.63}{p}$ (p représentant le poids de bronze employé), donne le phosphore p. 100.

On pourrait aussi, dans la solution électrolysée, précipiter le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Réactions colorées paraissant propres aux alcools (sauf les alcools méthylque et éthylique), ainsi qu'aux corps possédant quelque fonction alcoolique ou simplement un oxhydrile. — M. G. GUÉRIN (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 1^{er} janvier 1905, p. 14). — Ces réactions, qui sont généralement intenses, s'obtiennent en introduisant 1 cc. de l'alcool à essayer dans un tube à essai, avec 5 à 6 gouttes d'une solution aqueuse saturée de furfurol ; après mélange, on additionne le tout d'une égale quantité de SO^2H^2 concentré, et l'on agite : les colorations se développent aussitôt.

Si l'alcool, ou le corps à fonction alcoolique, est solide, on le fait dissoudre préalablement dans SO^2H^2 concentré ; on ajoute la solution aqueuse de furfurol, et l'on agite. On peut aussi dissoudre la substance à essayer dans l'alcool éthylique ; à 1 cc. de cette solution on ajoute 6 gouttes de solution aqueuse de furfurol, puis, avec précaution, 1 cc. de SO^2H^2 concentré, et l'on mélange peu à peu le tout (1).

(1) Une coloration brune ou brunâtre-violacé ne présente aucune indi-

Si l'on ne dispose que d'une très petite quantité de matière, on en dépose une goutte ou une parcelle sur une soucoupe en porcelaine ; on ajoute 4 à 5 gouttes de SO^4H^2 , une goutte de soluté aqueux de furfurol, et l'on mélange vivement avec une baguette de verre.

Voici les colorations obtenues avec les alcools et les corps à fonction alcoolique :

- 1^o Alcool propylique normal : *coloration violet foncé* ;
- 2^o Alcool propylique secondaire : *coloration violet rougeâtre* ;
- 3^o Alcool isobutylique : *coloration violet-bleu* ;
- 4^o Alcool amylique actif (méthyléthylcarbinol) : *coloration violette* ;
- 5^o Alcool amylique de fermentation : *coloration violette* ;
- 6^o Alcool caprylique (octanol 2) : *coloration violet-rougeâtre* ;
- 7^o Glycol : *coloration rouge-violacé* ;
- 8^o Propylglycol : *coloration pourpre-violacé*, puis rapidement brunâtre ;
- 9^o Glycérine : *coloration violet-rougeâtre* ;
- 10^o Alcool allylique : *coloration brun-rougeâtre, précédant une décomposition presque immédiate* ;
- 11^o Menthol (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration bleue* ;
- 12^o Mannite (en solution sulfurique) : *coloration brun-verdâtre sale* ;
- Mannite (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration brunâtre-violacé* ;
- 13^o Glucose (en solution sulfurique) : *coloration brunâtre-violacé*.
Même coloration avec la solution dans l'alcool éthylique ;
- 14^o Lactose (en solution sulfurique) : *coloration brunâtre*. Même coloration avec la solution dans l'alcool éthylique ;
- 15^o Acide malique (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration brunâtre-violacé* ;
- 16^o Acide tartrique (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration brunâtre violacé* ;
- 17^o Acide citrique (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violacé-rougeâtre* ;
- 18^o Acide lactique : *coloration violet-rougeâtre* ;
- 19^o Cholestérine (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration bleue*. Cette magnifique réaction colorée, qui se produit même avec une trace de cholestérine dissoute dans l'alcool éthylique, peut être avantageusement employée pour sa caractérisation. L'anesthérine, retirée par M. Klöbb de l'*Anthemis nobilis*, se comporte comme la cholestérine ;
- 20^o Phénol (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violet-rougeâtre* ;

cation, car les solutions de furfurol dans l'eau ou dans l'alcool brunissent rapidement lorsqu'elles sont traitées par SO^4H^2 .

21° Thymol (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violette* ;

22° Gaïacol (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violette* ;

23° Orcine (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration bleue* ;

24° Hydroquinone (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration bleu sombre* ;

25° Pyrocatechine (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violet foncé* ;

26° Résorcine (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violette* ;

27° Phloroglucine (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violette* ;

28° Pyrogallol (en solution dans l'alcool éthylique) : *coloration violet-rougeâtre*.

Notes pratiques sur l'analyse des beurres. —

M. VUAFIART, directeur de la station agronomique du Pas-de-Calais (1 brochure de 26 pages, Arras, décembre 1904). —

M. Vuafart a résumé, dans cette brochure, les procédés qu'il emploie pour effectuer l'analyse des beurres et les résultats qu'il a obtenus. Sa brochure est illustrée de belles photographies, représentant les dispositifs dont il se sert pour effectuer les diverses opérations analytiques (fusion, filtration et dosage de l'eau, dosage des acides volatils, indices de Reichert-Meissl-Wollny et de Koëtstorf, recherche du beurre de coco).

Pour le dosage de l'eau, il chauffe à 100° pendant 24 heures. La proportion d'eau maxima qu'il a observée a été de 20,5 et de 23,3 0/0 pour deux beurres fabriqués sans malaxeur par deux cultivateurs très honorables. 25 beurres, sur 37 analysés, contenaient moins de 15 0/0 d'eau. 33 beurres sur 37 contenaient moins de 17 0,0.

Pour la caséine, il a trouvé des teneurs comprises entre 0,5 et 0,8 0/0 dans des beurres où cette substance paraissait abondante à la fusion.

M. Vuafart effectue le dosage des acides volatils dans un courant de vapeur ; les résultats sont exprimés en acide butyrique p. 100 de beurre. Il a adopté, comme limite inférieure des beurres purs, le chiffre de 5,95, et, par tolérance, 5,5. Sur 172 beurres purs analysés, 42 ont donné des chiffres inférieurs à 5,8 ; c'est surtout au mois de septembre qu'il a rencontré ces beurres anormaux (11 sur 42 échantillons).

Pour l'indice de Reichert-Meissl-Wollny, M. Vuafart adopte la limite minima de 21.

(1) *Annales de chimie analytique* 1904, p. 281 et 342.

Pour le dosage des acides volatils solubles et insolubles, M. Vuafart emploie, à quelques modifications près, le procédé de MM. Müntz et Coudon (1).

Voici les résultats qu'il a obtenus en appliquant ce procédé à 35 beurres purs :

	Acides volatils solubles	$\frac{\text{Acides insolubles}}{\text{Acides solubles}} \times 100$
Maximum . . .	1,00	18,8
Minimum . . .	0,26	5,3
Moyenne . . .	0,65	12,1

M. Vuafart a constaté que l'indice d'iode des beurres purs qu'il a examinés variait dans des limites très étendues (de 26 à 44,8). Il est possible que les chiffres élevés qu'a constatés M. Vuafart doivent être attribués à ce qu'on emploie, dans le Pas-de-Calais, de grandes quantités de tourteaux pour la nourriture des vaches.

M. Vuafart a également rencontré de grandes variations dans les indications de l'oléoréfractomètre (— 20 à — 33).

Enfin, M. Vuafart donne, à la fin de son travail intéressant et fort documenté, des tableaux donnant l'analyse de deux exploitations agricoles ; ces résultats, suivis mois par mois, montrent l'influence des saisons sur la composition du beurre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage des terres rares. — M. C. BASKEWILLE (*Compt. rend. du 5^e Congrès intern. de chimie*, p. 459) — M. Floyd J. Metzger (1) (*Journal of amer. chem. Society*, 24, p. 901) publie une nouvelle méthode d'analyse des sables monazités basée sur l'emploi de l'acide fumarique.

Mlle Alice M. Jefferson (*Journal of amer. chem. Society*, 24, p. 540) publie une étude fort intéressante sur les bases aromatiques employées comme précipitants des terres rares. Les diverses bases essayées furent l'aniline, l'o-toluidine, la xylidine, la diméthylaniline, la diéthylaniline, le benzylamine, la pyridine, la pipéridine, la quinoline et la phénylhydrazine.

Le zirconium est précipité quantitativement par presque toutes ces bases. Le thorium ne précipite pas par la benzylaniline et la phénylhydrazine. La xylidine, la diméthylaniline, la quinoline et la phénylhydrazine ne précipitent pas le cérium, tandis que la benzylamine et la pipéridine précipitent seuls le lanthane, le néodyme et le praséodyme. La quinoline sépare le thorium du

(1) *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 67.

nécodyme, et l'aniline sépare le zirconium et le thorium du lanthane. Ce dernier est aussi séparé du thorium par la quinoline.

M. E. T. Allen (*Journal amer. chem. Society*, 23, 421) dans une note sur la séparation et la précipitation par les bases organiques faibles, indique que, dans ces dernières, celles qui n'ont pas ou qui n'ont que peu de réaction alcaline avec les indicateurs ne neutralisent jamais complètement l'acide d'un sel métallique contenant des bases métalliques fortes. La précipitation de l'hydrate ou du sel basique de la base métallique faible se produit au contraire rapidement par l'aniline et la phénylhydrazine, cette dernière possédant, dans certains cas, des avantages particuliers, lorsque son pouvoir réducteur est mis en jeu

L'aniline précipite quantitativement les éléments faiblement basiques quadrivalents, comme le titane, le zirconium, le cérium et le thorium (aussi bien que les éléments trivalents, Fe, Al et Cr, dans certaines conditions) de solutions diluées faiblement acides. Ces expériences ont été faites en solutions de chlorures, de nitrates et de sulfates. Ceci s'applique aussi à la phénylhydrazine, sauf que les sels ferriques et cériques sont réduits en sels assez fortement basiques, lesquels sont précipités incomplètement ou ne le sont pas du tout.

Les séparations essayées ont été celle du titane et du zirconium d'avec le fer, et celle du titane, du zirconium et du thorium d'avec le glucinium.

P. T.

Dosage du soufre au moyen du peroxyde du sodium.

— MM. A. NEUMANN ET J. MEINERTZ (*Zeits. f. physiol. Chemie*, 1904, p. 37). — 1 gr. de substance (de caséine par exemple) est mélangé avec 5 gr. d'un mélange de CO^2Na^2 et CO^2K^2 et de 2 gr. 5 de peroxyde de sodium ; on mélange et l'on introduit dans un creuset en nickel ; on met le creuset sur une petite flamme à gaz, en chauffant pendant 1 heure environ ; après 5 minutes de refroidissement, on ajoute encore 2 gr. 5 de peroxyde de sodium, et l'on chauffe de nouveau pendant environ 1 heure jusqu'à ce qu'une grande partie de la substance soit fondue ; on éloigne le bec de gaz ; on ajoute 2 gr. de peroxyde de sodium, et l'on chauffe pendant $1/4$ d'heure environ, avec une flamme de plus en plus forte, de sorte que le mélange soit amené à l'état de fusion ; on laisse refroidir le creuset, tout en le laissant couvert, et l'on transvase dans un bécber ; on rend la solution acide au moyen d' HCl contenant du brome ; il se forme une solution verdâtre (attaque du nickel par le peroxyde de sodium) qui n'a pas besoin d'être filtrée ; on amène à l'ébullition, et l'on ajoute une solution de chlorure de baryum ; on filtre ; on calcine, et l'on pèse le sulfate de baryte.

Pour les substances facilement attaquables, il faut, au début, mettre peu de peroxyde de sodium.

L. G.

Dosage du corindon dans les minéraux. — MM. PRATT et BOLTWOOD (*Min. Resources Un. St.*, 1904). — Le produit est pulvérisé dans un mortier de fer, tamisé au tamis de 14 mailles et échantillonné; on fait digérer 2 gr. avec HCl concentré au bain-marie pendant deux heures; on filtre, et l'on sèche le résidu; on fond celui-ci pendant une demi-heure avec un mélange de 2 p. de carbonate de soude et de 1 p. de potasse; on refroidit, puis on épuise à l'eau; on lave par décantation, et l'on reprend le résidu par beaucoup d'HCl dilué. Le résidu calciné est traité par l'acide fluorhydrique, puis repris par l'eau chaude, et le résidu final formant le corindon est lavé, séché et pesé.

P. T.

Dosage de petites quantités de sels ferriques par l'acétylacétone. — M. H.-B. PULSIFER (*Journal of amer. chem. Society*), 1904, p. 967. — L'acétylacétone donne, avec les sels ferriques, une couleur rouge-brun et a été proposée par l'auteur pour remplacer le sulfocyanure; la coloration que donne l'acétylacétone est permanente, tandis que celle produite par le sulfocyanure est très fugace.

La solution du sel ferrique à analyser doit être très faiblement, mais nettement acide. Pour une dilution totale de 50 cc., on doit ajouter 2 cc. d'une solution d'acétylacétone à 0 gr. 5 p. 100. On peut indifféremment employer une solution aqueuse ou une solution alcoolique. La température et la présence des substances ordinaires sont sans influence sur la coloration, mais les composés oxygénés de l'azote doivent être entièrement absents. La méthode donne de bons résultats avec des quantités de fer variant de 0 gr. 000003 à 0 gr. 0006.

Pour la recherche du fer dans les eaux, on évapore à siccité 100 cc. de celle-ci; on traite le résidu par quelques gouttes de SO_2H^2 et une goutte d'HCl; on ajoute de l'eau, et l'on filtre si c'est utile. La solution est ensuite additionnée du réactif.

Si la quantité de fer est assez considérable, on étend la solution à 1.000 ou 500 cc., et l'on opère la recherche sur une partie de cette solution.

En opérant comparativement avec une solution titrée de fer dans des tubes de Nessler, on peut déterminer avec précision la quantité de ce métal contenue dans les produits soumis à l'analyse, en tenant compte que la proportion de fer, dans 50 cc. de liquide, ne doit pas dépasser sensiblement 0 gr. 0006.

H. C.

Composition des divers sulfures de manganèse. — MM. J. C. OLSEN et W. S. RAPALJE (*Journ. of amer. chemical Society*, 1904, p. 1615). — La composition des deux sulfures de manganèse les plus connus a été déterminée à plusieurs

reprises, mais les résultats publiés sont si différents qu'il est impossible de déterminer lequel de ces sulfures est anhydre ou d'avoir leur composition exacte. Ce fait tient à ce que jusqu'ici on n'avait pas reconnu l'existence de deux autres sulfures de manganèse, dont l'un est *rouge* et l'autre *gris*.

F. Muck a montré que le sulfure *vert* est cristallin, que sa composition correspond à la formule $Mn^2S^2OH^2$ et qu'il contient 7,43 p. 100 d'eau. La quantité théorique d'eau p. 100, rapportée à la formule ci-dessus, serait au contraire de 9.38. Muck paraît conclure que ce sulfure est un oxysulfure, contenant une molécule d' H^2S , mais il ne donne pas la composition du sulfure *rose*.

A. Classen, qui a préparé le sulfure *vert* par digestion de celui-ci avec un excès de sulfure d'ammoniaque, dit que ce sulfure est anhydre.

Cléremont et Guiot, qui ont étudié très complètement cette question, ont trouvé que le sulfure *vert*, chauffé à 105 degrés dans un courant d'hydrogène, est anhydre, tandis que la variété *rose*, traitée dans les mêmes conditions, contient environ 9 p. 100 d'eau.

Volker a préparé le sulfure *rose* par une méthode très laborieuse, en faisant passer un courant de H^2S dans une solution très diluée d'acétate de manganèse ; après filtration, il enlève l'acide acétique mis en liberté, en évaporant le filtratum, et le résidu, remis en digestion dans l'eau, est traité à nouveau par H^2S . Volker établit que le sulfure ainsi obtenu peut être lavé et séché sans décomposition, ce qui est impossible pour celui qui est précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. L'eau a été déterminée par mélange du sulfure avec du carbonate de plomb sec et chauffage dans un tube de verre ; les résultats obtenus ont été les suivants :

	Manganèse	Soufre	Eau
1	60,45	37,68	2,08
2	59,09	38,33	2,44

Ces sulfures peuvent varier en couleur du rouge sombre au rouge brillant ; le premier échantillon était plus noir que le second.

Deux chimistes italiens, Antony et Donnimi, ont montré que les deux sulfures sont identiques comme composition et qu'on ne doit pas considérer le sulfure *vert* comme un anhydride ni comme un oxysulfure et le *rose* comme hydraté. Ils concluent que ces deux sulfures sont anhydres et que les deux sont cristallisés. La seule différence qu'ils ont pu trouver, outre la coloration, est leur poids spécifique, le sulfure *vert* ayant une densité beaucoup plus élevée que le sulfure *rose*. Celui-ci, séché dans une atmosphère de CO^2 et traité ensuite par CS^2 , pour enlever le soufre libre, donnait un produit *rouge* ; en chauffant un échan-

tillon de celui-ci à 320° dans une atmosphère de CO², ils n'ont obtenu qu'une perte de 0,21 p. 100.

Composition du sulfure rose. — Les auteurs ont préparé un premier échantillon de sulfure rose en précipitant le manganèse d'une solution neutre de chlorure manganeux par le sulfure ammonique. Ce sulfure a été lavé par décantation avec de l'eau contenant du sulfure ammonique, et, pour prévenir l'oxydation, ce lavage était fait dans une atmosphère d'H²S, mais, au bout de 15 minutes, le sulfure précipité *rose* était devenu *verdâtre*, et, après 35 minutes, il était entièrement *vert*.

Si on lave le sulfure rose à l'air, quelques instants suffisent pour le transformer à sa surface en sesquioxyde brun. Lorsqu'on le sèche partiellement, il s'oxyde encore plus rapidement à l'air, mais on peut le reconvertir rapidement en sulfure rose par simple action de H²S, et cette transformation se fait avec une notable élévation de température. Dans tous les cas, le sulfure rose n'a jamais pu, dans ces conditions, être préparé exempt de soufre libre, et la teneur en a été de 4 à 14 p. 100.

Pour sa dessiccation, il a fallu opérer au bain-marie et dans un vide partiel, et la durée de cette opération a été de six à huit heures ; dans ces conditions, on a pu obtenir un sulfure qui n'exige plus aucune précaution pour sa conservation à l'air, et on peut le chauffer à 100° sans altération ; mais, si on le chauffe à 205°, il s'oxyde très rapidement, tandis que, chauffé à 360° dans une atmosphère d'hydrogène, il se transforme graduellement en la modification verte.

Comme le sulfure *rose*, préparé comme il vient d'être dit, montre une tendance, durant son lavage, à changer de couleur plus ou moins rapidement, une autre méthode de préparation a été adoptée. Au lieu d'employer le sulfure d'ammonium, la précipitation a, au contraire, été faite avec une solution incolore de sulfure de sodium. Muck, ainsi que Cleremont et Guiot, ont trouvé qu'en présence de ce réactif, la modification *rose* ne peut pas se transformer en sulfure *vert*. Le lavage et la dessiccation ont été faits comme on l'a indiqué précédemment, et le produit obtenu différait sensiblement du premier ; il n'était plus rose ; il était *rouge brique*, et les auteurs considèrent celui-ci comme un produit nouveau et différent du sulfure *rose*.

De plus, les auteurs, en raison des divergences dans les résultats obtenus par les divers expérimentateurs, concluent aussi à l'existence d'un quatrième sulfure de manganèse hydraté, qui serait la modification *grise*, laquelle a été, du reste, décrite par Roscoé et Schorlemmer, qui lui ont assigné la formule 3MnSH²O, et dans lequel la proportion d'eau serait de 6,45 p. 100. Du reste, en traitant un échantillon de sulfure *rose* pendant sa dessiccation avec une quantité exagérée d'H²S, les auteurs ont obtenu une masse qui était *grise* sur une de ses parties et rouge sur l'autre,

et ils pensent que le sulfure *rose* de manganèse est un mélange de sulfure *rose* et de sulfure *gris*.

Composition du sulfure vert. — Le sulfure *vert* a été obtenu en chauffant le sulfure *rose* à 360° dans une atmosphère d'hydrogène; cette transformation, s'opérant graduellement, était complète en une heure, et, après ce temps, il a été trouvé que ce sulfure ne contenait que des traces d'eau (0,97 p. 100).

On peut conclure qu'il existe *trois* sulfures de manganèse, dont deux sont anhydres: le *rouge* et le *vert*, tandis que le sulfure *gris* contient une quantité considérable d'eau. Le sulfure *rose* serait un mélange en proportion variable de sulfure *gris* et de sulfure *rouge*.

La différence de couleur des sulfures *rouge* et *vert* tient à une modification moléculaire, le *vert* étant probablement très complexe. Cette conception est basée sur les faits suivants :

1° La modification *rose* ou *rouge* est toujours formée en premier lieu par précipitation; la *verte* est le produit de la transformation de l'un ou de l'autre de ces sulfures.

2° La modification *verte* est distinctement cristalline et en gros grains.

3° Le sulfure *vert* est le plus stable de tous ces sulfures.

H. C.

Dosage de la codéine dans l'opium. — M. CH. E. CASPARI (*Pharmaceutical Review*, 1904, p. 348). — Le procédé proposé par l'auteur consiste à prendre 50 gr. d'opium, qu'on épuise par l'eau; on filtre les liqueurs réunies; on les concentre à 250 cc.; on ajoute 5 gr. d'acétate de baryte et de l'eau en quantité suffisante pour obtenir 700 cc. de liquide; l'acétate de baryte précipite l'acide méconique et des substances résineuses; on filtre, et on lave le résidu sur le filtre; le filtratum et les eaux de lavage, réunis, sont concentrés et additionnés à nouveau de 5 gr. d'acétate de baryte; on ajoute de l'eau; on filtre; on concentre encore plusieurs fois, en ajoutant chaque fois de l'acétate de baryte, et cela jusqu'à ce que ce sel ne produise plus de précipité; finalement, le liquide, après concentration, est additionné d'un léger excès de soude à 10 p. 100; la thébaïne, la papavérine et la narcotine sont précipitées, tandis que la morphine, la codéine et la narcéine restent en solution; on filtre et on lave à l'eau le précipité; le filtratum et les eaux de lavage, réunis, sont additionnés d'HCl, puis concentrés au bain-marie; au produit concentré on ajoute un excès d'eau ammoniacale à 2 p. 100, qui précipite une grande partie de la morphine; on filtre, et on lave à l'eau le précipité; le filtratum est acidulé par HCl, puis concentré, et l'on ajoute de nouveau de l'eau ammoniacale, qui précipite la morphine qui avait pu échapper à la première précipitation; on filtre de nouveau; on concentre à 70 cc.; on alcalinise

avec l'eau ammoniacale, et l'on ajoute du benzène, qui dissout la codéine et non la narcéine; on renouvelle l'épuisement au benzène, jusqu'à ce que ce dissolvant ne laisse aucun résidu alcaloïdique après évaporation; les liqueurs benzéniques sont réunies, puis évaporées, et le résidu, formé par la codéine, est additionné d'un excès de SO_4H^2 décimormal, puis titré volumétriquement avec la soude décimormale, en présence de la cochenille comme indicateur.

Recherche de la saccharine. — M. MAHLER (*Chemiker Zeitung*, 1905, p. 32). — La méthode de recherche proposée par l'auteur est basée sur ce qu'en fondant avec du sodium ou du potassium le produit dans lequel on cherche la saccharine, on obtient un sulfite, qu'on caractérise facilement par une solution de nitroprussiate de sodium. Pour cela, on épuise avec de l'éther le produit à essayer; la solution étherée est évaporée; le résidu, placé dans un tube à essai, est additionné de sodium; on fait fondre le métal, puis le tube est cassé dans un verre à pied et traité par l'eau; à cette solution, on ajoute quelques cc. d'une solution de nitroprussiate de sodium fraîchement préparée; on obtient une coloration rouge violette, décelant le sulfite provenant de la saccharine. Cette méthode est préférable à celle de Schmidt, dans laquelle il faut effectuer la fusion dans un creuset d'argent et où il faut soigneusement surveiller la température et éviter la surchauffe.

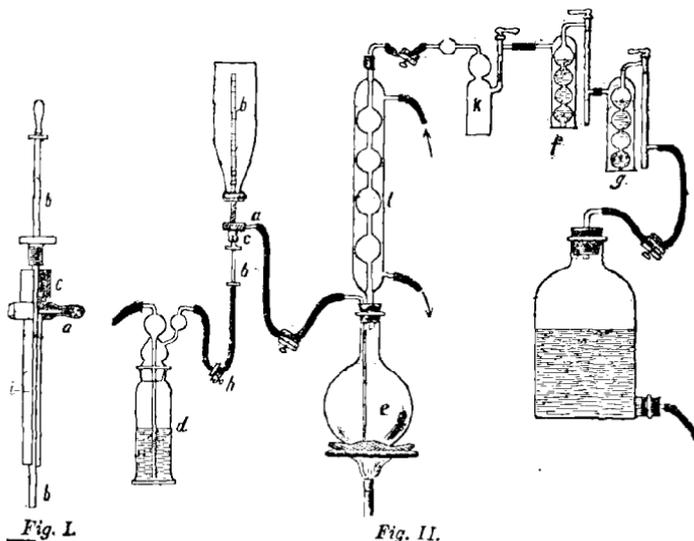
L. G.

Dosage volumétrique du phénol. — M. F.-X. MOERK. (*American Journal of pharmacy*, 1904, p. 475). — Dans le procédé usuel (précipitation par la solution de brome en excès et titrage de l'excès de brome par l'iode et l'hyposulfite), le précipité de tribromophénol rend difficile l'appréciation de la fin de la réaction. L'addition à ce moment de 1 cc. de chloroforme, qui dissout ce précipité, facilite l'opération. On peut titrer sans employer l'empois d'amidon

A. D.

Appareil pour le dosage de l'acide carbonique dans la bière. — M. JOH. KOHLER (*Chem. Zeit.*, 1904, p. 386). L'appareil se compose d'un foret spécial *b* (fig. 1), d'une série de ballons et flacons (fig. 2). Un flacon d'absorption *d*, rempli de potasse, est mis en communication avec le tube intérieur *b*, tandis que le dégorgement *a* du foret peut être relié au ballon *e*; le ballon est surmonté d'un réfrigérant *l*; à la sortie du réfrigérant, le gaz traverse d'abord un flacon *k*, rempli de CaCl_2 , puis deux autres flacons, *f* et *g*, remplis de solution de potasse, qui retient l'acide carbonique. (L'auteur fait remarquer que le flacon *f* pourrait suffire, à lui seul, pour absorber le gaz, mais,

par mesure de précaution, il conseille d'employer les deux autres). L'appareil étant monté, pour faire le dosage, il faut, d'abord, chasser l'air chargé d'acide carbonique au moyen d'un courant d'air traversant le flacon *d* ; on introduit ensuite le foret dans le bouchon de la bouteille ; on renverse la bouteille



et on la met en communication avec le reste de l'appareil ; on fait passer un courant d'air, qui traverse *d*, et la bière est refoulée lentement en *e* ; dans le ballon *e*, la bière est portée à l'ébullition, tout en continuant à faire passer le courant d'air ; l'alcool et la vapeur d'eau se condensent dans le réfrigérant, tandis que l'acide carbonique, après avoir perdu les dernières traces d'humidité en *k*, est absorbé en *f* et *g*. Les deux flacons *f* et *g* sont pesés avant et après l'opération. L'auteur a trouvé, par exemple, dans la bière forte : 0,32 0/0 de CO² ; dans la bière brune : 0,38 à 0,65 0/0 de CO². L. G.

Dosage de la pyridine dans les eaux ammoniacales — MM. JOHN, D. PENNOCK et D. A. MORTON (*Compte rendu du 5^e Congrès intern. de chimie*, p. 475). — Les auteurs décrivent deux méthodes : la première, suivie au laboratoire de la Compagnie Solvay à Syracuse, la deuxième au laboratoire de Détroit (Michigan, Etats-Unis).

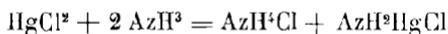
1^{re} méthode. 100 cc. sont presque neutralisés par SO⁴H² (au 1/5), en maintenant le mélange suffisamment froid.

On refroidit à 20 degrés ; on ajoute 1 ou 2 gouttes de méthylorange, et l'on neutralise exactement ; on introduit dans un

ballon, et l'on distille, en recueillant 70 cc. de distillatum dans 30 cc. d'eau froide.

A moins que l'échantillon ne contienne de grandes quantités de pyridine (plus de 2,5 gr. par litre), les 100 cc. obtenus contiennent toute cette base avec un peu d'ammoniaque, dont la proportion est ordinairement équivalente à environ 2 cc. de solution acide N/1.

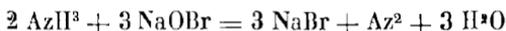
On refroidit au-dessous de 10 degrés ; on ajoute de la phénolphtaléine, et, à l'aide d'une burette, on verse une solution de bichlorure de mercure jusqu'à disparition de la légère teinte rose ; on met un excès de 4 gouttes de solution mercurique, afin d'assurer l'élimination complète de l'ammoniaque :



La phénolphtaléine n'est pas colorée par la pyridine.

Le mélange est filtré, et le filtratum, contenant seulement la pyridine, est titré en présence du méthylorange par SO^2H^2 N/1. 1 cc. de SO^2H^2 normal = 0,079 gr. de pyridine.

2^e *méthode*. Cette méthode est basée sur ce que l'hypobromite de soude n'agit pas sur la pyridine et détruit l'ammoniaque suivant la réaction suivante :



Dans un flacon d'un litre, contenant 100 cc. de l'eau à essayer, on ajoute 100 cc. d'eau et quelques gouttes de méthylorange, puis, goutte à goutte, SO^2H^2 au 1/3, en maintenant le flacon froid ; on neutralise exactement ; on rend alcalin avec 5 cc. de soude N/1, et l'on distille dans 10 cc. SO^2H^2 N/1 et un peu d'eau contenus dans un flacon de 500 cc., en maintenant l'ébullition pendant 20 minutes.

Après refroidissement, on ajoute au distillatum 100 cc. de solution d'hypobromite de soude, et l'on agite pendant quelques minutes, jusqu'à cessation de dégagement de gaz ; on distille ordinairement 20 cc. dans un excès de SO^2H^2 N/5, et l'on titre en retour par la soude N/5, en présence du méthylorange.

1 cc. de SO^2H^2 N/5 neutralise 0gr.016 de pyridine.

Pour doser la pyridine dans les liqueurs concentrées provenant des fours à coke, on prélève 100 cc. ; on acidule par SO^2H^2 , en refroidissant ; on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique, etc. ; on refroidit, et l'on neutralise exactement ; on rend alcalin par 25 cc. de soude N/1 ; on ajoute environ 150 cc. de solution d'hypobromite de soude ; on agite, et l'on distille dans 10 cc. SO^2H^2 N/1 ; on titre en retour par la soude N/1.

La solution d'hypobromite de soude s'obtient en dissolvant 100 gr. de soude dans 1000 cc. d'eau, refroidissant, ajoutant 25 cc. de brome et agitant.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Traité des maladies des vins, par L. SEMICHON, directeur de la station œnologique de l'Aude. — 1 vol. de 654 pages (Coulet, éditeur, 5, Grande-rue, à Montpellier). Prix : 10 fr. — Les chimistes sont fréquemment consultés par les viticulteurs et les négociants pour donner leur avis sur des vins défectueux. Ils n'avaient jusqu'ici aucun ouvrage suffisamment complet et bien fait pour les documenter dans les cas souvent délicats en présence desquels ils se trouvent. M. Semichon leur a donc rendu un grand service en rédigeant ce traité, dans lequel ils trouveront la description des nombreuses maladies que les vins subissent et les traitements appropriés à la guérison de ces maladies.

M. Semichon dirige depuis 9 ans la station œnologique de l'Aude ; il a donc pu acquérir une grande compétence dans la connaissance des maladies des vins. Il a su dans son travail mettre judicieusement en place les connaissances scientifiques que nous possédons, ainsi que les procédés pratiques qui ont fait leurs preuves, et nous engageons vivement ceux de nos collègues qui s'occupent d'œnologie à se procurer et à parcourir cet intéressant volume.

X. R.

Fabrication de la margarine et des graisses alimentaires, par J. FRITSCH. — 1 vol. de 276 pages (H. Desforges, éditeur, 39, quai des Grands Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — Le volume de M. Fritsch est divisé en 2 parties. Dans la première, l'auteur s'occupe de la fabrication des diverses graisses alimentaires (margarine, beurre de coco, saindoux). C'est l'industrie de la margarine à laquelle l'auteur a donné le plus de développement ; il montre les étapes par lesquelles a passé cette industrie, puis il décrit en détail les procédés modernes de fabrication. La fin de la première partie se termine par un chapitre consacré à la partie hygiénique.

La seconde partie est consacrée au contrôle chimique des graisses alimentaires. L'auteur décrit les méthodes indiquées par MM. Müntz, Durand et Milliau.

Enfin, dans la troisième partie, l'auteur donne la législation française relative à la margarine.

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, 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^e).

INGÉNIEUR chimiste et électricien cherche situation dans usine électro-chimique ou autre. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales A. M.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherches sur l'action exercée par différents agents physiques et chimiques sur le gluten des farines de blé ; conditions du dosage de cet élément,

PAR M. E. FLEURENT,

Professeur au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

Le gluten est l'élément utile des farines de blé tendre employées exclusivement par la boulangerie pour la fabrication du pain. C'est lui, en effet, qui leur communique, par sa quantité et sa qualité, leur valeur spécifique. Cependant, jusqu'à ces derniers temps, en dehors des marchés des grands centres, les industriels se préoccupaient peu de son dosage dans les matières premières et dans les produits fabriqués. La raison en est que, pendant longtemps, la nature des variétés de blé cultivées, en France notamment, était un sûr garant de la qualité boulangère des farines et que l'examen de quelques caractères physiques suffisait au meunier pour le renseigner, d'une façon générale, sur la valeur des grains offerts à son industrie par les diverses régions agricoles.

Il n'en est plus de même aujourd'hui. D'une part, en effet, sous l'effort réitéré des hommes de science qui se sont occupés de cette question, l'industrie meunière commence à comprendre que la trituration du blé n'est pas seulement une opération purement mécanique et que l'action des engins de mouture est dominée par des conditions dont la chimie est appelée, dans l'avenir, à fixer la nature. D'autre part, ainsi que je l'ai montré récemment (1), l'introduction irraisonnée, dans la culture française, des variétés de blé étrangères à haut rendement a abaissé, d'une façon régulière, depuis trente ans, la richesse moyenne en gluten des blés offerts sur le marché, de telle sorte que, à côté des grains pouvant donner des farines titrant de 8 à 9,5 p. 100, il s'en rencontre une proportion de plus en plus grande dont les produits fabriqués titrent de 6 à 7 p. 100 seulement, incapables, par conséquent, d'obéir aux nécessités du travail de la boulangerie. Pour répondre aux besoins de sa clientèle, le meunier ne peut donc plus baser ses achats sur les données physiques incom-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1903, p. 1313.

plètes auxquelles il s'en remettait jadis à peu près exclusivement, et c'est au chimiste qu'il doit s'en rapporter pour déterminer exactement la qualité du blé qu'il achète.

Il n'y a, par conséquent, pas lieu de s'étonner que, depuis quelque temps, l'attention des intéressés soit ramenée en face de la question du dosage du gluten. On sait en quoi consiste cette opération : prendre un poids déterminé de farine, en faire, au moyen de l'eau, un pâton ne collant pas aux doigts, puis malaxer ce pâton sous un filet d'eau, jusqu'au moment où il a perdu tout son amidon, sécher le résidu obtenu à 100-105 degrés et le peser. On trouve encore, dans un grand nombre de traités d'analyse, que le pâton en question doit être, pour le malaxage, enveloppé dans un nouet de toile fine ; c'est là une précaution plutôt gênante qu'utile, à laquelle ont, depuis longtemps, renoncé tous les praticiens. Quoiqu'il en soit, on voit que le dosage du gluten est une opération purement mécanique, et l'on se rend compte immédiatement que, pour aboutir à des résultats concordants, cette opération devrait être partout conduite avec des précautions identiques. Jusqu'ici, cependant, il n'en est rien ; chaque chimiste opère un peu à sa guise, et aucune règle précise n'a été imposée au travail des experts. Cela explique, d'une part, pourquoi ceux-ci se trouvent souvent en désaccord lorsqu'il s'agit de régler un différend, d'autre part, pourquoi l'opinion tend à s'accréditer que le gluten n'est pas un élément parfaitement défini dans une farine donnée, et que, par conséquent, sa détermination est rigoureusement impossible.

Le présent travail, qui est le résumé d'observations faites à mon laboratoire depuis une dizaine d'années, a pour but de montrer : 1° que le gluten, contrairement à l'opinion émise par certains chimistes, est bien, pour un échantillon déterminé, un produit existant à l'état défini ; 2° qu'en se plaçant dans des conditions bien réglées, le dosage de cet élément conduit toujours à des résultats ne comportant entre eux que des différences inhérentes aux méthodes les plus diverses et les mieux établies de la chimie analytique.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il est bon d'insister, tout d'abord, sur quelques faits précédemment établis.

Le gluten n'est pas constitué par une matière unique ; c'est un mélange de trois matières azotées de propriétés différentes : 1° la *gliadine*, matière agglutinative par excellence ; 2° la *gluténine*, matière pulvérulente et inerte ; 3° la *conglutine*, jouissant de propriétés intermédiaires entre les deux premières. Si la conglutine représente une proportion importante (15 à 20 p. 100) du

gluten des blés durs destinés à la fabrication des pâtes alimentaires, elle ne forme qu'une partie négligeable (1 p. 100 environ) du gluten des farines normales des blés tendres, et il n'y a pas lieu de tenir compte de ses propriétés dans le cas dont je m'occupe ici; mais il n'en est pas de même de la gliadine, ainsi que je l'ai montré dans un mémoire précédent(1); la gliadine, en effet, jouit de propriétés variables, suivant qu'elle est en contact soit avec l'eau distillée, soit avec l'eau chargée de sels divers et de sels calcaires en particulier, soit avec l'eau ordinaire à des températures diverses. Ce sont ces propriétés qui règlent, ainsi que je l'ai dit dans le mémoire auquel je fais allusion plus haut, les conditions de l'extraction mécanique du gluten, et c'est leur connaissance qui a conduit, depuis longtemps, mon laboratoire à l'adoption d'une technique dont les expériences qui vont être décrites montreront toute la valeur.

Avant d'entrer dans le détail, il n'est pas inutile d'insister sur les conditions dans lesquelles ces expériences ont été réalisées. De nombreux chimistes, en effet, ont critiqué la méthode de dosage du gluten actuellement en usage, mais, lorsqu'on lit leurs travaux, on ne trouve aucune indication précise sur leur manière d'opérer. Seul, M. Arpin, dans un travail sur lequel j'aurai l'occasion de revenir au cours de cette étude (2), a indiqué 15 degrés pour la température de l'eau employée au malaxage, mais sans insister sur la durée totale de cette opération et sur la composition minérale calcaire de l'eau elle-même.

L'eau qui coule au robinet de mon laboratoire du Conservatoire des arts et métiers y arrive à la température moyenne de 16 degrés. Elle a la composition suivante :

Chaux totale par litre.	0 gr. 400
— à l'état de bicarbonate	0 gr. 083
— — de sulfate	0 gr. 013
— — de chlorure, etc.	0 gr. 004

Une pratique déjà longue — et le présent travail le montre d'ailleurs péremptoirement — a prouvé que cette eau, par sa température et sa composition moyennes, remplit, pour un dosage exact du gluten, les conditions les plus favorables. Elle a donc été employée pour les expériences de contrôle, en même temps qu'elle a fixé, pour les expériences comparatives, la tem-

(1) *Recherches sur la composition immédiate et élémentaire des matières albuminoïdes extraites du grain des céréales (Annales de la science agronomique française et étrangère, 2^e série, 4^e année, 1898, tome I).*

(2) *Dosage du gluten humide dans les farines (Annales de chimie analytique, 1902, p. 325, 376 et 416).*

pérature de 16 degrés. A cette température, en effet, la gliadine jouit de ses pleines propriétés plastiques, et l'on ne risque pas de voir la matière azotée fuir partiellement en même temps que l'amidon, par suite du manque de cohésion de la masse élastique.

L'extraction du gluten étant une opération mécanique, il est certain que sa durée n'est pas indifférente au résultat final. L'opération a généralement lieu en deux temps. Dans le premier, sous un courant d'eau modéré, on s'efforce de débarrasser le pâton de l'excès d'amidon qu'il contient, en le présentant sous toutes ses faces au filet liquide et en le comprimant dans la main droite, qui s'ouvre et se referme alternativement; dans le second, le gluten est placé sur la paume de la main gauche, et, le courant d'eau étant augmenté, il est ouvert et roulé assez fortement à l'aide des doigts joints de la main droite, jusqu'à disparition complète de la matière amylicée. L'expérience m'a montré que, lorsqu'il s'agit de farines normales n'ayant subi aucune altération, la durée totale de l'opération, effectuée sans précipitation, varie de 12 à 14 minutes. C'est ce chiffre qui a été admis pour les expériences qui vont suivre, de sorte que chaque dosage a été conduit en exécutant le premier temps en 10 à 11 minutes, le second en 2 à 3 minutes, soit 13 minutes au total.

Enfin, le gluten a été pesé à l'état sec. Dans les études critiques auxquelles je faisais allusion plus haut, on trouve souvent les résultats exprimés sous forme de gluten humide, c'est-à-dire sous forme d'une masse comprimée entre les mains jusqu'à disparition de l'excès d'eau retenue par la matière qui, dès lors, tend à adhérer fortement à la peau. Il suffit d'avoir pratiqué soi-même cette opération brutale de dessiccation relative pour se rendre compte que, si elle peut servir à un examen rapide, elle ne répond en aucune façon aux besoins d'une étude scientifique; après vérification, elle a été bannie depuis longtemps de mon laboratoire; d'ailleurs, les recherches faites sur cette question par M. Wiley, directeur du département de l'agriculture aux Etats-Unis, confirmée par celles de M. Arpin, auxquelles je faisais allusion tout à l'heure, montrent d'une façon péremptoire que seul, le poids du gluten sec peut être utilisé à l'examen analytique et au contrôle commercial des farines de blé.

C'est donc sous la triple condition : 1^o température de l'eau du malaxage, 16 degrés; 2^o durée totale de l'extraction du gluten, 13 minutes; 3^o pesée à l'état de gluten séché à 105 degrés, qu'ont été exécutées les expériences de vérification qui vont suivre.

I. — LE GLUTEN EST UN PRODUIT NORMAL DÉFINI DE LA FARINE DE BLÉ.

Il n'est pas inutile d'insister, tout d'abord, sur cette observation. En effet, ainsi que je le faisais remarquer précédemment, de nombreux chimistes ont critiqué la méthode de dosage du gluten actuellement en usage, et, de la discordance des résultats obtenus, plusieurs ont conclu, ou bien que cette méthode est souvent en défaut, ou bien que le gluten, dans un échantillon déterminé, n'est pas un élément parfaitement saisissable et que, dès lors, il est impossible à deux opérateurs d'obtenir, à l'analyse, des résultats identiques, c'est-à-dire entachés simplement des erreurs afférentes aux méthodes les mieux établies. Ces conclusions n'ont pas été sans jeter un certain trouble dans l'opinion des industriels, et l'on a vu certains d'entre eux s'abstenir de soumettre, dans ces conditions, leurs produits au contrôle chimique, et d'autres regarder, avec un certain scepticisme, les bulletins d'analyse qui leur sont fournis par les experts. Il est donc indispensable, pour remédier à cet état de choses, de montrer que le gluten est bien un produit défini de la farine de blé et qu'il est possible de l'extraire en totalité, à l'aide du procédé mécanique décrit ci-dessus.

Il m'a paru que la meilleure façon de répondre à cette double observation était de prendre plusieurs échantillons de farine et d'y doser le gluten, 1^o par le procédé ordinaire, appliqué avec les conditions prescrites plus haut, 2^o par une méthode chimique appropriée ; si le gluten, en effet, répond bien aux conditions que doit présenter un produit physico-chimique déterminé, les résultats obtenus par l'une et l'autre méthode doivent être concordants.

J'ai donc choisi dans le commerce trois échantillons de farine blanche, et le gluten y a été dosé, en premier lieu, par le procédé mécanique ; on a trouvé les résultats suivants :

Echantillon A.	7,90	de gluten p. 100
— B.	8,08	— —
— C.	9,06	— —

Dans les mêmes échantillons, le dosage chimique du gluten a été fait, en double, de la façon suivante :

1^o On a d'abord déterminé, par une méthode décrite antérieurement (4), la proportion de matière azotée soluble, coagulable par la chaleur, contenue dans chaque type ;

(4) *Recherches sur la composition des blés français et étrangers (Bulletin du Ministère de l'agriculture, 1899, n^o 6).*

2° On a dosé, par la méthode décrite par Aimé Girard, la proportion des débris cellulósiques renfermés dans chaque échantillon ;

3° On a pris 5 gr. de chacune des farines, et, après les avoir préalablement dégraissées à la benzine, on les a délayées dans de l'eau, qu'on a ensuite portée et maintenue à l'ébullition pendant 10 minutes, de façon à transformer l'amidon en empois et à coaguler le gluten et l'albumine soluble ; on a ensuite opéré, au moyen de la diastase, la saccharification de la matière amy-lacée ; le résidu insoluble, constitué par le mélange du gluten, de l'albumine coagulable et des débris, a été reçu, dans chaque cas, sur un filtre taré, séché à 100-105 degrés et pesé. Le résultat obtenu, diminué de la somme de l'albumine coagulable et des débris, constitue le gluten net. Le tableau suivant rend compte de ces diverses opérations :

	Gluten brut	Albumine coagulable	Débris	Gluten		Gluten dosé mécani- quement
				net	moyen	
Echantillon A...	8,40	0,27	0,25	7,88	7,94	7,90
	8,52	»	»	8,00		
Echantillon B...	8,56	0,14	0,20	8,22	8,15	8,08
	8,42	»	»	8,08		
Echantillon C...	9,60	0,15	0,24	9,21	9,15	9,06
	9,48	»	»	9,09		

Les conclusions qu'on peut tirer de ce tableau sont des plus précises : 1° la colonne du gluten net montre que le dosage chimique de cet élément ne laisse rien à désirer, quant à la concordance des résultats, et que, par conséquent, le gluten est bien un élément défini dans chaque type de farine ; 2° la dernière colonne montre que ce gluten peut être, en totalité, extrait par un malaxage raisonné sous un filet d'eau et que, par suite, cette méthode de dosage, appliquée comme il est dit précédemment, présente le degré de précision nécessaire et donne toute sécurité au contrôle des produits industriels.

Ces conclusions vont recevoir d'ailleurs, dans la suite de ce travail, une confirmation encore plus éclatante.

(A suivre)

Sur les perborates :

Par MM. J. Bruhat et H. Dubois (1).

Les perborates sont des sels à acide peroxygéné, qui diffère de l'acide borique par une molécule d'oxygène supplémentaire. Cette molécule d'oxygène est très stable dans les perborates amorphes et cristallisés, même renfermant une ou plusieurs molécules d'eau de constitution ou de cristallisation, mais une élévation de température ou un excès d'eau suffisent pour décomposer ces sels. Cet oxygène instable semble ne devoir sa cohésion qu'à la réaction alcaline que présentent ces sels ; aussi l'acide perborique libre n'a pu être isolé, tous les perborates étant décomposés avec mise en liberté de la molécule d'oxygène supplémentaire, dès qu'ils sont en milieu acide.

L'oxygène naissant ainsi produit se combine à l'eau pour produire de l'eau oxygénée. Les perborates sont des *hydroperoxyliques*, et c'est à ce titre surtout qu'ils sont intéressants.

En liqueur neutre ou alcaline, un excès de perborate, mis au contact de l'eau, cède à celle-ci tout l'oxygène actif de la partie *dissoute*, l'excès restant généralement inaltéré ; l'addition de bioxyde de manganèse pulvérisé provoque la décomposition totale de tout le perborate dissous et en excès. Il en est de même sous l'influence de certaines matières organiques et en particulier des ferments solubles catalasiques qui décomposent le bioxyde d'hydrogène ; M. Bruhat a pu l'observer dans une série d'expériences faites en février 1904 au laboratoire d'électrothérapie de l'hôpital de la Charité, en collaboration avec les docteurs Régnier et O. Benoit, notamment sur les *réductases* qu'il avait retirées de la levure de bière, puis sur les *oxydases* extraites des sulfureuses de certaines eaux sulfureuses (Saint-Honoré).

Traités par l'acide sulfurique concentré et froid, les perborates donnent du bioxyde d'hydrogène très concentré, mais qui se décompose spontanément avec dégagement d'*ozone*. Ils dissocient l'iodure de potassium et mettent son iode en liberté ; leur alcalinité ne met pas obstacle à la réaction ; souvent la couleur de l'iode disparaît bientôt, et il se fait alors un abondant dégagement d'oxygène. Avec l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, ils donnent de l'acide perchromique. Ils transforment les molybdates en permolybdates jaunes, dont l'acide, que nous avons isolé à l'état de liberté, répond à la formule $Mo^2O^7H^2O$. Les perbo-

(1) Travail présenté à l'Académie des sciences par le Dr d'Arsonval le 20 février 1905.

rates développent également une coloration rouge-sang intense dans les solutions sulfuriques d'acide titanique et de vanadate de soude.

Ils décomposent le permanganate de potasse comme l'eau oxygénée, et l'on peut titrer, par ce procédé, leur oxygène actif absolument comme celui du bioxyde d'hydrogène.

Ils cèdent facilement leur oxygène actif aux protoxydes pour les amener à un degré supérieur d'oxydation, mais ils ne forment pas toujours avec eux des perborates : les sels ferreux sont transformés en sels ferriques, et, en liqueur alcaline, il se dépose du sesquioxyde de fer ; les sels mercurieux donnent de l'oxyde jaune mercurique ; l'hydrate de plomb donne du plommate de plomb hydraté rouge ; les sels manganeux sont oxydés, et, en liqueur alcaline, le bioxyde de manganèse formé dégage tout l'oxygène actif du perborate ; avec l'oxyde de cuivre et ses sels, il se fait du peroxyde de cuivre, qui spontanément se décompose plus ou moins, avec mise en liberté d'oxygène, et l'oxyde cuivrique se combine au perborate et au borate restant, pour donner des sels insolubles qui, selon que la perte en oxygène a été plus ou moins forte, ont une teinte variant du jaune olive au vert ; avec le bioxyde d'urane, on obtient du perborate d'uranyle, corps jaune, anhydre, très stable, répondant à la formule BO^4U et renfermant 5,029 p. 100 d'oxygène actif.

Avec les sels de nickel, on obtient des perborates basiques, d'une belle couleur verte. Avec les sels de chaux, de magnésie, de strontiane, de baryte, de zinc, il se forme des perborates blancs, généralement peu solubles, mais la composition exacte des sels formés varie avec le degré de dilution des sels primitifs, avec la température à laquelle s'est produite la précipitation, avec la durée des lavages et avec la nature du sel.

Nous avons obtenu ainsi un certain nombre de perborates, et nous cherchons actuellement à déterminer ceux qui sont des entités chimiques nettement définies.

En précipitant avec précaution, par l'alcool, une solution de biborate de potasse dans l'eau oxygénée, on obtient des cristaux de *biperborate de potasse*, répondant à la formule $\text{B}^2\text{O}^5\text{K}, 2\text{H}^2\text{O}$ et renfermant 2 molécules d'oxygène actif, soit 18,06 p. 100 ; 1 gr. de ce sel, dissous dans l'eau, produit 12 cc. 6 d'eau oxygénée à 10 volumes. Desséché dans le vide sur l'acide phosphorique anhydre, il perd encore une partie de son eau et tend à la formule $\text{B}^2\text{O}^5\text{K}, \text{H}^2\text{O}$.

Avec l'ammoniaque, on obtient plusieurs perborates, dont l'un ($\text{AzH}^4\text{BO}^3, \text{H}^2\text{O}$) renferme 16,84 p. 100 d'oxygène actif. Ils

donnent, avec le réactif de Nessler, la réaction des sels ammoniacaux.

Les plus intéressants sont les sels de soude. Le perborate quadrihydraté ($\text{BO}^2\text{Na}, 4\text{H}^2\text{O}$) peut s'obtenir soit par électrolyse d'une solution d'orthoborate de soude, soit en précipitant par l'eau oxygénée une solution d'orthoborate (qui est beaucoup plus soluble que le perborate), soit enfin en saturant une solution d'acide borique par une proportion convenable de peroxyde de sodium. Ce sel titre, à l'état de pureté, contient 10,38 p. 100 d'oxygène actif. Desséché avec précaution, il perd peu à peu son eau et donne les perborates trihydraté, bihydraté et monohydraté. Le perborate monohydraté ($\text{BO}^2\text{Na}, \text{H}^2\text{O}$), très stable, renferme 16 p. 100 de son poids d'oxygène actif. Ses solutions se comportent absolument comme un mélange de 66 p. 100 d'orthoborate sodique et 34 p. 100 de bioxyde d'hydrogène chimiquement pur. 1 gr. donne avec l'eau 11 cc. 13 d'eau oxygénée à 10 volumes. Sa dissolution dans l'eau se fait sensiblement sans élévation de température. 1 litre d'eau à 20 degrés en dissout 25 gr. L'addition d'acides borique, tartrique ou citrique augmente ce coefficient de solubilité. Il est beaucoup plus soluble dans la glycérine.

Ce perborate, desséché dans le vide sur l'anhydride phosphorique, perd peu à peu sa dernière molécule aqueuse et tend à la formule BO^2Na . A cet état, il renferme 19,51 p. 100 de son poids d'oxygène actif et correspond à 45,158 p. 100 de bioxyde d'hydrogène.

Il est long et difficile à obtenir et à conserver. Toutefois, un échantillon, préparé par nous il y a 18 mois, titre encore actuellement 17 p. 100 d'oxygène actif. Il n'a donc pas repris, au bout de ce temps déjà long, une molécule entière d'eau.

Comme on le voit, le nombre des perborates que nous avons pu préparer est déjà notable, et nous pensons pouvoir en obtenir d'autres, dont la préparation n'est pas sans difficultés, et que nous étudions actuellement avec quelques autres persels, parmi lesquels les *permolybdates* et les *perphosphates*.

Sur l'analyse complète des minéraux de plomb,

PAR M. J.-A. MULLER.

Le procédé de dosage du plomb dans la galène, d'abord, indiqué par F. Stolba et perfectionné par Fr. Mohr (1), ne m'a pas

(1) *Frésenius*, 6^e éd. française, p. 975.

donné de bons résultats. La détermination du plomb dans ses minerais se fait bien plus exactement en dosant cet élément à l'état de sulfure, comme je l'ai dit dans une note précédente (1).

Voici comment, d'après les expériences que j'ai faites à ce sujet, il convient d'opérer pour doser le plomb et aussi les autres éléments ou composés qui accompagnent le plomb dans ses minerais.

. A 1 gr. 5 environ de minerai finement pulvérisé et exactement pesé dans une capsule en platine couverte, on ajoute peu à peu une dizaine de cc. d' AzO^3H ($D = 1,33$), et l'on abandonne le mélange à une douce chaleur, pendant une douzaine d'heures; on épuise le résidu, dont la majeure partie de l'acide en excès est éliminé, dans la capsule même, par l'eau chaude, et l'on filtre le liquide décanté à travers un petit filtre; sans s'inquiéter si le liquide filtré est un peu trouble, on lui ajoute une quarantaine de cc. d'une solution d'acétate de soude au dixième; on porte le mélange à l'ébullition, et l'on filtre, afin de séparer un précipité ferrugineux; dans le liquide filtré, on précipite l'argent par HCl employé en léger excès. Quant au précipité ferrugineux, on le dissout dans HCl , et l'on ajoute la solution au produit de l'épuisement, vers 80 degrés, du résidu insoluble dans l'eau, par une soixantaine de cc. d'un mélange de volumes égaux d' HCl fumant et d'eau; après lavage à l'eau bouillante, on ajoute au liquide filtré celui provenant de la filtration du chlorure d'argent et assez d'eau pour avoir 1 litre 5 de liquide, qu'on chauffe vers 70 degrés et qu'on sature d'hydrogène sulfuré, puis on filtre au bout d'une journée.

La partie insoluble dans HCl contient le quartz, les silicates insolubles et la majeure partie du sulfate de baryte; on peut, après calcination et pesée, y doser la silice par différence, par un traitement à l'acide fluorhydrique.

Quant au précipité formé par l'hydrogène sulfuré, on le filtre sur un filtre taré; on le lave, et on le détache aussi complètement que possible du filtre, pour traiter le magma aqueux, contenant environ 50 cc. d'eau, par 6 cc. d'une solution concentrée de sulfure d'ammonium sulfuré (ou, en présence du cuivre, de sulfure de sodium sulfuré), à une température inférieure à celle de l'ébullition; on décante le liquide à travers le filtre taré, puis on traite de nouveau le résidu, à trois ou quatre reprises, à chaud, avec très peu d'eau contenant 0cc. 5 de sulfure sulfuré; finalement, on lave avec de l'eau pure, et, après avoir changé de réci-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 48.

pient, avec de l'alcool, etc., comme il a été dit dans la note précédente ; on sèche le précipité dans le vide, sur $\text{SO}^{\bullet}\text{H}^{\bullet}$, et on le pèse.

Le précipité de sulfure de plomb peut renfermer du sulfure cuivrique et aussi une très petite quantité de sulfure d'argent. Ce dernier métal se détermine en traitant une partie aliquote du précipité par le fer, au rouge, en milieu alcalin et en soumettant à la coupellation le bouton métallique obtenu (1). Quant au cuivre, si le minerai en contient, il faut le séparer du plomb en transformant en sulfate de plomb, par $\text{AzO}^{\bullet}\text{H}$, une partie aliquote du précipité de sulfure, puis, après addition d'un peu de $\text{SO}^{\bullet}\text{H}^{\bullet}$ et d'une goutte d' HCl , on sépare le sulfate de cuivre soluble dans l'eau alcoolisée.

La solution sulfureuse obtenue précédemment contient l'arsenic et l'antimoine ; on l'acidule légèrement par HCl ; on filtre immédiatement et on lave le précipité à l'eau, à l'alcool, etc. ; le précipité, sensiblement débarrassé de soufre, est alors séché, puis traité, à l'ébullition, par un mélange de 2 vol. d' HCl fumant et de 4 vol. d'eau (environ 60 cc. de liquide en tout) ; dans la solution chlorhydrique étendue à un litre, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure, pour le doser ensuite sous cette forme. Quant au sulfure d'arsenic insoluble, mélangé à un peu de soufre, on le dissout dans $\text{AzO}^{\bullet}\text{H}$ ($D = 1,33$) bouillant, et l'on dose l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ($\text{AsO}^{\bullet}\text{AzH}^{\bullet}\text{Mg} + 0,5\text{H}^{\bullet}\text{O}$ à 102 degrés). Il est nécessaire de redissoudre le précipité d'arséniate et de le reprécipiter en n'ajoutant qu'une petite quantité de mixture magnésienne. Dans les eaux-mères des précipités d'arséniate, se trouvent encore de petites quantités d'arsenic et d'antimoine, qu'on précipite par l'hydrogène sulfuré, en liqueur acide, et qu'on sépare comme il vient d'être dit.

Le liquide, séparé par filtration du précipité de PbS , etc., peut encore renfermer du fer, du zinc et du calcium. On en expulse l'hydrogène sulfuré par ébullition, puis on concentre la solution au tiers de son volume ; on l'oxyde par le brome, et on l'alcalinise par l'ammoniaque ; le précipité de $\text{Fe}^{\bullet}\text{O}^{\bullet}$ formé doit être redissous dans la plus petite quantité possible d' HCl , afin d'en séparer un peu de sulfate de baryte, si le minerai en contient ; puis la solution est reprécipitée par l'ammoniaque, en présence d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Le zinc se dose à l'état de sulfure, et le calcium à l'état d'oxalate de chaux.

(1) Des traces d'or se rechercheraient également par la coupellation, mais en opérant sur le minerai lui-même. Repris par $\text{AzO}^{\bullet}\text{H}$, le petit globe d'argent laisserait l'or comme résidu.

Après la séparation de ce dernier métal, le liquide filtré est évaporé à siccité; le résidu est calciné et repris par un peu d'HCl étendu, afin de séparer éventuellement encore un peu de sulfate de baryum.

Les corps accompagnant généralement la galène dans ses minerais sont, outre les produits d'altération du sulfure de plomb, tels que l'anglésite et la cérusite, le quartz et les silicates, la blende, la calcite, la fluorine, la barytine, la pyrite; enfin, dans certaines variétés, on rencontre de l'arsenic et de l'antimoine. Les galènes argentifères renferment de 0,01 à 1 p. 100 d'argent environ.

Afin de contrôler la méthode d'analyse précédemment décrite, j'ai fait un mélange intime des composés porphyrisés suivants : pyrite martiale crist. (sans cuivre et à 46,44 p. 100 de Fe) 0 gr. 685, fluorine pure 1 gr. 195, quartz pur 0 gr. 649, BaSO⁴ crist. pur 3 gr. 217, CaCO³ crist. pur 0 gr. 313. ZnS, à 97 p. 100 de sulfure, 0 gr. 714, As²S³ pur 0 gr. 188, Sb²S³ pur 0 gr. 276, Ag₂S précipité et séché dans le vide 0 gr. 337. Les six derniers corps ont été obtenus artificiellement.

J'ai fait deux essais A et B; dans le premier, j'ai analysé un mélange composé de 0 gr. 5956 de sulfure de plomb à 0,15 p. 100 d'eau et de 0 gr. 6122 du mélange précédent; dans le second, le mélange analysé se composait de 0 gr. 7034 du même sulfure de plomb et de 0 gr. 6073 du mélange précédent.

Voici les résultats obtenus :

	Essai A.		Essai B.	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
Pb.	0 gr. 5448	0 gr. 5197	0 gr. 6081	0 gr. 6135
Ca	0 gr. 0597	0 gr. 0606	0 gr. 0592	0 gr. 0590
Zn	0 gr. 0376	0 gr. 0370	0 gr. 0373	0 gr. 0372
Fe	0 gr. 0257	0 gr. 0281	0 gr. 0255	0 gr. 0285
As	0 gr. 0093	0 gr. 0075	0 gr. 0092	0 gr. 0085
Sb	0 gr. 0159	0 gr. 0146	0 gr. 0158	0 gr. 0154
Ag	0 gr. 0237	0 gr. 0203	0 gr. 0235	0 gr. 0224
SiO ²	0 gr. 0525	0 gr. 0514	0 gr. 0520	0 gr. 0498
BaSO ⁴	0 gr. 2600	0 gr. 2631	0 gr. 2579	0 gr. 2525

Sur une réaction colorée de l'huile de coton,

Par M. G. HALPHEN.

En 1897 (1), j'ai fait connaître un réactif composé à volumes égaux d'alcool amylique et de sulfure de carbone tenant en dis-

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1897, II, p. 390.

solution 1 p. 100 de soufre, qui, chauffé au bain-marie, ou mieux au bain d'eau salée, avec de l'huile de coton ou des substances qui en renferment, provoque une coloration rouge caractéristique (1). En même temps, j'ai montré que le principe actif, générateur de la couleur, accompagne les acides *liquides* ou non saturés, lorsqu'on les sépare de l'huile; mais, en dépit de nombreuses tentatives, je n'ai pu, jusqu'à présent, isoler cette substance, qui paraît exister en très faible proportion dans l'huile.

En vue d'élucider le mécanisme de cette réaction, Raikow (2) a soumis l'huile de coton à l'oxydation au moyen du permanganate de potasse employé en solution sulfurique, et il a constaté qu'à partir d'un certain degré d'oxydation, l'huile perd la propriété de réagir sur le réactif précité. Il en a conclu qu'il s'agit bien réellement d'un acide non saturé, possédant la propriété de fixer du soufre en donnant naissance à des aldéhydes sulfurées ou à des cétones sulfurées.

Il m'a paru utile de déterminer plus exactement la nature de la substance active, car l'expérience de Raikow ne semble pas probante. En effet, si, par le permanganate de potasse, on arrive à saturer les acides incomplets, l'action de ce réactif peut, du même coup, modifier profondément ou même détruire d'autres substances qui, saturées ou non, pourraient cependant être considérées comme étant les générateurs de la coloration rouge.

Pour cela, j'ai saturé les glycérides de l'huile de coton en faisant agir avec précaution le brome en solution sulfocarbonique jusqu'à excès manifeste. L'excès d'halogène a été enlevé par agitation, soit avec une solution de sulfite de soude, soit avec le phénol, et le solvant a été éliminé par évaporation spontanée. Dans ces conditions, les dérivés bromés se sont montrés incapables de produire la coloration rouge.

D'autre part, l'huile de coton, rougie par l'action de l'alcool amylique et du sulfure de carbone soufré, a été bromée exactement dans les mêmes conditions que précédemment. Après élimination du solvant, il est resté une huile rouge, ayant sensiblement la coloration primitive, avec une pointe de brun en plus.

Enfin, on a saponifié de l'huile de coton et épuisé le savon par l'éther de pétrole, afin d'extraire les substances non acides ou *insaponifiables*; l'éther de pétrole, bien lavé à l'alcool à 50°, a abandonné un résidu qui s'est montré incapable de fournir la coloration

(1) On a trouvé depuis une nouvelle huile, l'huile de kapock, qui paraît appartenir à la même famille et qui donne aussi cette réaction.

(2) *Chemiker Zeitung* 1900, pp. 562 et 583.

tion rouge. Il paraît donc probable que la substance active possède à la fois le double caractère d'acide et d'acide non saturé.

L'hypothèse de la formation de thiodérivés dans le sens indiqué par Raikow est moins bien établie.

En effet, j'ai prouvé que la présence du sulfure de carbone est indispensable ; sans sulfure de carbone, il ne se produit pas de coloration rouge, ni par chauffage direct de l'huile avec du soufre, ni par chauffage de cette même huile avec du soufre en présence de dissolvants tels que l'alcool amylique ou la benzène.

Raikow a lui-même montré que, lorsqu'on facilite, par l'influence de la lumière, l'action du soufre ou du sulfure de carbone sur l'huile de coton, en l'absence de l'alcool amylique, la couleur rouge non-seulement ne se produit pas, mais n'est plus susceptible de se produire. Or, si l'on se souvient que j'ai établi que l'alcool amylique n'intervient que, pour accélérer la réaction, on est conduit à considérer qu'on est en présence d'une réaction qui peut donner naissance, selon les conditions expérimentales, à des produits différents.

D'un autre côté, se fondant sur ce que la lumière agit sur l'huile de coton rougie en la décolorant (1), Raikow émet l'opinion que ces composés sulfurés perdent, à la lumière, du soufre, pour engendrer des produits de polymérisation, comme le stilbène se produit aux dépens de la thiobenzaldéhyde. Mais alors, il faudrait admettre que l'eau aurait, elle aussi, cette même propriété polymérisante. Si, en effet, on fait intervenir, en même temps que l'huile et le réactif, 1/3 d'eau, par exemple, il ne se développe aucune coloration rouge, même lorsque le chauffage a été prolongé pendant une heure ; par contre, il apparaît une teinte brune, légèrement orangé, qui atteste une modification.

L'huile ainsi traitée, alors même qu'elle est soigneusement séparée de l'eau qui l'accompagne, n'est plus capable de fournir la coloration rouge, et il importe d'attirer spécialement l'attention des analystes sur cette particularité non encore signalée.

Or, l'eau seule ou chargée d'aldéhydes est sans action sur le principe actif. On peut s'en assurer en chauffant l'huile de coton avec ces substances, puis l'extrayant par l'éther de pétrole et évaporant le solvant. Le résidu, qui a subi l'action de l'eau et de

(1) Il m'a été impossible d'obtenir cette décoloration complète : de l'huile rougie, exposée depuis 3 années en pleine lumière et en vase clos, a noirci et baissé de ton, mais sans que se produise cette décoloration que M. Raikow a pu réaliser dans un temps beaucoup plus court.

l'aldéhyde, possède, au point de vue du développement de la coloration rouge, les mêmes qualités que l'huile primitive (1).

Cette action polymérisante de l'eau est loin d'être établie, car j'ai constaté que, dès que la coloration rouge est produite, elle résiste à l'action de cette même eau.

Il est à noter, d'ailleurs, que, dans la réaction du sulfure de carbone soufré sur l'huile de coton, il se dégage de l'hydrogène sulfuré (2) et que la production de ce corps est plus grande en présence de l'alcool amylique qu'en son absence, ce qui semblerait établir un lien entre le développement de la couleur rouge et la production de l'hydrogène sulfuré (3). Or, les thiols se produisant précisément par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes en présence de l'eau, j'ai cherché si la coloration rouge est due à l'action de cet hydrogène sulfuré, en le faisant agir sur l'huile de coton en nature, ainsi qu'en présence de l'eau ou de l'alcool amylique ou du sulfure de carbone. En aucun cas, je n'ai observé de coloration.

On est donc en droit de conclure que la seconde partie de l'hypothèse de Raikow n'est pas justifiée par l'expérience.

Action de l'acide oxalique sur le ferrocyanure de plomb,

Par M. AUGUSTE LEUBA.

Le ferrocyanure de plomb, auquel on attribue la formule $Pb^2Fe(CAz)^6 \cdot 3H^2O$, se présente sous forme d'un précipité blanc légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, attaquant par NaOH; l'hydrogène sulfuré le transforme en PbS, FeS, HCAz.

Attaqué par SO^2H^2 dilué à l'ébullition, il se transforme, non pas en $PbSO^4$ et acide ferrocyanhydrique (4), mais en $PbSO^4$ et bleu de Prusse, en vertu d'une action secondaire sur laquelle nous reviendrons.

Lorsqu'on fait bouillir pendant 2 à 3 heures le ferrocyanure de plomb avec une solution oxalique de titre quelconque, il se forme une liqueur jaune d'or et un résidu insoluble, formé par une combinaison de couleur bleue et une autre de couleur blanche.

(1) Des résultats du même ordre ont été obtenus avec l'huile de kapock.

(2) Raikow, *Loco citato*.

(3) Je ferai remarquer toutefois que des traces d'eau ou des groupes oxhydriles peuvent engendrer de l'hydrogène sulfuré par réaction sur le sulfure de carbone.

(4) *Dictionnaire de Wurtz*, II, p. 4096.

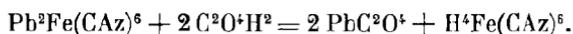
La liqueur filtrée donne très nettement les réactions du fer ; celle du plomb est presque insensible. Le résidu est particulièrement soluble dans AzO^3H .

La liqueur nitrique donne, par contre, très nettement les réactions du plomb.

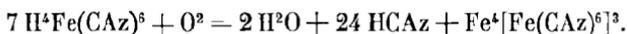
Le mécanisme de la réaction peut être expliqué de la façon suivante : le ferrocyanure de plomb donne, avec l'acide oxalique, de l'oxalate de plomb insoluble et de l'acide ferrocyanhydrique, $\text{H}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$; or, on sait que l'acide ferrocyanhydrique n'est pas stable à l'air, surtout en solution et à l'ébullition ; il subit une oxydation et se transforme en bleu de Prusse. D'autre part, au contact de l'acide oxalique, une partie de l'acide ferrocyanhydrique se décompose avec formation d'oxalate ferreux.

Ces réactions sont exprimées par les formules suivantes :

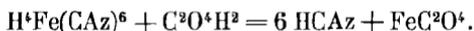
(1) Formation de l'oxalate de plomb (résidu blanc) :



(2) Formation du bleu de Prusse (résidu bleu) :

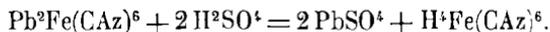


(3) Formation de l'oxalate ferreux (fer de la solution) :

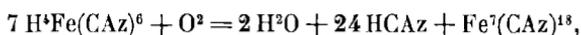


On sait que l'oxalate ferreux est très soluble dans un excès d'acide oxalique ; ceci explique la présence du fer dans la solution ; en outre, cette solution dégage une très forte odeur d'acide cyanhydrique.

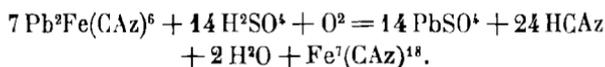
L'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure de plomb s'explique très bien par ce qui précède. Il ne peut pas se former d'acide ferrocyanhydrique stable, l'acide n'ayant d'action sur le ferrocyanure qu'à chaud ; or, à chaud, $\text{H}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$ est décomposé. Il en résulte que la réaction n'est pas indiquée seulement par la formule suivante :



Mais il faut lui ajouter la réaction secondaire suivante citée plus haut (2) :



de sorte qu'en somme la réaction totale pourrait être donnée par la formule suivante :



Cette action de l'acide oxalique paraît générale aux ferrocyanures métalliques ; nous nous réservons d'y revenir dans une prochaine note et de démontrer que tous ne se comportent pas de la même façon, la formation du bleu de Prusse par une réaction secondaire ne s'effectuant pas avec chaque ferrocyanure métallique.

(Laboratoire de chimie analytique de M. le professeur L. Duparc, à l'Université de Genève).

Recherche du brome en présence de grandes quantités d'iode,

Par M. H. CORMIMBOEUF.

La méthode que nous proposons permet de rechercher des traces de brome en présence de grandes quantités d'iode, mais, suivant qu'on est en présence des iodures, ou de l'acide iodhydrique, ou de l'iode métallique, on doit suivre une marche un peu différente.

Recherche du brome dans les iodures, l'acide iodhydrique, etc. — Les premiers sont dissous dans l'eau ; le deuxième est neutralisé par la soude, après dissolution si cela est nécessaire, et les solutions des uns ou des autres doivent être ou neutres ou très légèrement acides ; on leur ajoute un excès de solution de chlorure ferrique à 45° Bé, qui, en quelques secondes, précipite l'iode sous forme d'une poudre noire, qu'on sépare en filtrant sur un entonnoir garni d'un tampon de coton de verre ; la solution filtrée contient encore quelques traces d'iode, qu'on élimine en faisant bouillir la solution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs violettes. On précipite ensuite la totalité du fer par la lessive de soude ; on filtre, et la liqueur incolore qu'on obtient est additionnée d'un cristal de chlorate de potasse et de chloroforme, puis de quelques gouttes de SO^2H^2 concentré (1). Le brome est alors mis en liberté, et, par l'agitation, il est recueilli dans le chloroforme, qu'il colore en jaune plus ou moins foncé.

Cette façon de procéder est beaucoup plus rapide et plus pratique que la mise en liberté du brome par l'eau chlorée, qu'il est difficile d'avoir sous la main dans de bonnes conditions et qu'il est toujours ennuyeux de préparer. Avec la méthode qui vient d'être décrite, on peut retrouver facilement 1 p. 1.000 de brome.

Iode métallique. — Pour la recherche du brome dans l'iode métallique, on traite quelques grammes de celui-ci par un excès

(1) Pour plus de commodité, on rend la solution acide au tournesol avec SO^2H^2 étendu, et c'est à ce moment qu'on ajoute SO^2H^2 concentré.

de fer réduit en présence de 50 cc. d'eau ; l'iode forme, dans ces conditions, un iodure ferreux, qui contient du bromure ferreux si l'iode contient du brome ; on filtre, afin de séparer l'excès de fer non dissous, et la solution filtrée est additionnée de chlorure ferrique en excès ; l'opération est ensuite conduite comme ci-dessus.

Variation du pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine,

Par M. L. RABY.

Opérant avec de l'essence de térébenthine neutralisée et desséchée, M. Riban a constaté que la somme des pouvoirs rotatoires des différentes fractions recueillies à la distillation, représente exactement le pouvoir rotatoire de l'essence primitive (*Encyclopédie de chimie*, vol. 55, p. 687).

Les résultats sont différents lorsque l'essence possède un certain degré d'acidité et d'humidité.

La distillation d'une essence commerciale a donné cinq fractions d'égal volume, le résidu resté dans la cornue formant la cinquième fraction, et chacune de ces fractions possède un pouvoir rotatoire plus faible que celui de l'essence primitive.

Quatre mois après, les pouvoirs rotatoires des quatre premières fractions se sont considérablement élevés ; celui du dernier cinquième n'a pas sensiblement varié.

Si l'on dilue, avec de l'huile d'olive inactive, une des fractions fraîchement distillées, de façon à doubler son volume, son pouvoir rotatoire remonte immédiatement à la valeur qu'il n'atteindrait que tardivement dans l'essence pure.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

LIQUIDES OBSERVÉS	Température d'ébullition	Densité à 12°	POUVOIR ROTATOIRE (α_D)	
			Pris aussitôt après la distillation	Pris 4 mois après la distillation
1 ^{re} fraction	153° à 154°5	0,869 3	— 28°93	— 37°66
id. + huile d'olive	—	—	— 37°65	— 37°65
2 ^e id.	154°5 à 155°	0,869 7	— 28°63	— 35°85
3 ^e id.	155° à 156°	0,870 2	— 28°03	— 34°90
4 ^e id.	156° à 158°	0,870 9	— 26°98	— 34°62
5 ^e id. (résidu)	158° et au-dessus	0,895 1	— 23°29	— 23°16

La densité de l'essence primitive à 12° était 0,873 ; son pouvoir rotatoire était — 34°,19 ; elle ne présentait aucune trace visible de résinification ; elle était acide et humide.

Nouvelle réaction caractéristique du cobalt,

Par M. M.-EMM. POZZI ESCOT.

En étudiant les dérivés des acides thio-hydantoïques mono-substitués, corps qu'on obtient facilement à partir d'une amine, de sulfoeyanure et d'acide monochloracétique, j'ai constaté que ces acides donnent, avec les hydrates de cobalt, des précipités rouge-brun, insolubles.

Lorsque la solution cobaltique est très étendue, il ne se forme pas immédiatement de précipité, mais la solution se colore en rouge-cramoisi.

Pour obtenir une réaction très sensible, on additionne la solution cobaltique très étendue de quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide phényl ou β -naphtylthio-hydantoïque, puis d'une goutte d'ammoniaque. La coloration apparaît immédiatement.

Dans les mêmes conditions, les sels de nickel donnent une coloration jaune-ocre ou un précipité gris sale. Cette coloration masque complètement celle du cobalt, mais on peut rendre à celle-ci toute sa sensibilité en ajoutant un excès d'ammoniaque ; le sel de nickel se dissout instantanément, en donnant une solution incolore ; le sel de cobalt est, au contraire, infiniment peu soluble, quoique suffisamment pour colorer la solution en rouge.

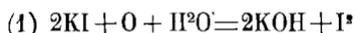
REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Détermination du coke et des matières volatiles dans les houilles. — M. G. ARTH (*Bull. de la Soc. chim. de Paris* du 20 janvier 1905, p. 127). — On sait que le dosage des matières volatiles dans les houilles donne des résultats qui varient suivant le mode opératoire employé. Suivant Constam et Rougeot (1), la dimension des creusets, notamment, exerce une influence sur le résultat ; on obtient plus de coke dans les petits creusets que dans les grands.

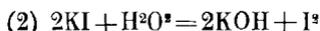
(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1904, p. 737.

Suivant l'auteur, c'est la température à laquelle on porte le creuset qui joue le rôle le plus important. Il a fait des essais comparatifs sur sept houilles de qualité très différente, en chauffant, d'une part, au moyen d'un bec Bunsen, et, d'autre part, au moyen d'un chalumeau de laboratoire soufflé avec une trompe. Ce dernier procédé lui a donné, dans tous les cas, des coques plus faibles, et les différences ont varié de 0,98 à 2,25 p. 100. Il opère de la manière suivante : le chalumeau doit donner une flamme tranquille de 28 à 30 cm. de hauteur ; le creuset est placé sur un triangle de platine, le fond à 10 cm. environ de l'orifice du chalumeau. Le couvercle du creuset doit s'emboîter sur ce dernier de 5 à 6 millim., afin de faire une bonne fermeture ; il est coiffé d'une petite calotte en platine un peu plus large et pourvue d'un bouton qui permet de la saisir facilement. On commence à chauffer avec la calotte sur le tube ; dès que la flamme brillante apparaît, on enlève la calotte avec une pince, et on la replace lorsque la flamme est près de disparaître.

Dosage colorimétrique de l'eau oxygénée. — M. P. PLANÈS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 décembre 1904). — L'oxygène, en présence de l'iodure de potassium, donne lieu à la réaction suivante :

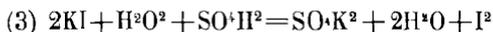


L'eau oxygénée, qui peut fournir un atome d'oxygène par molécule, doit pouvoir réagir sur l'iodure de potassium d'une façon analogue :



Cette équation (2) est théorique, car l'iode mis en liberté se combine immédiatement avec la potasse, pour donner des dérivés iodés (iodure, iodate, hypoiodite), et la liqueur rougeâtre devient rapidement incolore.

On peut éviter cette réaction secondaire en ajoutant SO^2H^2 , qui se combine avec la potasse au fur et à mesure de sa mise en liberté, de sorte que la réaction totale est représentée par la formule ci-dessous :



Après s'être assuré que la quantité d'iode libéré est fonction de la proportion d'oxygène actif contenu dans l'eau oxygénée, M. Planès a songé à utiliser cette réaction pour doser colorimétriquement l'eau oxygénée.

On peut se servir, comme liqueur de comparaison, d'une solution d'iode N/10, dont 1 cc. 8 contient 0 gr. 022857 d'iode, c'est-à-dire la quantité qui peut être mise en liberté par 1 cc. d'oxygène

Pour faire l'essai, on prépare, au moment du besoin, une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 p. 100 et une solution aqueuse de SO^2H^2 à 8 p. 100, les titres de ces solutions étant calculés d'après les données de l'équation (3).

On prend 2 tubes bien calibrés et d'égal diamètre, dans l'un desquels on verse de la solution d'iode N/10. Dans l'autre tube, on verse 5 cc. d'eau oxygénée, additionnée de 9 fois son volume d'eau distillée ; on ajoute 3 cc. de la solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et 1 cc. de SO^2H^2 à 8 p. 100. L'égalité de teinte n'est obtenue d'emblée que si l'eau oxygénée titre 10 volumes, c'est-à-dire si elle est capable de dégager 10 fois son volume d'oxygène actif.

S'il n'en est pas ainsi, on applique soit la formule suivante, qui convient au cas où la liqueur dans laquelle l'iode a été mis en liberté est moins colorée que la liqueur type :

$$x = 5 \times \frac{9}{9+y} = \frac{45}{9+y}$$

soit cette autre formule, qui convient au cas où la liqueur type est la moins colorée :

$$x = 5 \times \frac{9+y}{9} = \frac{45+5y}{9}$$

Dans ces formules, x représente le volume d'oxygène dégagé par le 1/2 cc. d'eau oxygénée essayé, et y le volume d'eau distillée ajoutée pour atteindre l'uniformité des teintes.

En tenant compte de la prise d'essai, le titre de l'eau oxygénée en volume sera représenté par $2x$.

Ce procédé est approximatif et convient pour l'essai de l'eau oxygénée par le pharmacien. Si l'on veut procéder plus rigoureusement, on se sert du colorimètre, et l'on emploie 20 cc. d'eau oxygénée (diluée comme précédemment), 12 cc. de solution d'iodure de potassium et 4 cc. de solution de SO^2H^2 .

Épuration et stérilisation des eaux par le peroxyde de calcium (procédé Freyssinge et Roche). — MM. L.

Freyssinge et Raoul Roche ont proposé d'employer, pour l'épuration et la stérilisation de l'eau potable, le peroxyde de calcium ou *bicalcite* préparé par eux. Nous empruntons au *Bulletin des sciences pharmacologiques* de décembre 1904 les conclusions d'un article dans lequel M. Bonjean, chef du Laboratoire du Comité consultatif d'hygiène, apprécie la valeur de ce procédé.

• La stérilisation des eaux, au moyen du peroxyde de calcium FR ou bicalcite, d'après le procédé Freyssinge et Roche, peut être obtenue dans les conditions suivantes :

• Employer, pour 1 litre d'eau, de 30 à 50 centigr. de per-

oxyde titrant 20 p. 100 de bioxyde d'hydrogène ; agiter et laisser en contact pendant 2 ou 3 heures ; après ce temps et suivant les besoins, filtrer sur du bioxyde de manganèse, de façon que le bioxyde d'hydrogène soit totalement détruit.

« L'action du bicalcite se manifeste progressivement ; le nombre des germes va très rapidement en diminuant.

« A la dose de 50 centigr., le coli-bacille, le bacille pyocyanique, introduits en abondance dans les eaux, sont tués en trois heures, ainsi que les autres germes communs. Le bacille typhique est tué en 2 heures.

« Le pouvoir stérilisant du peroxyde FR est de beaucoup supérieur à celui de quantités égales de bioxyde d'hydrogène provenant des solutions commerciales d'eau oxygénée. Il est très supérieur à celui de la chaux ; cette activité antiseptique doit être attribuée, selon nous, à l'état naissant du bioxyde d'hydrogène.

« Les propriétés organoleptiques des eaux fortement souillées (odeur, couleur) peuvent être améliorées par ce traitement.

« Abstraction faite du peroxyde d'hydrogène, qui doit être totalement décomposé, l'eau ne renferme, à la fin du traitement, aucun produit nuisible ou capable d'entraîner des troubles dans l'organisme.

« Les seules variations chimiques susceptibles de se produire concernent le carbonate de chaux, produit normal des eaux potables, qui peut subir une légère augmentation dans les eaux peu minéralisées, ou, au contraire, une diminution dans les eaux dures et calcaires.

« L'eau peut être conservée stérile pendant très longtemps en la laissant en contact avec le bioxyde de calcium FR ou bicalcite ; il suffit, suivant les usages, de filtrer dans les conditions voulues, sur du bioxyde de manganèse.

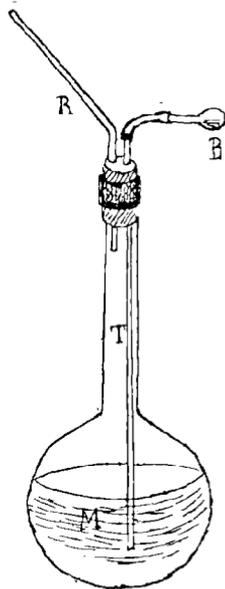
« Dans tous les cas, l'eau traitée ne doit plus renfermer de peroxyde d'hydrogène avant d'être employée pour l'alimentation ».

Recherche de petites quantités de mercure dans l'urine. — M. SONNIÉ-MORET (*Bulletin des sciences pharmalogiques* de novembre 1904). — M. Sonnié-Moret a eu l'occasion de rechercher le mercure dans l'urine des malades qui recevaient des injections intraveineuses de cyanure de mercure. Il a employé le procédé suivant :

Il commence par détruire la matière organique ; à cet effet, il prend un matras M, d'une capacité de 2 litres $1/2$ à 3 litres, dans lequel il introduit environ 1.700 à 1.800 cc. d'urine ; il ajoute 90 à 100 cc. environ d' HCl ($D = 1,17$) (cette quantité d'acide doit être augmentée si la densité de l'urine dépasse 1018) ; il ferme le matras avec un bouchon de caoutchouc percé de deux trous,

par l'un desquels passe un tube de verre T, d'un diamètre intérieur de 7 millimètres environ, qui plonge presque au fond du matras, tandis que l'autre tube R, de plus petit diamètre, est incliné dans la position qu'indique la figure et doit être mis en communication avec un réfrigérant à reflux. Le tube T est relié à un petit ballon B, dont on a étiré le col, de manière que celui-ci puisse entrer dans le tube de caoutchouc qui relie ce ballon avec le tube T. Ce ballon est destiné à renfermer 22 à 25 gr. de chlorate de potasse grossièrement pulvérisé, et on le soutient par un moyen quelconque dans la position qu'il occupe dans la figure.

On plonge le matras dans l'eau d'un bain-marie, qu'on chauffe progressivement; lorsque celle-ci entre en ébullition, on soulève le ballon B, de manière à faire tomber peu à peu le chlorate de potasse dans le liquide du matras par le tube T; on met une heure environ à faire passer tout le chlorate de potasse dans le matras; on chauffe ainsi pendant 7 à 8 heures; au bout de ce temps, on enlève le ballon B, et l'on fixe, sur le tube en caoutchouc qui surmonte T, un appareil producteur de CO^2 ; on fait passer, pendant dix minutes environ, dans le liquide encore chaud du matras, un courant de CO^2 assez vif pour chasser le chlore libre contenu dans le liquide; on laisse refroidir le liquide, qui est devenu incolore et dans lequel les matières organiques ont subi une destruction suffisante pour que les opérations ultérieures puissent s'effectuer dans de bonnes conditions.



On ajoute dans le liquide refroidi une quantité de soude suffisante pour neutraliser la presque totalité de l'acide.

On prend un grand entonnoir en verre, muni d'un robinet; on découpe, d'autre part, dans une toile métallique en cuivre dont les mailles correspondent à celle qui porte le n^o 30 dans le commerce, un rectangle de 11 centimètres de longueur sur 4 centimètres de largeur, qu'on roule en cylindre dans le sens de la longueur. Ce cylindre doit être fait de telle sorte qu'il puisse entrer dans la douille de l'entonnoir. On lave ce cylindre à l'alcool et à l'éther, afin de le débarrasser de la matière grasse; on le décape avec HCl dilué, et on l'introduit dans la douille de l'entonnoir, lequel est placé sur un support; on remplit l'entonnoir du liquide décoloré et légèrement acide ci-dessus préparé; on

règle l'écoulement du robinet de Pentonnoir, de manière que le liquide coule goutte à goutte et lentement.

M. Sonnié-Moret repasse une fois le liquide sur l'entonnoir ; après ce deuxième passage, le liquide ne contient plus qu'une très faible proportion de mercure : afin de fixer la totalité du mercure, il serait peut-être préférable d'employer une toile d'or ou de platine, mais les résultats obtenus avec une toile de cuivre sont assez satisfaisants.

Après que le liquide a passé une deuxième fois sur le cylindre de toile de cuivre, on fait passer dans l'entonnoir de l'eau distillée tiède, qui enlève le chlorure de sodium et les autres sels dont la toile est imprégnée. 100 à 125 gr. d'eau suffisent, si on ne la laisse s'écouler par le robinet que goutte à goutte. Après le lavage, on retire le cylindre, qu'on essuie avec du papier à filtrer, et on le place dans un exsiccateur à SO^2H^2 : on l'introduit, lorsqu'il est bien sec, dans un tube de verre fermé d'un côté et dont on étire l'autre bout en un tube effilé à l'aide de la flamme du chalumeau ; on place ce tube de manière à pouvoir le chauffer à l'aide d'un bec de Bunsen ; on élève progressivement la température jusqu'à commencement de ramollissement et de déformation du verre ; le mercure se volatilise et va se déposer dans la partie froide et effilée du tube, sous forme d'un anneau miroitant ; si le mercure est en quantité très minime dans le liquide, l'anneau apparaît sous forme d'une légère buée grisâtre.

On coupe alors la partie du tube qui contient l'anneau, et l'on soumet ce fragment de tube à l'action de vapeurs d'iode qui se dégagent d'un tube contenant un cristal d'iode. Au bout d'un temps assez court, l'anneau prend une couleur rouge, s'il était constitué par du mercure. En le chauffant avec précaution, à cet état, on le fait passer au jaune. Il doit disparaître au contact d'une solution d'iode de potassium.

Ce procédé, tout imparfait qu'il est, a permis de retrouver le mercure dans 1.800 cc. d'urine qui contenaient 4/10 de milligr. de mercure.

Les essais faits par M. Sonnié Moret lui ont permis de constater que le mercure introduit dans l'organisme par voie intra-veineuse semble ne pas s'éliminer aussi rapidement qu'on aurait pu le croire. Il a constaté que, après une injection de 1 centigr. de cyanure de mercure, le mercure fut retrouvé dans les urines émises pendant les vingt-quatre heures qui suivirent l'injection ; il fut également caractérisé dans les urines émises pendant les vingt-quatre heures suivantes.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouveau procédé de préparation de l'hydrogène.
— M. HELBIG (*Rassegna mineraria*, 1905, p. 11). — Ce procédé est basé sur la réaction suivante :



Pour obtenir 1 mètre cube d'hydrogène, il faut 810 gr. d'aluminium et 3 kil. 600 de soude caustique. En admettant que l'aluminium du commerce renferme 99 p. 100 d'Al et la soude 77 p. 100 de NaOH, il faut, au total, 5 kil. 485 de matière première pour produire 1.000 litres d'hydrogène.

Avec le fer et SO^2H^2 , il faut 6 kil. 930 de matière, d'où économie de 20 p. 100 avec le procédé à l'aluminium.

D'autre part, l'hydrogène est plus pur. A. D.

Recherche de l'arsenic dans le fer réduit. — MM. HILL et UMNEY (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 500). — Chauffer dans un ballon 0 gr. 10 de fer réduit avec 0 gr. 10 de chlorate de potasse et 1 cc. d'HCl. Lorsque tous les produits chlorés se sont dégagés, on ajoute 11 cc. d'HCl, 7 cc. d'eau et 4 gr. de sulfate ferreux ; le ballon est adapté à un réfrigérant à reflux et chauffé au bain-marie pendant une heure ; on distille ensuite, et l'on recueille 17 cc. de liquide, auquel on ajoute du brome jusqu'à coloration persistante ; on décolore avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Tout l'arsenic est alors à l'état d'acide arsénieux, qu'on peut doser par le procédé de Gutzeit ou celui de Marsh-Berzelius. A. D.

Méthode d'analyse qualitative des éléments précipitables par l'hydrogène sulfuré. — M. A. NOYES (*Comptes rendus du Ve Congrès de chimie appliquée*). — Cette méthode permet, suivant l'auteur, de déceler rapidement 1 ou 2 milligr. de chaque élément en présence des divers autres.

Afin d'essayer la sensibilité et l'efficacité de cette méthode, quinze analyses furent faites par quatre personnes différentes, dont deux n'avaient jamais pratiqué cette méthode. Chaque analyse comprenait tous les éléments mentionnés dans le tableau, sauf l'osmium, le germanium, l'argent et le thallium. La quantité de chaque élément oscillait entre 1 et 2 milligr. ; quelques-uns, en différents cas, furent ajoutés en quantités atteignant 100 à 500 milligr., afin de déterminer leur influence sur la détermination des corps présents en petite quantité. Ces divers essais furent absolument satisfaisants à la dose de 1 milligr., sauf pour le mercure, le cadmium et le rhodium, qui purent être décelés à la dose de 2 milligr.

TABLEAU I.

Faire bouillir la substance (ou fondre avec Na_2CO_3 ou Na_2O^2) avec AzOH dilué dans un ballon à distillation, la partie distillée étant recueillie dans une solution de NaOH .

Distillatum : OsO_4	La solution est évaporée et chauffée à 120° ; on fait ensuite bouillir avec AzOH ($D = 1.20$); on dilue et l'on filtre.	
Ajouter HCl et quelques gouttes de Na_2SO_3 .	Le filtratum est évaporé à sec; on ajoute 10 cc. HBr ($D = 1.49$) et l'on distille jusqu'à 7 à 8 cc. dans H_2O .	
Précipité OsS^2	<p>Résidu : SiO_2, SnO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, TuO_2, Sb_2O_3 (partiel), TiO_2 (partiel).</p> <p>Dans ces conditions, une partie aussi de : As_2O_3, Bi_2O_3, MnO_3, V_2O_5, SeO_2, TeO_2.</p>	<p>La solution résiduaire est évaporée à siccité; on ajoute HCl ($D = 1.02$); on sature avec Cl; on fait bouillir; on refroidit et l'on filtre;</p>
	<p>Précipité : Se, AzO_3H ($D = 1.52$); on évapore à siccité; on ajoute 5 gouttes HF et 1 cc. H_2O et l'on filtre.</p>	<p>Filtratum : (Voir tableau II).</p>
	<p>Le filtratum on ajoute 40 cc. AzO_3H ($D = 1.52$); on évapore à siccité; on ajoute 5 gouttes HF et 1 cc. H_2O et l'on filtre.</p>	<p>Précipité : AgCl, PbCl^2 (partiel). On épuise par l'eau chaude.</p>
	<p>Précipité : K^+GeF_6.</p>	<p>Le filtratum est évaporé avec AzO_3H; on ajoute AzH_3 et MgCl^2, AzH^+Cl.</p>
	<p>Le filtratum contient PbCl^2; on ajoute H_2SO_4.</p>	<p>Le résidu AgCl; on ajoute AzH_3 puis AzO_3H.</p>
	<p>Précipité : MgAzH_3, AsO_4.</p>	<p>Précipité : PbSO_4.</p>
		<p>Précipité : AgCl.</p>

TABLEAU II.

<p>Au filtratum du précipité avec HCl on ajoute 3 volumes d'eau ; on sature à froid avec H₂S ; on filtre ; on ajoute 1/20 du volume d'HCl (D = 1.20) ; on sature avec H₂S ; on chauffe dans un flacon autoclave à 100° pendant 1 heure et l'on filtre.</p>	<p align="center">Le précipité : PbS, HgS, PtS, PdS, AuS, TeS, RuS₃, IrS₃, Rh₂S₃, Bi₂S₃, CdS, CuS, SnS₂, MoS₃, TiCl₃ (partiel) est épuisé par l'eau bouillante :</p> <p align="center">Le résidu est dissous dans l'eau régale ; on évapore avec 2 cc. H₂SO₄, à commencement de fumée, on verse dans 20 cc. d'eau et l'on filtre :</p> <p>On ajoute au filtratum 1 à 2 gouttes HCl (D = 1.12) et l'on agite 2 fois avec de l'argent précipité</p>
<p>Précipité : PbSO₄ Traité par AzH₃. C₂H₃O₂ à la solution on ajoute : K₂CrO₄.</p>	
<p>Précipité : PbCrO₄.</p>	<p>Solution : TiCl₃ ; on refroidit ; on ajoute KI.</p> <p>Précipité : III.</p>
<p>Précipité : Hg, Pt, Pd, Au, Ag⁺ dans un courant de vapeur.</p>	<p>Au filtratum on ajoute 1/3 vol. d'HCl (D = 1.20) ; on sature avec SO₂ ; on chauffe à 100° C. et l'on filtre.</p>
<p>Disillatum : Hg.</p> <p>On ajoute l'eau bromée, HCl et SnCl₂.</p>	<p>Précipité : Te. Filtratam : (Voir-tableau III)</p>
<p>Précipité : HgCl.</p>	<p>Le filtratum est saturé avec Cl et l'on filtre.</p>
<p>Précipité : (AzH₃)₂PtCl₆.</p>	<p>Le filtratum est additonné de Ir₂SO₄ et chauffé jusqu'à fumées blanches.</p>
<p>Précipité : Au.</p>	<p>Précipité = Au.</p>

TABEAU III.

<p>Le filtratum est évaporé jusqu'à légères fumées blanches et neutralisé avec solution de NaOH à 20 p. 100; on ajoute 3 cc. en excès; on sature avec cl et l'on distille :</p>	<p>Le filtratum est évaporé jusqu'à légères fumées blanches et neutralisé avec solution de NaOH à 20 p. 100; on ajoute 3 cc. en excès; on sature avec cl et l'on distille :</p>	
<p>Distillatum : RuO⁴ absorbé dans C²H⁵-OH + HCl; on ajoute AzH³ à alcalinité, puis Na²S²O³ et l'on fait bouillir.</p>	<p>La solution résiduaire est acidifiée par H²S-O⁴ et l'on fait bouillir pour chasser Cl; on ajoute de la solution de Na²AzO³ à 30 p. 100 jusqu'à cessation de l'effervescence avec un excès de 5 cc.; on fait bouillir pendant 45 minutes; on ajoute Na²CO³ jusqu'à précipitation-complète, et l'on filtre. Le filtratum est saturé à froid avec (AzH³)²SO⁴. Le précipité: Bi²O³.CO³.CdCO³.CuCO³ (partiel), Sb²O³ (partiel) est dissous dans 5 à 10 cc. H²SO⁴ (D = 1.20).</p>	
<p>Coloration violet rouge : Ru.</p>	<p>Le précipité : (AzH³)²Rh(AZO³)²(AzH³)² est bouilli avec de l'eau régale concentrée, évaporé et additionné de 4 cc. d'eau, puis saturé avec AzH³Cl solide et Cl, puis filtré :</p>	<p>Le filtratum : l'a solution sont réunis et bouillis pour chasser AZO³H, neutralisés juste avec AzH³ dilués et additionnés 1/30 de volume de H²SO⁴ (D = 1.20), puis saturés par H²S à froid et chauffés dans un flacon autoclave à 100°, puis filtrés. Le précipité : Bi²S³, CdS, Cu²S, Sb²S³, MoS³ est mis à digérer à 100° avec solution NaSH et filtré :</p>
<p>Précipité : (AzH³)²RhCl³</p> <p>Le filtratum de couleur rose RhCl³ est chauffé à 100° avec AzH³ (D = 0.90), évaporé et additionné de 1 cc. HCl (D = 1.06)</p> <p>Précipité : Rh(AzH³)²Cl³.</p>	<p>Le résidu : Bi²S³, CdS, Cu²S est dissous dans AzO³H; on ajoute AzH³ et l'on filtre :</p> <p>Le précipité BiOAzO³ est dissous dans HCl, évaporé presque complètement et versé dans l'eau.</p> <p>Précipité : BiOCl.</p>	<p>Le filtratum est mis à digérer à 100° avec le filtratum est jeté.</p> <p>A la solution Na²SbS⁴, Na²MoS⁴ on ajoute H²SO⁴; on filtre; on chauffe le précipité à 100° avec HCl (D = 1.20) saturé d'H²S et l'on filtre.</p> <p>A la solution on ajoute de l'eau régale au filtratum et l'on évapore; on ajoute HCl (KSCAz et zinc. Précipité : Sb²S³.</p> <p>Coloration rouge : Mo.</p>

Emploi d'une anode rotative pour la détermination électrolytique du zinc. — M. LESLIE H. INGHAM (*Journal of amer. chemical Society*, 1904, p. 1269). — L'auteur a obtenu de bons résultats, pour le dépôt électrolytique du zinc, en employant comme anode une spirale de platine pouvant tourner à une vitesse de 230 à 560 tours par minute. La cathode consistait en une capsule de platine, dans laquelle le zinc était dissous après chaque expérience par SO^2H^2 au 1/50. En employant un électrolyte contenant de l'acétate de soude, 0gr 50 de zinc peuvent être complètement déposés en 50 minutes, en utilisant un courant de 4 amp. et 11 volts. Avec des solutions de soude caustique, 0gr.25 de zinc peuvent être déposés en 50 minutes avec un courant de 5 amp. et 6 volts.

Avec des solutions contenant du formiate de soude et légèrement acidifiées par l'acide formique, 0gr.25 de zinc peuvent être déposés en 20 minutes, en employant un courant de 5 amp. et 8 volts. Les solutions de cyanure ne donnent aucun résultat satisfaisant.

Les solutions d'acétate ou de formiate de soude ont été tout spécialement trouvées applicables au dosage du zinc dans la blende, et le temps exigé pour une semblable analyse, en employant 0gr.50 de minerai, n'a pas dépassé deux heures.

Le fer est éliminé à l'état de formiate ou d'acétate basique, et le filtratum est soumis à l'électrolyse avec un courant de 5 amp. et 5 volts.

H. C.

Séparations électrolytiques avec une anode rotative. — M. DONALD S. ASHBROOK (*Journ. of amer. chemical Society*, 1904, p. 1283). — L'auteur a employé une anode rotative à la vitesse de 300 à 400 tours par minute, pour effectuer la séparation électrolytique d'un grand nombre de métaux. La dilution, dans chaque cas, était de 125cc. et la surface de la cathode 100 cent. carrés. Dans une solution de sulfate contenant 0gr.25 de chaque métal et 1 cc. de SO^2H^2 libre, le *cuivre* peut être complètement séparé en 10 minutes, en employant un courant de 4 à 5 amp. et 1 à 4,8 volts, d'avec le fer, le chrome, le zinc, le manganèse et l'uranium, mais non d'avec le nickel et le cobalt.

En employant une solution de nitrate, contenant 1 cc. d' AzO^3H libre, et un courant de 3 amp. et 4 ou 5 volts, la même quantité de cuivre peut être complètement séparée, en 20 minutes, d'avec le cadmium, l'arsenic, le fer, le chrome, l'uranium, le manganèse et le magnésium.

En employant une solution contenant 10cc. d'acide phosphorique ($D = 1,085$) et 50cc. d'une solution à 10 p. 100 de phosphate de soude neutre et un courant de 5 amp. et 6 volts, le cuivre peut être complètement séparé, en 10 minutes, d'avec le fer, le chrome, le zinc et le magnésium, mais non d'avec le nickel et

le cobalt; le dépôt, dans chaque essai, contenait une trace de phosphore.

Il n'a pas été possible de séparer le cuivre d'avec l'antimoine en solution tartrique.

Dans une solution contenant 25 cc. d'ammoniaque et 2 gr. 5 de nitrate d'ammoniaque, en employant un courant de 5 amp. et 7 volts, le cuivre a été complètement séparé, en 50 minutes, d'avec l'arsenic.

Avec le plomb en solution nitrique, le cuivre n'a pu être séparé complètement; l'auteur a toujours obtenu, dans ce cas, des résultats trop faibles.

En employant des solutions similaires, il a été possible de séparer complètement, en solution sulfurique, le cadmium d'avec l'aluminium, le fer, le magnésium, le manganèse et le nickel, mais non d'avec le chrome, qui donne des résultats trop faibles, ni d'avec le cobalt et le zinc, qui donnent des résultats trop élevés. Le courant employé était de 5 amp. et 5 volts et le temps 10 minutes. En solution phosphorique, en employant un courant de 5 amp. et 7 volts, le cadmium était complètement séparé, en 10 minutes, d'avec l'aluminium, le chrome, le fer, le magnésium et le manganèse, mais non d'avec le cobalt, le nickel et le zinc.

En solution nitrique, l'argent peut être quantitativement séparé d'avec l'aluminium, le cadmium, le chrome, le cobalt, le fer, le plomb, le magnésium, le manganèse, le nickel et le zinc, le courant employé étant de 3 amp. et 3 volts, et le temps exigé 50 minutes. Il n'a pas été possible d'employer une solution de cyanure de potassium comme électrolyte.

Le mercure a été séparé, en solutions sulfurique et nitrique, d'avec l'aluminium et le magnésium, mais non d'avec les autres métaux.

H. C.

Méthode de dosage du soufre dans les fers et les aciers. — M. H.-B. PULSIFER (*Iron and Steel Mag.*, 1904, p. 313). — Deux méthodes sont préconisées : la méthode à l'acide nitrique et la méthode Bamber. Elles ont été critiquées par MM. Ford et Wiley dans un article du *Journal of the American Chemical Society*. D'après l'auteur, elles manquent de rapidité d'exécution, si l'on exige des résultats précis. Pour remédier à cet inconvénient, il propose la méthode suivante : 2 gr. 5 sont introduits dans un vase conique, puis humectés d'eau et attaqués par 20 cc. d'acide chlorique ($D = 1,12$) avec très peu d'acide fluorhydrique. En 45 secondes, l'action énergique qui a lieu disparaît; on ajoute alors 5 cc. d'HCl concentré; on couvre à l'aide d'un verre de montre, et l'on fait bouillir pour chasser l'acide fluorhydrique; on filtre sur un filtre de 7 centimètres; on lave deux ou trois fois avec un peu d'eau; on ajoute

au filtratum 20 cc. d'HCl concentré, et l'on fait bouillir en agitant constamment jusqu'à consistance sirupeuse; on attaque ensuite le résidu insoluble dans un creuset de nickel de 20 cc.; on couvre de peroxyde de sodium; on reprend la masse fondue par 50 cc. d'eau; on ajoute HCl, et l'on filtre sur le vase contenant le liquide de la première attaque; on complète à environ 100 cc., et l'on précipite par le chlorure de baryum dans les conditions connues.

Le dosage s'effectue en 20 minutes.

P. T.

Recherche du protoxyde de fer en présence du peroxyde. — M. L. BLUM (*Zeits. f. analytische Chem.*, 1905, p. 10). — L'auteur utilise la méthode de recherche des nitrates au moyen du sulfate ferreux et de SO^2H^2 . On traite une partie de la solution à examiner par son volume de SO^2H^2 et quelques gouttes d' AzO^3H , sans mélanger les liquides; il se développe une coloration rose ou brune, suivant la quantité de sel ferreux.

Il peut arriver que la coloration ne se produise pas, soit parce que les liquides se mélangent, soit parce qu'il se produit une élévation de température. On évite ces inconvénients en remplaçant AzO^3H par un cristal de nitrate de potasse, qu'on fait glisser sur la paroi du tube où l'on fait l'essai.

En présence des chlorures, la réaction ne se produit pas; il faut alors faire bouillir la solution sulfurique avant de procéder à l'essai.

L. G.

Dosage du chlore dans l'hypochlorite de chaux. — M. SCHULTZ (*Zeits. f. analyt. Chem.*, 1904, p. 714). — On pèse exactement 5 gr. d'hypochlorite de chaux, qu'on malaxe avec de l'eau distillée dans un mortier de porcelaine; on amène à 1000 cc. dans un ballon jaugé par addition d'eau; on prend 100 cc. de cette solution, auxquels on ajoute 25 cc. de KI à 5 p. 100 et 25 cc. d'acide acétique à 50 p. 100; on titre ensuite avec une solution d'hyposulfite de soude (préparée de telle sorte que 1 cc. corresponde à 0 gr. 005 de Cl), qu'on ajoute jusqu'à faible coloration jaune, et, lorsque cette coloration se produit, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'amidon fraîchement préparée; on continue alors le titrage avec une solution d'hyposulfite de soude 10 fois plus faible que la précédente, jusqu'à disparition de la couleur bleue. Si l'on acidule avec 20 cc. d'HCl concentré, la couleur bleue réapparaît et la quantité d'hyposulfite qu'il faut ajouter pour décolorer la solution donne le chlorate et l'oxyde de fer.

L'auteur recommande aussi cette méthode pour le dosage du chlore dans l'hypochlorite de chaux qui se trouve dans les eaux désinfectées; on opère alors de la manière suivante: on prend 100 cc. de ces eaux, auxquels on ajoute 5 cc. d'une solution de KI

et 2 cc. d'acide acétique ; le titrage se fait avec une solution d'hyposulfite de soude (1 cc. = 0 gr. 0005 de Cl). Si les eaux sont très impures et contiennent des impuretés colorées, on titre jusqu'à égalité de teinte. Le titrage est considéré comme fini lorsque, après 5 minutes de repos, il n'y a plus de changement de coloration.

L. G.

Essai du sulfate de quinine. — M. HIRSCHSOHN (*Pharm. Centralh.*, 1904, p. 887). — On prend 0 gr. 2 du sulfate de quinine à essayer et 5 cc. d'un mélange de 30 volumes d'éther de pétrole (D = 0,68) avec 70 volumes de chloroforme ; on agite fortement ; on filtre, et le filtratum est additionné de 3 fois son volume d'éther de pétrole.

Si le sulfate de quinine est pur, le liquide reste limpide, tandis que les sulfates des autres alcaloïdes donnent un trouble ou un dépôt. Avec cette méthode, l'auteur est arrivé à déceler 0,1 p. 100 d'alcaloïde autre que la quinine.

L. G.

Influence de l'acide borique et du borax sur la digestion et la santé. — M. H.-W. WILEY (*U. S. Department of agriculture, Bull. n° 84, part. 1, p. 244*). — L'auteur, avec l'aide de quelques collaborateurs, a institué une série d'expériences ayant pour but de déterminer l'effet des agents conservateurs et des matières colorantes artificielles sur la digestion et la santé de l'homme. Le borax et l'acide borique, qui sont actuellement les plus importants parmi les différents agents de conservation, ont été choisis comme premiers sujets d'études.

Le borax et l'acide borique ont été administrés mélangés avec du beurre et ont été presque entièrement éliminés par les reins (83,05 à 75,17 p. 100). Il est probable que le reste est éliminé principalement par la transpiration. On n'en a trouvé que de petites quantités dans les fèces.

Dans chaque série d'expériences, on a observé que ces produits avaient une tendance marquée à diminuer légèrement le poids du corps.

Ces agents ne produisent qu'une très légère variation dans le poids des aliments consommés, comparés avec le poids du corps.

Calculée sur matière sèche, la quantité d'aliments consommés, par rapport au poids du corps, est la suivante :

Période précédant l'expérience . . .	0,96 p. 100
Période expérimentale	0,99 —
Période suivant l'expérience	1,01 —

Les expériences, en ce qui concerne l'influence du borax et de l'acide borique sur le nombre des globules du sang et sur la

quantité d'hémoglobine, n'ont conduit à aucun résultat régulier.

La quantité d'eau des fèces augmente légèrement.

Effets du borax et de l'acide borique sur l'urine. — Ces substances diminuent le pourcentage d'azote éliminé et augmentent l'acidité urinaire. Dans le cas de l'acide borique, les urines postérieures aux expériences sont fréquemment plus acides et, au contraire, dans celui du borax, l'acidité des urines est diminuée, et même parfois elles deviennent alcalines, ce qui tend à prouver qu'une grande partie de ces corps est éliminée sans changement de composition chimique.

Ces corps ont une tendance à diminuer légèrement la quantité d'urine excrétée, ainsi que les matières solides.

Dans les cas où les urines étaient faiblement albumineuses, le borax et l'acide borique ont augmenté la quantité d'albumine durant et après la période expérimentale.

En ce qui concerne les éléments microscopiques de l'urine, savoir : acide urique, oxalate de chaux, phosphates cristallins et amorphes, cellules épithéliales de toute espèce, leucocytes, globules rouges, cylindres etc., les résultats obtenus sont contradictoires ; tantôt il y a diminution, tantôt il y a augmentation.

La plus forte élimination d'azote a lieu dans la période qui précède l'expérience, et la plus petite dans la période qui suit la phase expérimentale, la quantité excrétée durant cette dernière étant intermédiaire.

En ce qui touche l'élimination de l'acide phosphorique, l'acide borique et le borax ont une tendance marquée à l'augmenter durant la période expérimentale.

Leur effet, sur l'élimination des graisses, n'est pas très marqué ; il y a une légère tendance à diminuer l'oxydation des produits oxydables du sang, à augmenter les matières solides excrétées dans les fèces et à diminuer celles éliminées par les urines.

	ÉLIMINATION DE :			
	Acide phosphorique	Graisses	Matières solides des fèces	Matières solides des urines
	(1)	(2)	(3)	(4)
Période précédant l'expérience.	97.3	4.1	25.6	64.48
Période expérimentale.	103.1	4.0	28.6	59.37
Période suivant l'expérience.	97.0	4.2	28.3	56.20

Lorsque l'acide borique ou son équivalent en borax est pris dans les aliments en quantité n'excédant pas 1 gr., il ne se produit aucun effet immédiat.

Il se manifeste, à la fin d'une courte période à fortes doses ou d'une plus longue à petites doses, une diminution de l'appétit, avec pesanteur et malaise d'estomac, allant jusqu'à la nausée, avec une tendance générale à la production d'un mal de tête persistant. Quelquefois apparaissent des douleurs d'estomac vives et localisées, mais intermittentes.

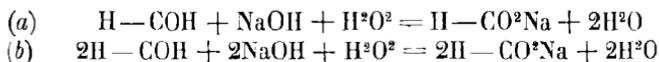
Les résultats des expériences de l'auteur démontrent que 0 gr. 50 ingéré quotidiennement est nuisible. Pendant une période limitée de temps, cela peut être sans danger. Il paraît donc démontré que le borax et l'acide borique, lorsqu'ils sont absorbés par petites doses (beurre conservé, viande, etc.) pendant une longue période ou en grandes quantités pendant un temps plus court, amènent des troubles de l'appétit, de la digestion et de la santé générale.

P. T.

Essai commercial de l'aldéhyde formique. — MM. W. FRESenius et L. GRUNHUT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 13). — Les meilleures méthodes, pour établir le titre de l'aldéhyde formique, sont, d'après MM. W. Fresenius et Grünhut, la méthode par l'eau oxygénée et la méthode iodométrique.

Méthode par l'eau oxygénée — Cette méthode a été indiquée par Blank et Finkenbeiner et modifiée ensuite par MM. W. Fresenius et L. Grünhut.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Le titrage se fait comme suit :

On pèse 3 gr. d'aldéhyde formique dans un pèse-tube bouché, et, d'autre part, on introduit 25 à 30 cc. de soude double normale dans un vase d'Erlenmeyer de 500 cc. ; on ajoute l'aldéhyde formique qu'on vient de peser ; on mélange par agitation et l'on ajoute ensuite, au moyen d'un entonnoir, 50 cc. d'eau oxygénée à 3 p. 100 ; cette opération doit durer en tout 3 minutes ; on laisse en contact pendant 2 à 3 minutes ; si le produit à examiner renferme moins de 30 p. 100 de formol, il faut prolonger le contact pendant 10 minutes ; on lave l'entonnoir avec de l'eau exempte de CO², et l'on titre l'excès de soude par SO⁴H² normal, en se servant du tournesol comme indicateur.

Si le formol et l'eau oxygénée sont un peu acides, on détermine cette acidité par une solution de soude déci-normale, et l'on en tient compte dans le calcul. Afin d'avoir le pourcentage en volume, on détermine la densité à 15° au moyen du picnomètre.

Il ne faut pas ajouter trop vite l'eau oxygénée, parce que les résultats qu'on obtient alors sont trop faibles et très différents.

Avec cette méthode, on dose, en même temps que l'aldéhyde

formique, son produit de polymérisation, la paraformaldéhyde, mais le trioxyméthylène échappe au dosage.

Méthode iodométrique. — Cette méthode est due à Romyn et a été modifiée par les auteurs nommés plus haut. Voici en quoi elle consiste : on pèse 25 cc. de formol dans le pèse-tube fermé, et on les transvase dans une fiole jaugée de 500 cc. ; on complète le volume avec de l'eau ; on prend 5 cc. de cette solution, qu'on introduit dans une fiole bouchée à l'émeri ; on ajoute rapidement 30 cc. de soude normale ; on agite, et l'on introduit 50 cc. d'iode N/5 jusqu'à ce que le liquide soit franchement jaune ; on bouche la fiole ; on agite encore pendant une demi-minute ; on acidule avec 40 cc. d'SO³H² normal, et l'on titre l'excès d'iode (après quelques instants de repos, la fiole étant toujours bouchée) avec une solution décimale d'hyposulfite de soude.

2 équivalents d'iode = 1 équivalent d'aldéhyde, comme le montre la réaction :



Cette méthode est inapplicable lorsque l'aldéhyde formique renferme de l'acétone ou de l'alcool éthylique ; dans ce cas, leur présence est trahie par la formation de l'iodoforme.

L. G.

Recherche de la paraphénylène-diamine dans les mixtures destinées à la coloration des cheveux.

— M. J. THOMAN (*Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1904, t. XLII, p. 680). — L'auteur propose le procédé suivant pour la recherche de la paraphénylène-diamine dans les mixtures destinées à la coloration des cheveux ; au lieu d'isoler la paraphénylène-diamine en agitant la mixture avec de l'éther, on emploie le sulfhydrate d'ammoniaque ; on évite ainsi la formation de produits d'oxydation. En sublimant la substance isolée, on obtient des cristaux incolores, fusibles à 140°, qui, au contact de HCl et d'un excès d'hypochlorite de soude, donnent à l'ébullition un précipité blanc, floconneux, susceptible de cristalliser dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 124° (quinone-dichlorimide).

Ces mêmes cristaux donnent, avec le perchlorure de fer et l'hydrogène sulfuré, en chauffant légèrement, une coloration violette (violet de Lauth).

Les cristaux en question, en solution étendue et faiblement acide, donnent, avec l'aniline et le perchlorure de fer, une coloration bleue (indamine).

Ces deux dernières réactions suffisent pour conclure à la présence de la paraphénylène-diamine.

Emploi du réfractomètre pour la recherche du mouillage du lait. — MM. A.-E. LEACH et H.-C. LYTHGOE (*Journ. of amer. chemical Society*, 1904, p. 1195). — De nombreuses tables montrent les résultats obtenus par les auteurs sur des laits purs et des laits additionnés d'eau. L'instrument employé est le réfractomètre à immersion de Zeiss, mais on peut employer aussi le réfractomètre d'Abbe.

Le mode opératoire est le suivant : à 100 cc. de lait, dont la température est d'environ 20°, on ajoute 2 cc. d'une solution d'acide acétique à 25 p. 100 ($D = 1,035$) ; le récipient contenant le lait, couvert avec un verre de montre, est chauffé dans un bain-marie pendant vingt minutes à la température de 70° ; au bout de ce temps, le récipient est placé dans l'eau glacée pendant 10 minutes, et la solution est filtrée ; on examine ensuite le liquide au moyen du réfractomètre.

Dans le cas d'un lait pur, le sérum ne donne jamais au réfractomètre de Zeiss moins de 39° à la température de 20°. Un sérum de lait donnant 42°4, mélangé avec 10 p. 100 d'eau, donne 39°75, et, avec 20 p. 100 d'eau, il donne 36°90.

H. C.

Recherche de la saccharine dans les vins. — M. Ed. MACKAY CHACE (*Journ. of amer. chemical Society*, 1904, p. 1627). — 50 cc. de vin sont traités par l'éther, et le résidu de l'évaporation de la liqueur éthérée est repris par la gazoline ; on évapore ; l'extrait est traité par 10 cc. d'eau et 1 cc. de SO_4H^2 au 1/3, et l'on fait bouillir. S'il existe de l'acide salicylique, on traite le mélange par un excès de solution de permanganate de potasse à 5 p. 100, et l'ébullition est maintenue pendant une minute ; si, au contraire, il n'existe pas d'acide salicylique, cette ébullition n'est pas nécessaire. Tandis que la solution est chaude, on l'additionne d'une petite quantité de soude caustique en plaque, et, après quelques minutes, le précipité de manganèse est filtré ; le filtratum, qui doit être fortement alcalin, est transvasé dans un creuset en argent, puis évaporé à siccité et chauffé vers 210 à 215° pendant 20 minutes ; on dissout dans un peu d'eau le résidu de cette attaque ; on acidifie la solution avec SO_4H^2 (au 1/3) et l'on extrait avec l'éther ; l'extrait éthéré est agité avec 0 cc. 5 d'une solution d'alun de fer, et il donne la réaction de l'acide salicylique.

En faisant de nombreux essais sur des vins additionnés de quantités déterminées de saccharine, cette méthode a accusé une sensibilité égale à 5 millig. de saccharine par litre en l'absence d'acide salicylique. En présence de 0 gr. 20 d'acide salicylique par litre de vin, on n'a pu retrouver la saccharine qu'à la dose de 10 milligr. par litre.

H. C.

Analyse des asphaltes — M. D. BASIL. W. ALEXANDER
(*Comptes rendus du V^e Congrès intern. de chimie*, vol. II, p. 699). —
La méthode que décrit l'auteur est celle pratiquée dans les laboratoires d'essai et de contrôle de New-York.

Dosage de l'humidité. — On pulvérise l'échantillon refroidi, s'il est nécessaire, pour le rendre plus friable, et on le met dans un exsiccateur jusqu'à poids constant. On doit éviter de chauffer afin de ne pas chasser les hydrocarbures légers. M. Clifford Richardson dit que, dans le cas de l'asphalte de la Trinidad, deux broyages et deux expositions successives dans un exsiccateur sont suffisants pour chasser toute l'humidité.

Dosage du bitume total. — On introduit 1 gr. de l'échantillon en menus morceaux dans un vase d'Erlenmeyer ; on le couvre de 200 cc. de sulfure de carbone ; on agite de temps à autre, et on laisse reposer pendant une nuit ; on décante sur un creuset de Gooch taré ; on lave le résidu avec du sulfure de carbone, en agitant et laissant reposer de nouveau ; on décante comme précédemment, en faisant passer le résidu sur le creuset ; on lave jusqu'à ce que le filtratum passe limpide ; on sèche le creuset, et l'on évapore le filtratum dans une capsule de platine. Le bitume obtenu est calciné et le résidu de la calcination est ajouté au contenu du creuset, qu'on chauffe à 400° et qu'on pèse.

Matières minérales. — On calcine dans un creuset de platine taré.

Matières organiques insolubles dans le sulfure de carbone. — Sous cette désignation sont comprises toutes les matières végétales et le carbone finement divisé, provenant de la décomposition des hydrocarbures supérieurs en hydrocarbures inférieurs.

Pétrolène. — Le bitume pur peut être considéré comme formé de deux portions : la première, molle et volatile ; la deuxième, dure et friable. La première est le *pétrolène*, et sa détermination se fait comme celle du bitume total, mais en employant le naphte léger comme dissolvant, au lieu du sulfure de carbone. Il faut au moins 2 jours de digestion. On emploie, pour les asphaltes liquides, du naphte à 88 degrés B. ; pour les asphaltes durs, le naphte doit avoir 62 degrés B. Lorsqu'on examine un asphalte inconnu, il est bon de faire les deux essais.

Asphaltène. — Il est obtenu en détruisant le *pétrolène* du bitume total. On exprime ordinairement ces deux corps, *pétrolène* et *asphaltène*, en fonction du bitume total.

Il est bon que les cinq dosages précédents soient conduits sur une même portion d'asphalte, soit 10 gr. bien mélangés.

Carbone fixe. — Cette détermination est faite sur les bases fournies par le Comité d'analyse des charbons de l'*American chemical Society*. On introduit 1 gr. de bitume pur dans un creuset de platine pesant 20 à 30 gr. et ayant un couvercle fermant très bien ; on chauffe à pleine flamme d'un bec Bunsen pendant

7 minutes. Le creuset est supporté par un triangle de platine, le fond étant à 7 ou 8 centimètres du sommet du brûleur. La flamme doit avoir 20 centimètres de hauteur. L'essai doit être fait dans un endroit dépourvu de tirage d'air.

Point de fusion. — L'asphalte finement divisé est tamisé avec un tamis convenable, sur une lamelle couvre-objet, laquelle flotte sur du mercure contenu dans un cristalliseur supporté par un disque d'amiante ; on couvre le cristalliseur avec un entonnoir, dont la tige est partiellement coupée, de façon à permettre le passage d'un thermomètre, et l'on chauffe le tout à l'aide d'une lampe à alcool, de façon à élever la température d'environ 2 degrés par minute. On note la température à laquelle l'asphalte passe du brun au noir.

Si l'asphalte ne peut pas être pulvérisé, on l'étend en une couche de 1 millimètre d'épaisseur, dont on coupe quelques petits cubes, lesquels servent pour la détermination.

Pénétration. — Se détermine à l'aide de l'appareil de M. H.-C. Bowen (décrit dans *School of Mines Quarterly*) ; elle est basée sur la pénétration d'une pointe de poids déterminé, agissant à la surface de l'asphalte à une certaine température (78° Fahrenheit) pendant un temps déterminé (1 seconde).

Préparation de bitume pur. — Il est quelquefois nécessaire d'extraire le bitume d'un asphalte, lorsque la nature de celui-ci est telle que ses caractéristiques peuvent être masquées par la présence d'autres produits. On a constaté que le bitume, après extraction, est plus fluide qu'il ne l'est réellement dans l'asphalte. Pour corriger cette erreur, on fait en même temps un essai semblable sur un bitume de consistance connue ; on prend une quantité suffisante d'asphalte pour fournir un extrait atteignant 25 gr. de bitume ; on l'introduit dans un vase d'Erlenmeyer, et l'on recouvre avec 200 cc. de sulfure de carbone rectifié ; on laisse reposer, puis on décante, et l'on répète l'opération jusqu'à obtention d'un liquide limpide. La solution de bitume est centrifugée, afin de séparer les fines particules de matière minérale entraînées ; on distille les deux solutions, celle de l'échantillon analysé et celle du type ; on chauffe en immergeant le ballon dans un bain-marie muni d'un appendice latéral pour chauffage. Le bitume est ensuite versé dans une capsule chauffée au bain-marie, afin de chasser le reste du sulfure de carbone ; on chauffe ensuite les deux bitumes à 160-170° au bain de sable, en agitant continuellement. Ils sont alors prêts pour l'essai de pénétration.

P. T.

Nouvelle réaction du lactose et du maltose. — M. A. WOHLK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1904, p. 670). — Si l'on prend une solution contenant 0 gr. 5 de lactose, qu'on l'additionne de 10 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100 et qu'on chauffe

pour chasser l'ammoniaque, sans toutefois amener l'ébullition, il se développe une coloration rouge après 15 à 20 minutes. Le maltose se comporte de la même façon, tandis que les autres sucres, dans les mêmes conditions, donnent à peine une faible coloration jaune paille. Le maltose se dissout bien à chaud dans l'alcool, tandis que le sucre de lait se dissout très difficilement, de sorte que la réaction ci-dessus peut servir pour identifier les deux sucres. S'il y a d'autres hydrates de carbone, la réaction marche encore bien, mais la présence des sels minéraux ou des acides organiques empêche la réaction, et il faut alors les séparer avant de caractériser les sucres.

L. G.

BIBLIOGRAPHIE

Cours de chimie à l'usage des étudiants du P. C. N., par R. DE FORCRAND, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Montpellier. — 2 vol., t. I : *Généralités. Chimie minérale*, 325 pages; t. II : *Chimie organique. Chimie analytique*, 317 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix de chaque vol. : 5 fr. — La pensée dans laquelle l'auteur a conçu cet ouvrage se trouve indiquée dans un avant-propos où il dit :

« Il m'a semblé que la plupart des ouvrages déjà publiés étaient ou trop élémentaires ou trop complets, et je me suis attaché à donner à chacun des chapitres un développement tel que ce cours puisse être enseigné en une année entière, à raison de trois leçons par semaine, comme le veut le programme officiel. Je me suis abstenu, en outre, de donner aucun détail sur les applications médicales ou pharmaceutiques des substances décrites.

« En un mot, j'ai pensé que le certificat P. C. N. n'était ni un baccalauréat, ni une licence, mais un intermédiaire entre les deux, et que, d'après l'esprit de notre programme, les leçons qui s'y préparent devaient être exclusivement scientifiques... ».

Déjà les circulaires ministérielles indiquaient que cet enseignement ne s'adressait pas seulement aux futurs étudiants en médecine. Certaines réformes récentes, relatives aux bourses de licence, à l'École normale supérieure, aux agrégations de philosophie et de sciences naturelles, ont confirmé cette manière de voir.

C'est pourquoi ces leçons pourront être utiles à tout étudiant qui, possédant déjà les connaissances élémentaires du baccalauréat, désire pousser plus avant. Ceux qui se préparent aux grandes Ecoles, ainsi que les élèves des Ecoles spéciales (Agriculture, Pharmacie, Commerce, etc.) y trouveront aussi des enseignements utiles.

Influence of food preservatives and artificial colors on digestion and health. — I. Boric acid and

borax, par H.-W. WILEY. — 1 brochure de 477 pages. Department of agriculture. Washington.

Cette brochure fait l'objet d'une analyse dans ce Recueil (p. 160).

V^e Congrès international de chimie appliquée tenu à Berlin en 1903. — Comptes rendus publiés par le président du Congrès, M. le Dr OTTO N. WIRT et le secrétaire général, M. le Dr G. PULVERMACHER. Deutscher Verlag, Berlin, 1904. Prix : broché 60 marks.

Les comptes rendus du Congrès de Berlin forment 4 gros volumes comprenant plus de 4.000 pages et de nombreuses tables et planches ; on peut se rendre compte, en les feuilletant, de l'importance prise par les Congrès internationaux de chimie appliquée.

Ces comptes rendus constituent une importante récolte scientifique, dont la partie essentielle, insérée à la fin du dernier volume, consiste dans les décisions prises à la séance de clôture, qui forment le plan de travail du prochain Congrès de Rome.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

ERRATUM

Dans l'article de M. Bodgan, publié dans le n^o de mars, lire à la p. 92, ligne 21 : « *compris entre 0,0185 et 0,0215 dynes par cc.* » au lieu de : « *compris entre 0,0185 et 0,0215 par cc.* ».

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 Michélet, Paris (6^e).

CHIMISTE 33 ans, connaissant les 3 langues, très bons certificats, connaissant travail usine, cherche emploi. — Adresser les offres au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 43, rue de Turenne, Paris.

A VENDRE balance Becker, sensible au 1/5 de milligr., à fléau court, ayant servi à peine un mois, un moufle et un bain-marie en cuivre. La boîte de poids comprend une série de 400 gr. en cuivre et les divisions du gramme en platine. — S'adresser à M. Bazilet, 283, rue du Jardin Public, à Bordeaux.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvel appareil pour l'analyse des gaz,

Par M. le Dr G. POLLACCI.

Cet appareil comprend : une burette en verre *a*, de 1 mètre de longueur, dont la moitié supérieure est capillaire et divisée, sur 2 cc., en 200 divisions ; la moitié inférieure a un diamètre intérieur de 2 cm. et est divisée en cc. Autour de la burette, se trouve un manchon *b* en verre, rempli d'eau à température constante pour maintenir l'atmosphère de la burette à cette température. Un tube de caoutchouc *c* met en communication le fond de la burette avec une boule mobile *d*, contenant du mercure ou de l'eau, suivant le gaz à analyser. Deux supports *e* et *f*, portés par une tringle en fer *g*, permettent d'élever ou d'abaisser la boule *d*.

A l'extrémité de la burette, un bouchon à l'émeri *h*, percé d'un seul trou (voir fig. 2), permet de mettre la burette en communication successive avec quatre tubes capillaires *i*, *l*, *m* et *n*, soudés à angle droit.

Le tube *i* sert à introduire le gaz à analyser ; les autres servent à conduire le gaz dans les tubes à absorption.

Une petite cuvette *o* peut renfermer du mercure pour rendre la fermeture étanche.

Le manchon *b* est porté par deux pinces *p*, *q*, mobiles sur un support en fer *r*, à large pied.

La pince *p* porte trois petites tiges fixes *s*, qui permettent de soutenir les tubes à absorption qu'on relie à *l*, *m*, *n*, par des tubes capillaires en caoutchouc.

I est la pipette simple de Lempel.

II est la pipette double.

III est la pipette pour combustion.

Mode opératoire. — Soit à analyser les gaz provenant de la végétation d'une plante : oxygène, anhydride carbonique, gaz combustibles et azote.

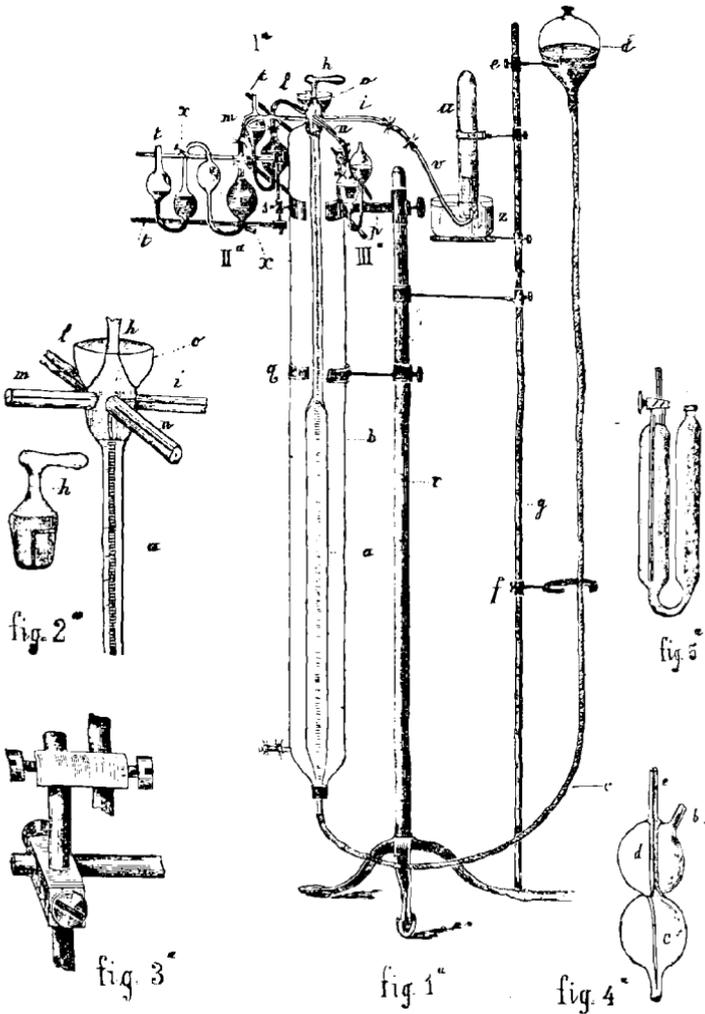
On introduit, d'abord, dans la pipette I une solution très concentrée de potasse ou mieux de baryte. En manœuvrant la boule *d*, on aspire le liquide jusqu'au tube *l*.

La pipette II contient du pyrogallate de potasse, et la pipette III renferme du mercure.

Une manœuvre de la boule *d* permet de remplir de mercure

Mai 1905.

la burette et le tube *i*. Sur le tube *i*, on place l'éprouvette de gaz à analyser. On tourne le bouchon *h*, afin de faire communiquer



la burette avec l'éprouvette : en abaissant alors la boule *d*, on introduit dans la burette une quantité de gaz mesurée. Ce gaz est alors successivement mis en contact avec les liquides absorbants ou soumis à l'étincelle dans la pipette eudiomètre.

A. D.

Méthode réfractométrique rapide d'analyse de la bière à l'aide d'un calculateur automatique,

Par le Dr E. ACKERMANN, chimiste cantonal, à Genève.

J'ai précédemment publié, en collaboration avec M. O. v. Spindler (1), la description d'une méthode réfractométrique de détermination de l'extrait sec de la bière. Cette méthode, basée sur un calcul analogue à celui employé pour la détermination indirecte du résidu sec du vin à l'aide de la formule de Tabarié, consiste à multiplier par un certain facteur la différence entre l'indice de réfraction de la bière et celui du produit de sa distillation ramené au volume primitif. Le coefficient par lequel doit être multipliée la différence des indices avait été déterminé expérimentalement sur un grand nombre d'échantillons de bière.

Cette nouvelle méthode présentait, sur celles employées jusqu'alors (par pesée directe de l'extrait ou indirectement à l'aide du poids spécifique de la bière privée d'alcool), certains avantages que j'avais signalés, et, entre autres, celui de l'économie de temps.

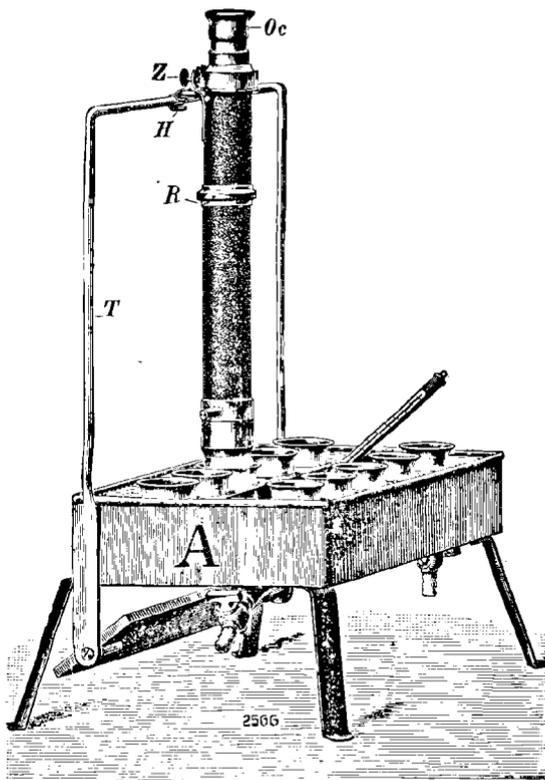
M. le Dr Fries, directeur de la station scientifique suisse de brasserie à Zürich, a, lors de ma première publication, attiré mon attention sur la possibilité qu'il y aurait d'utiliser le réfractomètre à immersion de Zeiss, reproduit ici, d'un emploi si pratique, pour l'analyse de la bière d'après la méthode réfractométrique de Steinheil et Schwarz ou celle de Tornoë. Je saisis cette occasion pour exprimer ici à M. le Dr Fries mes vifs remerciements pour l'idée qu'il m'a suggérée.

Les méthodes en question, quoique méritant une grande confiance à cause de leur caractère scientifique rigoureux, ne se sont, malgré tout, que peu répandues dans la pratique. Tornoë a repris, sur la demande du gouvernement norvégien, les essais des deux auteurs précités, afin d'établir pour les douanes une méthode simple et rapide d'analyse de la bière. Il est arrivé, en calculant des tables complètes, à rendre sa méthode applicable dans la pratique et il a, dans ce domaine, rendu un signalé service.

La manipulation peu pratique du réfractomètre employé par Tornoë et la difficulté de son emploi pour des analyses en série doivent certainement avoir nui à l'extension de l'application de sa méthode. Le réfractomètre à immersion de Zeiss ne présente

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, n° 9, p. 338 et *Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1903, n° 30, p. 350.

pas ces inconvénients et répond admirablement aux exigences de la pratique. Il est, par sa forme, très maniable ; les observations se font à la lumière du jour, tandis que les autres réfractomètres exigent la lumière du sodium ; un dispositif permettant de réaliser un achromatisme complet et l'emploi d'une vis micrométrique pour rendre la lecture plus précise font qu'il est possible de déterminer rapidement et exactement l'indice de réfraction jusqu'à la cinquième décimale.



Comme ce dernier réfractomètre, en raison de ses qualités, est très commode pour effectuer des déterminations en série, il m'a semblé qu'il serait avantageux de chercher à utiliser cet instrument dans une méthode d'analyse présentant les avantages de celle de Tornoë, sans en avoir les inconvénients. Je crois avoir résolu ce problème par la construction d'un calculateur automatique permettant, étant donnés la densité et le degré réfractométrique d'une bière, de trouver instantanément et avec une grande précision sa teneur en extrait et en alcool.

Comme on le sait, la détermination de ces deux constituants de la bière permet aisément de calculer son extrait primitif et son degré de fermentation.

Le principe sur lequel est basée la méthode est celui indiqué tout d'abord par Steinheil, plus tard par Schwarz, et enfin étudié plus en détail par Tornoë. En voici la description :

Les constantes physiques d'une solution (dans le cas spécial, le poids spécifique et la réfraction) sont égales à la somme algébrique des constantes de tous les composants de la solution. Pour la bière, les composants à prendre en considération sont l'eau, l'alcool et l'extrait. Ce dernier, comme Tornoë l'a démontré, peut, dans cette méthode d'analyse, être considéré comme un corps homogène.

Au sujet des relations entre la composition d'une solution et son poids spécifique ou sa réfraction, Tornoë donne les formules suivantes (1) :

$$A = \frac{c^1 (n - 1) - c^3 (S - 1)}{c^1 c^4 + c^2 c^3}$$

$$E = \frac{c^2 (n - 1) + c^4 (S - 1)}{c^1 c^4 + c^2 c^3}$$

dans lesquelles :

S = poids spécifique ; E = extrait ; n = indice de réfraction ; A = alcool ; c^1 , c^2 , c^3 , c^4 sont des constantes qui représentent les variations que subissent le poids spécifique ou la réfraction lorsque la teneur en alcool ou en extrait s'élève de 1 0/0 dans la solution.

Tornoë a déterminé expérimentalement la valeur des constantes c^1 , c^2 , c^3 , c^4 en préparant des solutions types à l'aide desquelles il a pu fixer l'influence de la teneur en alcool ou en extrait sur le poids spécifique et sur la réfraction. Il a consigné les résultats ainsi obtenus dans une table très volumineuse, qui est vendue par la maison Schmidt et Haentsch, de Berlin.

Pendant que, comme on vient de le voir, Tornoë, partant de considérations théoriques, étudiait l'influence de chaque facteur sur les propriétés physiques de la bière et en déduisait les constantes de sa formule, j'ai entrepris, en collaboration avec M. le Dr Th. Renard, de résoudre la question d'une autre manière, et cela en nous basant sur les résultats que m'avaient donnés les applications de la géométrie analytique dans mes travaux antérieurs.

(1) *Zeitschrift f. d. gesamte Brauwesen*, 1897, p. 373.

Cette manière de se représenter les éléments du problème mit en lumière d'une manière si claire les relations entre les différentes valeurs en jeu qu'il nous parut qu'il serait possible de construire un appareil permettant de déterminer directement, sans aucun calcul et sans employer de tables, l'alcool et l'extrait, connaissant les deux constantes physiques, densité et réfraction. Cette idée d'une machine à calculer ne me vint pas spécialement à l'esprit à l'occasion de l'analyse de la bière, mais me fut suggérée par l'emploi du calculateur automatique que j'avais proposé en 1895 pour le calcul de l'extrait sec du lait au moyen de la formule de Fleischmann (appareil fabriqué par la maison Auer et C^{ie}, de Zürich). Cependant, dans ce dernier instrument, il ne s'agit que de résoudre une équation à une inconnue, tandis que, pour la bière, les équations à résoudre par l'appareil comportent deux inconnues, ce qui donne lieu à de plus grandes difficultés. Nous avons réussi à les surmonter par la construction de l'appareil figuré plus loin.

La méthode purement empirique que nous avons employée pour l'établissement des constantes de notre appareil présente certains avantages sur le procédé de Tornoč, attendu que nous n'avons pas été obligés, comme cet auteur, d'apporter des corrections aux résultats finaux et que nous sommes arrivés directement à des chiffres qui correspondent absolument à ceux qu'on doit obtenir au moyen de méthodes conventionnelles d'analyse, méthodes qui pourraient, du reste, être modifiées, si, par hypothèse, les procédés généralement admis venaient à être remplacés ou corrigés. Il suffirait, dans ce cas, de changer la graduation correspondant à l'extrait, pour obtenir des résultats absolument en harmonie avec ceux des méthodes officielles.

Voici comment Prior s'exprimait à l'assemblée de la *Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandte Chemie*, tenue en 1897, à Landshut, au sujet du procédé réfractométrique de Tornoč :

« Ce procédé est d'une grande valeur pour les laboratoires
« zymotechniques, en ce qui concerne la détermination rapide
« de l'extrait et de l'alcool, ainsi que de celle du degré de fer-
« mentation, de l'extrait primitif et pour le contrôle de la
« fabrication ; cependant, les analyses de bière que le chimiste
« analyste aura à exécuter devront être faites par voie gravimé-
« trique jusqu'au moment où les tables de Rüber-Tornoč seront
« reconnues ou que d'autres correspondant aux méthodes gravi-
« métriques adoptées auront été établies. Dans ce dernier cas,
« je recommanderai sans arrière-pensée et immédiatement

« l'introduction de cet instrument dans les laboratoires pour
« l'analyse des denrées alimentaires... »

Comme le réfractomètre est un appareil spécialement construit pour un usage pratique et que le calculateur proposé remplace très avantageusement les tables de Tornoë, on peut admettre que les conditions posées par Prior sont remplies et que l'usage de la méthode aréo-réfractométrique dans les laboratoires d'analyse de denrées est recommandable à tous égards.

Nous nous sommes basés sur les considérations suivantes pour la mise au point du calculateur. Les indications de ce dernier doivent, avant tout, concorder avec les résultats obtenus par les méthodes scientifiques établies. Voilà pourquoi le poids spécifique de la bière à analyser est resté celui de la bière à 15° par rapport à l'eau à 15° ; on sait que cette opération doit être effectuée en tous cas dans chaque analyse. D'autre part, les chiffres exprimant l'extrait indiquent celui-ci en grammes dans 100 gr. de bière, comme le donne la table de Windisch reconnue officiellement. De même, l'alcool est exprimé en poids dans 100 gr. d'après la nouvelle table du même auteur. L'étendue des graduations est faite de telle sorte que l'appareil donne les plus fortes et les plus faibles quantités d'alcool et d'extrait constatées d'après les analyses de bière publiées dans le livre de König, tome 1^{er}.

Description de l'appareil à calculer. — Celui-ci est composé d'un disque métallique mobile, gradué, et d'un autre disque plus grand, fixe et également métallique. La graduation extérieure est sur le disque fixe, et la graduation intérieure se trouve sur la partie périphérique du disque mobile. Ces deux échelles graduées sont en regard l'une de l'autre et séparées seulement par le très petit espace destiné à permettre la rotation de la partie mobile devant la partie fixe. Le tout est placé sur un bâti en fonte et protégé en dessus par une plaque de verre à travers laquelle passe l'axe du disque mobile, ce dernier axe étant relié avec un levier extérieur, qui permet de faire tourner ce disque. Le bâti repose sur trois pieds, et un dispositif permet de suspendre l'appareil contre une paroi.

La graduation fixe-extérieure comporte trois échelles. La première, avec la désignation : *réfraction*, représente les cinquièmes de degrés du réfractomètre à immersion de Zeiss, soit les degrés 60 à 34 ; la deuxième indique les poids spécifiques de 1,0050 à 1,0310 et, pour plus de commodité, ne porte que les 2 ou 3 derniers chiffres de la densité. La troisième est, en sens

inverse, la même que la première (degrés 34 à 60). mais divisée en dixièmes.



La division sur le disque mobile n'est constituée que de deux échelles. La plus longue donne les extraits en grammes dans 100 gr. de bière, correspondant à ceux obtenus selon les prescriptions allemandes unifiées pour l'analyse et l'appréciation des denrées et concordant avec les résultats de la table des extraits de Windisch. Cette échelle va de 4,0 à 8,6 0/0 d'extrait, et un intervalle correspond à 0,02 0/0 d'extrait.

L'autre graduation, moins étendue, est celle de l'alcool indiquant les résultats de 2 à 6 gr. pour 100 gr de bière ; comme un degré de cette échelle équivaut à 0,1 0/0 d'alcool, on peut,

en estimant les dixièmes de degrés, apprécier la quantité d'alcool à 0,01 0/0 près. En outre, le disque mobile porte une flèche.

En comparant, sur 105 analyses, les résultats obtenus par la méthode aréo-réfractométrique, appliquée à l'aide du calculateur, et les résultats des méthodes ordinaires officielles, on a constaté les différences moyennes et maxima ci-après :

Extrait : différence moyenne. . .	0 gr. 24 en moins
» » maxima . . .	0 gr. 8 »
Alcool : » moyenne. . .	0,003 0/0 »
» » maxima . . .	0,17 0/0 »

Marche de l'analyse d'une bière par la méthode aréo-réfractométrique. — On débarrasse la bière de son acide carbonique en la portant à la température à laquelle on doit la mesurer ; on agite vivement dans un ballon spacieux et on la filtre par trois fois.

On détermine alors, selon le procédé habituel, la densité à 15°, jusqu'à la quatrième décimale et par rapport à l'eau à 15°.

Cette opération peut se faire soit au picnomètre, soit plus rapidement à l'aide d'un aréomètre exact (tel que ceux que la maison Zeiss fait fabriquer et qu'elle livre avec le calculateur). D'autre part, on prend le degré de réfraction de la bière à 17°5 avec le réfractomètre à immersion.

Ces deux données, poids spécifique et degré réfractométrique, permettent de lire directement sur le calculateur automatique et la teneur en alcool et celle en extrait.

Exemple : Poids spécifique = 1,0149
Degré réfractométrique = 43,8°.

On place, à l'aide du levier extérieur, la flèche du disque mobile vis-à-vis du chiffre de la graduation fixe représentant le poids spécifique, soit, dans ce cas, sur le chiffre 149 ; on regarde sur l'échelle de gauche quelle est la quantité d'extrait indiquée en regard de la partie de la graduation fixe correspondant à un degré réfractométrique de 43,8 ; on trouve de la même façon la quantité d'alcool vis-à-vis du degré 43,8 de l'échelle fixe de droite. Le résultat est : 3,56 0/0 d'extrait et 3,92 0/0 d'alcool.

Afin de soumettre la méthode et l'appareil à l'épreuve d'un contrôle absolument objectif, j'ai fait les essais suivants : j'ai prié deux chimistes (1) de m'envoyer de petites quantités de

(1) J'exprime ici à M. le Dr Fries, de Zürich, et à M. le professeur Kreis, de Bâle, mes vifs remerciements pour leur aimable concours en cette circonstance.

bière que ceux-ci avaient déjà analysées, en m'indiquant seulement leur poids spécifique ; j'ai déterminé la réfraction ; j'ai calculé, d'après ces données, l'alcool et l'extrait, et, une heure après la réception des échantillons. j'ai adressé le résultat à mes collègues. Le jour suivant, je recevais de mes correspondants les résultats d'analyse obtenus par les procédés ordinaires. La concordance des chiffres trouvés par les deux méthodes a toujours été remarquable.

Voici quelques exemples comparatifs des résultats obtenus :

Poids spécifique à 15°/15°	Chiffre du réfractomètre à immersion de Zeiss	Extraits 0,0 méthode par la densité	Extraits 0,0 d'après le calculateur Ackermann	Différences		Alcool 0,0 en poids méthode par la densité	Alcool 0,0 en poids par le calculateur Ackermann	Différences
				1/100 0,0	1/100 0,0			
1,0200	46,45	6,59	6,54	— 5		3,28	3,27	— 1
1,0143	42,70	5,37	5,35	— 2		3,82	3,78	— 4
1,0198	45,9	6,41	6,45	+ 4		3,17	3,18	+ 1
1,0194	45,5	6,37	6,34	— 3		3,23	3,18	— 5
1,0115	40,7	4,77	4,75	— 2		4,06	4,00	— 6
1,0104	39,8	4,55	4,50	— 5		4,13	4,06	— 7
1,0135	41,95	5,20	5,15	— 5		3,88	3,80	— 8
1,0158	44,1	5,70	5,71	+ 1		3,69	3,77	+ 8
1,0132	41,7	5,10	5,09	— 1		3,82	3,81	— 1
1,0120	41,2	4,95	4,87	— 8		4,07	4,00	— 7
1,0176	45,9	6,20	6,16	— 4		3,69	3,77	+ 8
1,0256	51,1	7,86	7,82	— 4		2,97	3,03	+ 6
1,0147	43,05	5,53	5,45	— 8		3,82	3,78	— 4
1,0119	42,0	5,00	4,96	— 4		4,24	4,23	— 1
1,0153	42,95	5,60	5,51	— 9		3,58	3,60	+ 2

Les bières qui m'ont servi pour apprécier l'exactitude du nouveau procédé comprennent toutes les bières débitées à Genève, c'est-à-dire les bières les plus diverses de la Suisse, les principales bières de Munich et de Pilsen, une bière d'Augsburg, des bières Salvator et Bock, enfin des bières fortement fermentées et des bières jeunes.

Les expériences se sont ainsi étendues sur un nombre de cas suffisants pour qu'il soit permis de prétendre que, eu égard aux résultats constatés, la méthode ne laisse rien à désirer au point de vue de son application à tous les cas et de son exactitude.

Il ne reste qu'à ajouter que la maison Zeiss, à Iéna, a acquis le brevet du calculateur automatique et qu'elle l'a mis dans le commerce sous une forme élégante et pratique.

Nouveau procédé de recherche de l'ammoniaque ; application pour caractériser la pureté des eaux,

Par MM. TRILLAT et TURCHET.

La présence de l'ammoniaque étant considérée comme un indice de pollution, sa caractérisation a toujours fixé l'attention des hygiénistes.

En dehors de la méthode classique de M. Schløsing, on utilise couramment, comme procédé rapide, la méthode de Nessler, qui consiste à former de l'iodure de tétramercure-ammonium, lequel communique à l'eau une coloration jaune ou forme un précipité de même couleur.

Au cours de recherches sur la sensibilité de ces méthodes, nous avons constaté que l'emploi du réactif de Nessler peut donner lieu à des interprétations erronées, à moins de recourir à la distillation, ce qui est une complication ; tel est le cas lorsqu'on opère sur des eaux bicarbonatées, calcaires, sulfureuses ou sur des eaux chargées de matières albuminoïdes. C'est ainsi que nous avons été amenés à rechercher une nouvelle méthode, présentant plus de sécurité, tout en conservant la sensibilité et l'instantanéité du réactif de Nessler.

Lorsqu'on ajoute, à un liquide contenant de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium en solution, en même temps qu'un hypochlorite alcalin, il se forme instantanément une coloration noire intense, qui se résout en un précipité dont les propriétés ont pu être identifiées avec celle de l'iodure d'azote décrit par Gay-Lussac.

Notre procédé repose sur la remarquable propriété que possède l'iodure d'azote de communiquer à l'eau une coloration noire qui est encore nettement visible au 1/500.000.

On ne peut réussir à former l'iodure d'azote en mettant en contact directement de l'iode ou de l'iodure de potassium avec des traces d'ammoniaque. Par contre, si l'on provoque la formation intermédiaire de chlorure d'iode, la réaction a lieu instantanément en présence d'une petite quantité d'alcali. La réaction peut être exprimée ainsi :



La mise en œuvre de cette réaction est extrêmement simple, comme on le verra plus loin.

La précipitation instantanée de l'iodure d'azote provient bien de la formation d'un chlorure d'iode ; en effet, les solutions aqueuses de protochlorure et de trichlorure d'iode produisent

immédiatement, après légère alcalinisation, le même précipité d'iodure d'azote que dans la méthode précédente. Ces solutions ne présentent, toutefois, aucun avantage sur les premiers réactifs, qui sont d'ailleurs plus faciles à se procurer.

Il faut, pour la bonne réussite de la réaction, se conformer aux prescriptions suivantes, le précipité d'iodure d'azote disparaissant dans un excès de réactif. Voici comment on peut opérer pour rechercher les traces d'ammoniaque dans l'eau : dans un tube à essai, on met 20 à 30 cc. de l'eau à analyser ; on ajoute 3 gouttes d'une solution concentrée d'hypochlorite alcalin (nous avons employé l'eau de Javel du commerce) (1).

La coloration noire se produit immédiatement (2) et est assez stable pour permettre des évaluations colorimétriques. Dans ce cas, on prépare, comme dans le procédé de Nessler, une série de types contenant des doses connues d'ammoniaque, variant par exemple au 1/10.000, l'erreur d'évaluation colorimétrique n'étant pas supérieure à ce chiffre, et l'on compare les colorations. On a soin d'opérer sur la même quantité de liquide disposé dans des tubes à essais bien calibrés et de même nuance.

Nous avons constaté, par une série d'essais faits à part, qu'en opérant dans les conditions qui viennent d'être décrites, aucune coloration noire, semblable à celle d'iodure d'azote, n'est fournie par d'autres corps que l'ammoniaque ; nous avons notamment expérimenté les amines de la série grasse et de la série aromatique, les amides, les uréides, les dérivés pyridiques, les nitrates et les nitrites minéraux et organiques. Par contre, la réaction est obtenue avec tous les sels ammoniacaux.

La salive humaine, l'urine, le suc gastrique, les jus de viande fournissent abondamment, même en solution aqueuse très étendue, la coloration noire de l'iodure d'azote, provenant de leurs sels ammoniacaux ; la méthode colorimétrique permet d'en évaluer l'ammoniaque en présence des substances qui les accompagnent, avec, bien entendu, les erreurs inhérentes à tous les procédés colorimétriques.

Nous avons appliqué spécialement notre méthode à la caractérisation de la pureté d'une eau potable.

Voici les résultats qu'elle a donnés en opérant comparative-ment avec le procédé Nessler sur une eau contenant 1/100.000

(1) Nous nous sommes assurés que cette eau de Javel ne contenait ni ammoniaque libre ni sels ammoniacaux.

(2) Dans les cas douteux, pour ne pas confondre avec la coloration due à l'iode mis en liberté, on ajoute un très léger excès d'hypochlorite, qui dissout l'iode.

d'ammoniaque, additionnée de diverses substances et en comparant les colorations.

	<i>Nessler</i>			
	1/10.000	1/20.000	1/50.000	1/100.000
Eau bicarbonatée	0	atténuée	atténuée	col. nor.
Eau sulfureuse	0	0	atténuée	atténuée
Eau calcaire	atténuée	atténuée	atténuée	col. nor.
Eau chargée de chaux	Id.	Id.	Id.	Id.
Eau avec matière albuminoïde	0	Id.	Id.	Id.
Eau additionnée d'urine	atténuée	Id.	col. nor.	Id.

	<i>Iodure d'azote</i>			
	1/10.000	1/20.000	1/50.000	1/100.000
Eau bicarbonatée	col. nor.	col. nor.	col. nor.	col. nor.
Eau sulfureuse	Id.	Id.	Id.	Id.
Eau calcaire	atténuée	Id.	Id.	Id.
Eau chargée de chaux	Id.	atténuée	Id.	Id.
Eau avec matière albuminoïde	Id.	col. nor.	Id.	Id.
Eau additionnée d'urine	col. nor.	Id.	Id.	Id.

Dans beaucoup de cas, les eaux suspectes contiennent de la matière albuminoïde; elles peuvent être chargées plus ou moins de sulfures alcalins, dont l'accumulation peut faire échec à la réaction de Nessler. Le tableau ci-dessus indique que l'influence des sulfures est nulle avec notre méthode.

Enfin, nous avons comparé, comme procédé quantitatif, les doses d'ammoniaque contenues dans les eaux d'égout qui nous ont été fournies par le service des eaux de Montsouris; on a comparé les résultats avec ceux provenant des mêmes dosages effectués avec les méthodes de Schlœsing et Nessler.

Eaux d'égout	Extrait à 100° par litre gr.	<i>Méthodes</i>		
		Schlœsing mgr.	Nessler mgr.	à l'iodure d'azote mgr.
Bassin de Clichy	2,12	23,9	9	18
Région de Méry	0,84	21,4	13	23
Conduite sous Poissy	2,98	25,2	10,5	17,5
Collecteur de Triel	»	27,2	11,4	23,40

En résumé, la réaction de l'iodure d'azote peut rendre service dans beaucoup de cas pour déceler l'ammoniaque; elle est spécialement à recommander pour caractériser la pureté des eaux et y déceler les infiltrations de matières organiques en décomposition.

Falsification des substances alimentaires par les coques d'amandes pulvérisées,

PAR M. EUG. COLLIN.

Les lecteurs des *Annales de chimie analytique* (1904, p. 423 ; 1905, p. 108) ont pu apprécier le degré d'audace de certains falsificateurs, qui, pour faciliter la vente de produits truqués et manipulés, n'hésitent pas à solliciter des attestations émanant de chimistes, et qui vont jusqu'à dénaturer et truquer ces attestations. Ces faits, signalés par les *Annales*, visaient un produit qu'on présentait comme un succédané du poivre et qui n'était autre chose qu'un mélange composé, en grande partie, de vesce commune.

Dans les mêmes *Annales* (1904, p. 425), nous avons pu voir qu'un autre commerçant, aussi peu scrupuleux, mais moins habile, avait poussé l'inconscience jusqu'à s'adresser à un de nos experts les plus honorables de Paris et à solliciter son concours rémunéré, comme rabatteur, pour le placement d'un lot assez considérable de *Coques d'amandes pulvérisées, destinées à être mélangées frauduleusement aux biscuits, à la poudre de cacao et au chocolat, ou à être introduites dans les vins et les alcools pour les vieillir et les aromatiser*. On a pu lire la verte réponse faite par l'expert au commerçant qui, vraisemblablement, n'a pas dû la communiquer à ses clients ni l'insérer dans ses prospectus.

Comme son collègue le marchand d'*erviop* ou *poivre nouveau*, le marchand de coques d'amandes pulvérisées est, non pas un inventeur, mais plutôt un rénovateur. Il a simplement tenté de renouveler un genre de fraude qui a donné lieu à plusieurs procès très retentissants et entraîné des condamnations extrêmement sévères à une époque où les magistrats ne se contentaient pas, comme aujourd'hui, d'infliger aux fraudeurs des amendes dérisoires que ceux-ci peuvent récupérer au bout d'une semaine de leur métier inavouable. A la suite de ces procès, dont les débats sont encore présents dans la mémoire de quelques épiciers-droguistes de Paris, la poudre de coque d'amandes tomba en défaveur; il n'en est guère fait mention, dans la dernière édition du *Dictionnaire des falsifications* de Baudrimont, qu'à propos de la falsification de la poudre de cannelle. C'est probablement la prédilection manifestée depuis quelque temps par les professionnels de la fraude pour l'utilisation des résidus industriels d'origine végétale (*grignons d'olives, poudre de coques de cacao et d'arachides*) qui a ramené l'attention sur la coque d'amandes, qui était discréditée.

Comme nous avons pu en juger par les termes de la lettre que

l'industriel en question envoyait en même temps que sa requête, l'emploi de cette substance inerte, comme agent de falsification, doit être assez important et se prête à des usages aussi multiples que variés, car il est fait mention, dans cette lettre, d'un lot de 200.000 à 300 000 kilos de coques d'amandes pulvérisées qui existerait encore en magasin pour la campagne 1904-1905, après avoir exécuté les commandes envoyées par le rabatteur des pâtisseries et chocolatiers, qui, de ce fait, a réalisé une commission de 4.000 francs.

D'après les échantillons que nous avons pu nous procurer, la poudre de coques d'amandes comporte trois qualités différentes, qui diffèrent sensiblement au point de vue de leur finesse et de leur coloration : la première est une poudre impalpable, passée au tamis de soie n° 180, dont la teinte rappelle assez celle de la poudre de belle cannelle de Ceylan. La seconde, sensiblement moins fine, passée au tamis n° 100, se rapproche, par sa finesse, des poudres employées dans les hôpitaux de Paris et désignées, dans le commerce de la droguerie, sous la mention de poudres n° 2 ; elle est plus foncée en couleur que la première et se rapproche, par sa nuance, de la poudre de cannelle de Chine. La troisième qualité, de teinte encore plus foncée, a été passée au tamis de crin ; elle est assez uniforme dans son apparence et ne se compose pas, comme les poudres communes, de fragments très variables au point de vue de leur ténuité ; elle ressemble plutôt aux poudres dites *granulées* ; les éléments qui la constituent sont très homogènes et ont une grosseur qui ne dépasse pas celle des graines de pavot. Ces trois poudres sont dépourvues complètement d'odeur et de saveur ; les deux premières ne présentent pas d'éléments très résistants sous la dent, tandis que la troisième croque fortement et se laisse difficilement dissocier. Cette diversité d'apparence et de forme permet d'affecter ces trois poudres à des usages très différents. Si les deux premières se prêtent aisément à la falsification des biscuits, de la poudre de cacao et du chocolat, la troisième ne peut, sans éveiller de suite l'attention du consommateur, être adaptée à cet usage.

Tandis que les deux premières peuvent être examinées directement sous le microscope, la troisième ne se prête pas à cet examen à cause de la dureté et de la grosseur de ses éléments, qui restent opaques ou noirs et brisent les lames de verre entre lesquelles on les renferme ; aussi, pour l'observer au microscope, faut-il dissocier cette poudre au moyen d'un corps résistant ou la pulvériser dans un mortier métallique.

A l'état frais, le péricarpe de l'amande se compose d'un épi-

carpe dur, rugueux ; d'un mésocarpe parenchymateux dans sa partie extérieure, qui est sillonnée par un grand nombre de faisceaux fibro-vasculaires et sclérenchymateux ; dans sa partie intérieure, ce mésocarpe est limité intérieurement par un endocarpe dur, souvent presque lisse. C'est cet endocarpe qui constitue essentiellement la coque. Dans les amandes les plus communes, elle est très dure, fort épaisse, presque entièrement sclérifiée, percée de trous ; dans les belles amandes, dites *amandes princesses* ou *flots de Provence*, la coque est bien moins épaisse, rugueuse, non perforée, fongueuse dans ses couches extérieures, qui sont parenchymateuses, plus dense dans sa partie sclérifiée, qui est réduite à une faible épaisseur.

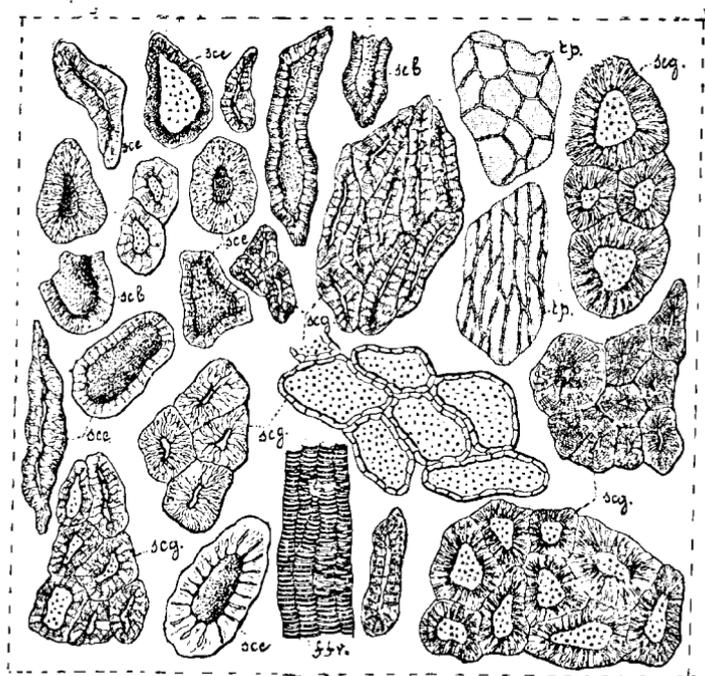


Fig. 1. — Coques d'amandes pulvérisées.

fvo, débris de faisceaux fibro-vasculaires ; *scb*, cellules scléreuses brisées ; *sce*, cellules scléreuses entières et isolées ; *scg*, cellules scléreuses groupées ; *tp*, débris du tissu parenchymateux.

Ces diverses coques, soumises au broyage, donnent des poudres qui diffèrent notablement dans leur poids, leur couleur et leur apparence, selon leur degré de finesse, selon le nombre, la nature et la consistance des éléments qui y prédominent. Ce qui frappe, au premier abord, lorsqu'on examine ces poudres,

c'est l'abondance et l'extrême variété des cellules pierreuses qui constituent la partie sclérifiée des coques. Cette particularité s'explique par la consistance différente des coques utilisées.

Dans la poudre n° 1, qui est extrêmement fine, les cellules scléreuses sont le plus souvent isolées, entières ou brisées ; elles revêtent les formes les plus diverses, comme on peut s'en convaincre par l'examen et la comparaison de celles qui sont reproduites à gauche de la figure ci-contre ; elles sont tantôt ovales, allongées, triangulaires, anguleuses, sinueuses, fusiformes ; elles affectent des dimensions très variables ; leurs parois sont plus ou moins épaisses et diversement canaliculées ; leur cavité est parfois très large et ponctuée, incolore ou fortement colorée en brun ; d'autres fois, elle est linéaire, punctiforme, à peine apparente. Quant aux éléments les plus ténus, nous nous abstenons d'en parler et même de les figurer, à cause de la multitude des formes qu'ils peuvent revêtir. A côté de ces cellules entières et divisées, on en trouve un grand nombre qui sont agglomérées en groupes relativement peu volumineux ; çà et là, on observe des fragments de faisceaux fibro-vasculaires (*fv*) et des débris assez rares de parenchyme provenant de la partie extérieure des coques. Ces débris sont composés de cellules polygonales, isodiamétriques ou allongées, qui sont généralement colorées en brun plus ou moins foncé.

La poudre n° 2 présente tous les éléments qu'on rencontre dans la poudre n° 1 ; elle en diffère, toutefois, par la prédominance des massifs scléreux, qui sont parfois très volumineux et composés de 15 à 20 cellules fortement agglomérées. La partie droite de notre dessin donne une idée assez juste de la grosseur, de l'apparence et de la nature des éléments scléreux qui constituent la plus grande partie de cette poudre. Sa coloration, plus brune que celle de la poudre fine, tient à ce qu'elle renferme une plus forte proportion d'éléments cellulaires provenant des couches extérieures et non sclérifiées des coques minces.

Quant à la poudre n° 3, nous avons dit plus haut qu'elle ne peut être observée directement sous le microscope, à cause de la grosseur et de la dureté de ses éléments. Dissociée par une nouvelle pulvérisation, elle se compose presque exclusivement de cellules scléreuses affectant toutes les formes que nous avons reproduites. Constituée essentiellement par les parties les plus dures de la coque, elle ne renferme que peu ou point de débris parenchymateux ; on n'y trouve pas de faisceaux fibro-vasculaires.

On pourrait objecter que beaucoup de ces cellules scléreuses

se retrouvent dans plusieurs organes végétaux, notamment dans le péricarpe ou les noyaux de plusieurs fruits, et que cette ressemblance peut jeter quelque doute dans l'esprit d'un expert. Tout en reconnaissant la justesse de cette observation, nous ferons remarquer que *jamais ces éléments ne se retrouvent simultanément en aussi grande abondance et avec autant de variété* ; c'est précisément ce qui constitue l'élément essentiel de la détermination de la poudre de coques d'amandes.

Nous ne pensions pas que l'emploi frauduleux de cette substance était susceptible de prendre autant d'importance, et nous n'aurions jamais songé à aller la rechercher dans la pâte des biscuits et des nombreux gâteaux secs qui ont envahi le commerce de l'épicerie. Sans excuser l'inconscience avec laquelle le commerçant détenteur d'un lot important de cette poudre a offert d'intéresser à son industrie un expert des plus honorables, nous lui savons gré de nous avoir révélé indirectement les applications nombreuses de sa marchandise. Il a pu ainsi éviter pour les experts des recherches souvent longues et minutieuses ; il nous a fourni l'occasion d'apporter une contribution nouvelle à l'étude des falsifications des substances alimentaires.

Sur l'absorption du brome par les corps gras ; nouvelle méthode pour la détermination rationnelle de l'indice de brome,

PAR M. FERNAND TELLE,

Chimiste au Laboratoire municipal de Reims.

On sait quelle importance on attache, dans l'analyse des matières grasses, à la détermination des indices de brome et d'iode. C'est préférablement l'indice d'iode qu'on détermine, à cause de sa plus grande facilité d'exécution et des résultats plus constants qu'il fournit.

Il est évident que, pour que cette constance des résultats existe, il faut que l'indice représente la quantité *totale* d'halogène fixé par *simple addition* sur les acides gras non saturés. Si cette fixation par addition est incomplète, si, d'autre part, il y a substitution plus ou moins profonde, les résultats sont évidemment variables et arbitraires.

Si donc les déterminations des nombres d'iode ou de brome étaient parfaites, les indices trouvés seraient dans le rapport des poids atomiques :

$$\frac{\text{Br}}{\text{I}} = \frac{80}{127}$$

Or il est loin d'en être ainsi. L'indice d'iode est généralement très faible par rapport à l'indice de brome. On voit, pour les huiles ayant environ le même indice de brome (amandes douces 0,644 ; coton 0,645), des indices d'iode différant de 10 unités (amandes douces 98,25 ; coton 108,74) ou encore l'indice d'iode variant en sens inverse de l'indice de brome.

A quelles causes attribuer ces anomalies ?

1° Aux pertes de brome presque inévitables dans le procédé Levallois ;

2° A la formation de composés de substitution, qui serait plus facile avec le brome qu'avec l'iode ;

3° A la fixation incomplète et variable de l'iode d'addition, puisqu'en effet cette fixation n'a lieu qu'en présence du bichlorure de mercure et par un mécanisme encore peu connu.

Le brome, au contraire, se fixe sans le concours d'aucun adjuvant, et, rien qu'à ce point de vue, son emploi semble plus rationnel, à la condition qu'on pare aux deux causes d'erreur citées plus haut : perte de brome d'une façon quelconque et formation de composés substitués

En vue de ce résultat, des modifications du procédé primitif de Levallois ont été imaginées, notamment celle de MM. Schlagdenhauffen et Braun, pour parer aux pertes de brome, et celle de M. Halphen, pour tenir compte de la formation de composés substitués.

Nous sommes en droit de penser que, si l'on a cru obtenir des produits de substitution dans l'action du brome sur les corps gras, c'est que les dissolvants employés (alcool, sulfure de carbone, etc.), par eux-mêmes ou par leurs impuretés, ont consommé du brome où que le contact du métalloïde et des corps gras a été prolongé d'une façon exagérée. Nous montrerons plus loin qu'on peut obtenir la *fixation totale du brome d'addition sans formation simultanée de composés substitués*.

Décrivons, d'abord, la technique du procédé que nous employons ; nous donnerons ensuite les résultats que nous avons obtenus en l'appliquant soit aux acides gras purs, soit aux corps gras du commerce.

PROCÉDÉ POUR LA DÉTERMINATION DE L'INDICE DE BROME. — Ce procédé est une modification de la méthode que nous avons indiquée pour le dosage de l'acide salicylique par la mesure du brome absorbé ; il consiste essentiellement à employer, pour la réaction, le brome naissant dégagé d'une solution acide de bromure de potassium par une solution titrée d'hypochlorite de soude. Nous avons déjà attiré l'attention des analystes sur

les avantages précieux que présente l'emploi de cette solution dans les analyses bromométriques.

Les solutions nécessaires sont les mêmes que pour le dosage de l'acide salicylique :

1° Solution d'anhydride arsénieux, dont un litre est oxydé par 1/10 d'atome de brome, soit 8 gr. On la prépare en dissolvant 4 gr. 93 d'anhydride arsénieux pur et sec dans 10 cc. de lessive des savonniers; on transvase la solution dans une carafe jaugée d'un litre, et l'on complète ce volume après avoir sursaturé par 100 cc. d'acide chlorhydrique pur.

On peut remplacer cette solution par la liqueur chlorométrique de Gay-Lussac, dont 1.000 cc. correspondent à 7 gr. 14 de brome.

2° Solution d'hypochlorite de soude, préparée en diluant, jusqu'au volume d'un litre, 33 à 40 cc. d'hypochlorite de soude commercial à 30° chlorométriques. Un litre de cette solution peut déplacer, en solution acide, environ 8 gr. de brome; on en fixe le titre de la façon suivante :

Dans 20 cc. de la solution arsénicale indiquée plus haut, additionnés de 5 cc. de solution de KBr à 10 p. 100, on verse la solution d'hypochlorite contenue dans une burette graduée; le brome mis en liberté est immédiatement absorbé, et le terme de la réaction est annoncé par la persistance d'une faible teinte jaune, due à une trace de brome en excès.

Soit C le nombre de centimètres cubes employé; on en déduit que 1 cc. de la solution d'hypochlorite déplace $\frac{0 \text{ gr. } 160}{C}$ de brome; ou, si l'on a fait usage de la liqueur de Gay-Lussac, $\frac{0 \text{ gr. } 1428}{C}$.

DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE BROME FIXÉE PAR UN CORPS GRAS. — On pèse exactement 1 gr. 25 d'huile (pour les huiles siccatives, ce poids sera réduit de moitié, soit 0 gr. 625); il est commode d'effectuer cette pesée dans un minuscule vase cylindrique, à bec, de 25 mm. de hauteur sur 18 mm. de diamètre, qu'on peut faire soi-même avec un tube à essais.

On dissout cette quantité de corps gras dans du chloroforme pur ou mieux dans du tétrachlorure de carbone (1), et l'on amène le volume de la solution à 50 cc.

On prélève 10 cc. de cette solution (correspondant à 0 gr. 25 de corps gras ou 0 gr. 125 d'huile siccative); on les introduit dans un vase d'Erlenmeyer bouchant à l'émeri, d'une contenance

(1) Purifié par le procédé que le Codex prescrit pour le chloroforme.

de 300 cc. ; on y ajoute successivement 5 cc. de solution de brome de potassium à 10 p. 100, 1 cc. d'HCl pur, puis *lentement* et en *agitant constamment*, un volume connu de la solution d'hypochlorite de soude titrée. Pour ne pas avoir un trop grand excès de brome, ce volume sera supérieur de 5 ou 6 cc. à celui que consommera la matière grasse ; on emploiera donc pour :

Les huiles de foie de morue et d'amandes douces.	30 cc.
Les autres huiles en général	25 cc.
Les saindoux, les margarines	20 cc.
Les beurres, les suifs	15 cc.
Le beurre de coco	10 cc.

En opérant ainsi, aucune vapeur de brome ne colore l'atmosphère du vase d'Erlenmeyer ; la presque totalité du métalloïde se trouve dans le tétrachlorure de carbone, en contact, par conséquent, avec le corps gras. On place l'essai à l'abri de la lumière, et on l'abandonne, sans renouveler l'agitation, pendant vingt minutes environ, l'influence du temps ne se faisant pas sentir, même pour des variations d'une certaine amplitude, ainsi que nous le montrerons plus loin.

Au bout de ce temps, on procède au dosage du brome en excès ; pour cela, on introduit, dans le vase d'Erlenmeyer, 20 cc. de la liqueur arsénicale qui a servi à fixer le titre de la solution d'hypochlorite de soude ; on agite vivement, afin de diviser le tétrachlorure de carbone dans le liquide ; le brome en excès est absorbé par l'acide arsénieux, et il reste alors un excès de ce dernier.

Avec une burette graduée, on ajoute ensuite la solution d'hypochlorite de soude ; l'approche de la fin de la réaction s'annonce par une disparition moins rapide du brome déplacé ; enfin, l'opération est terminée lorsque la solution aqueuse prend une teinte jaunâtre qu'une vive agitation fait passer dans le tétrachlorure de carbone ; une seule goutte d'hypochlorite de soude en excès suffit pour amener ce résultat. On lit le nombre de centimètres cubes employé ; en déduisant du volume *total* d'hypochlorite de soude mis en œuvre celui qui est consommé par les 20 cc. de liqueur arsénicale, on a le volume correspondant au brome absorbé par 0 gr. 25 d'huile non siccative ou 0 gr. 125 d'huile siccative.

Par exemple, on a une solution d'hypochlorite de soude dont 18 cc. sont nécessaires pour oxyder 20 cc. de solution arsénicale ; 1 cc. de cette solution déplace donc :

$$\frac{0,160}{18} = 0,0088 \text{ de brome.}$$

Or, pour 0 gr. 25 d'huile d'olive, avec la dose initiale de 25 cc. d'hypochlorite de soude, reprise par 20 cc. de liqueur arsénicale, on a dû ajouter, pour finir, 7 cc. 7 d'hypochlorite de soude; l'huile en a donc consommé :

$$25 + 7,7 - 18 = 14 \text{ cc. } 7.$$

100 gr. de l'huile essayée fixent donc :

$$\frac{0,0088 \times 14,7 \times 100}{0,25} = 52 \text{ gr. } 21 \text{ de brome.}$$

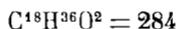
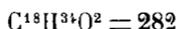
L'indice de brome de cette huile est donc 52,21. Il nous semble préférable de le rapporter à 100 gr., comme pour l'indice d'iode, plutôt qu'à 1 gr. ; les différences numériques sont ainsi plus sensibles à première vue.

C'est donc là un procédé très rapide et très exact pour la détermination de l'indice de brome. Il ne nécessite que deux liqueurs titrées, faciles à préparer, dont l'une, qui est inaltérable, peut être tout simplement la liqueur chlorométrique de Gay-Lussac, qui existe déjà dans tous les laboratoires.

Voyons maintenant les résultats obtenus à l'aide de ce procédé.

ABSORPTION DU BROME PAR LES ACIDES GRAS PURS. — Nous avons préparé de l'acide oléique tout à fait pur, exempt d'acides concrets et d'acide oxyoléique, et de l'acide stéarique purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Nous avons déterminé la quantité de brome absorbée par le millième du poids moléculaire.



0 gr. 282 d'acide oléique absorbe, en 15 minutes, 0 gr. 1596 de brome.

Cette quantité est encore la même, au bout de 30 minutes, au bout d'une heure, et elle est à peine modifiée au bout de deux heures de contact.

Donc une molécule d'acide oléique absorbe 159 gr. 60 de brome (théorie 2Br = 160). L'absorption est donc théorique et indépendante du temps, au moins dans une assez large mesure.

Pour l'acide stéarique nous obtenons :

En 30 minutes 0 gr. 284 d'acide stéarique absorbent 0 gr. 0004 de brome.

En 1 heure » » 0 gr. 0006 »

En 2 heures » » 0 gr. 0006 »

En 4 heures » » 0 gr. 0006 »

Etant donné que cette absorption, qui n'augmente plus avec le temps, peut provenir des erreurs de mesure inévitables, on est

en droit de conclure que l'acide stéarique n'absorbe pas de brome dans ces conditions et qu'il n'y a pas d'absorption par substitution.

Nous pourrions donc, à l'aide de ce procédé, déterminer rigoureusement l'indice de brome réel, c'est-à-dire la quantité de ce métalloïde fixée par simple addition.

Il était du plus grand intérêt de comparer ces résultats avec ceux que donnerait la méthode de Hübl appliquée aux mêmes acides gras. Voici les résultats obtenus après un temps de contact de 3 heures, avec les meilleures conditions d'exactitude :

0 gr. 282 d'acide oléique absorbent 0 gr. 248 d'iode, soit 248 gr. par molécule (théorie 254) ; 0 gr. 284 d'acide stéarique absorbent 0 gr. 007 d'iode, soit 7 gr. par molécule (théorie 0).

La fixation de l'iode d'addition n'est donc pas complète en trois heures, bien qu'il semble y avoir déjà absorption par substitution. A ce point de vue, la détermination de l'indice de brome, comme nous la pratiquons, semble préférable, d'autant plus qu'elle est infiniment plus rapide et plus commode.

Nous avons remarqué que les acides gras préparés sans précautions spéciales, à la façon ordinaire, et séchés à 105°, absorbent moins rapidement le brome ; ainsi l'absorption totale, qui se produit avec la matière grasse neutre en 15 minutes, demande jusqu'à une heure lorsqu'on opère sur les acides gras ; peut-être faut-il attribuer ce fait à un commencement d'oxydation des acides non saturés ou, suivant l'hypothèse déjà émise par M. Halphen, à la polymérisation de ces acides, que détruirait un contact plus prolongé avec le métalloïde. Aussi préférons-nous opérer plus simplement sur la matière grasse neutre.

Nous aurions désiré nous rendre compte de la façon dont les acides possédant plusieurs liaisons éthyléniques se comportent au point de vue de la fixation du brome ; mais, à défaut d'acide linoléique, qu'il nous a semblé illusoire de chercher à obtenir parfaitement pur, à cause de sa grande allérabilité, voici ce que nous avons obtenu pour l'indice de brome d'une huile de lin bien purifiée :

Après 15 minutes de contact . . .	95,83	} différence de 0 cc. 05 d'hypochlorite de soude.
Après 30 minutes » . . .	96,15	
Après 1 heure » . . .	99,97	
Après 2 heures » . . .	102,52	

Cet indice va ici en croissant avec la durée de contact ; néanmoins, comme il est sensiblement constant pendant la première demi heure, nous conservons le temps moyen de 20 minutes, que nous avons adopté.

Il en est de même, mais à un plus faible degré, pour les huiles

à acides hydroxylés : l'huile de ricin donne un indice de 52,24 après 20 minutes de contact ; après une heure, on obtient 53,51.

Nous donnons, pour terminer, un tableau des indices de brome (rapportés à 100 gr. de corps gras neutre) que nous ont fournis les principaux corps gras alimentaires, pharmaceutiques et industriels. A propos de cette dernière catégorie, nous ferons remarquer que notre procédé de détermination de l'indice de brome pourrait, en raison de son exactitude, être considéré comme un véritable procédé de dosage de l'acide oléique et remplacer avec avantage, pour les suifs par exemple, les procédés quelque peu empiriques actuellement en usage dans l'industrie. L'indice de brome étant très facilement déterminé sur la matière

grasse elle-même, il suffit de le multiplier par $\frac{282}{160} = 1,762$ pour avoir la richesse en acide oléique correspondante, et ce nombre, soustrait de 95, donne la proportion p. 100 d'acides concrets. Cela aurait encore, sur la détermination du *titre*, l'avantage de la rapidité. Ajoutons que nous avons obtenu des variations produites par la purification, à l'aide de l'alcool, des graisses à analyser, procédé que nous considérons d'ores et déjà comme étant de nature à modifier les constantes chimiques des corps gras.

Les résultats consignés dans le tableau suivant sont ceux que nous ont fournis, parmi les huiles du commerce, celles qui nous ont semblé réunir les garanties de pureté et d'authenticité désirables :

Tableau des indices de brome.

		<i>Corps gras alimentaires.</i>	
Huile d'amandes douces n° 1 (Grasse)			69,87
» » n° 2			74,37
» d'arachide de Gambie (1 ^{re} pression)			53,24
» de coton			64,52
» d'œillette n° 1.			76,28
» » n° 2.			78,69
» d'olives n° 1			51,20
» » n° 2			52,24
» » n° 3 (Grasse)			54,00
» de sésame n° 1			66,00
» » n° 2			65,70
			35,52
Saindoux	}	n° 1.	38,30
		n° 2.	40,30
		n° 3.	24,98
Bourres	}	des environs de Reims.	23,23
		de l'Aisne	25,32
		des Ardennes	28,96
Oléo-margarine			5,13
Beurre de coco (végétaline).			5,13

Corps gras pharmaceutiques.

Huile de ricin (extraite à froid)	52,24
Huile de foie de morue { blanche ambrée	83,44
{ brune	83,10
Beurre de cacao	23,69

Corps gras industriels.

Huile de lin n° 1	96,15
» » n° 2	95,07
» de colza.	64,32
» de pieds de monton	56,03
Suif n° 1. 25,41 { acide oléique	44,77 p. 100
{ acide stéarique.	50,23 p. 100
Suif n° 2. 23,86 { acide oléique	42,04 p. 100
{ acide stéarique.	52,96 p. 100

**Dosage du cuivre et de la matte libre
dans les scories,**

PAR M. VALLETY.

Ayant eu à doser le cuivre et la matte entraînés mécaniquement dans les scories, j'ai été amené à rechercher l'action de l'azotate d'argent sur les divers produits de la métallurgie du cuivre. C'est ainsi que j'ai constaté :

- 1° Que le cuivre déplace totalement l'argent de ses solutions ;
- 2° Que l'oxyde de cuivre donne, avec les solutions d'azotate d'argent, un précipité d'azotate basique, soluble dans l'acide azotique à 5 p. 100 ;
- 3° Que l'azotate d'argent donne une double décomposition complète avec la matte (Cu²S igné), en donnant de l'argent, du sulfure d'argent et de l'azotate de cuivre ;
- 4° Que l'azotate d'argent ne donne aucune réaction sensible avec le silicate de cuivre.

Ces résultats m'ont conduit à la méthode suivante : on prend 5 gr. de scories (0,75 p. 100 de Cu entraîné), qu'on traite par 100 cc. d'une solution d'azotate d'argent à 50 gr. par litre, puis on ajoute 5 cc. d'acide azotique ; on laisse digérer pendant 24 heures ; au bout de ce temps, on filtre ; on lave à l'eau azotique à 3 p. 100, et l'on dose le cuivre dans la liqueur filtrée par les méthodes usuelles.

Cette méthode m'a fourni des résultats toujours comparables.

**Sur le dosage du maltose ou du glucose en présence
de l'empois d'amidon,**

PAR M. J. WOLFF.

Au cours d'une étude sur la saccharification de divers empois, et, en particulier, de l'empois de fécule, par les extraits diastasi-

ques de l'orge et du blé non germés, nous avons été conduit à faire des dosages de maltose en présence d'un grand excès d'amidon encore à l'état d'empois, et nous avons rencontré, de ce fait, de sérieuses difficultés.

Nous croyons utile de rappeler, à ce propos, que les macérations d'orge et de blé ne renferment pas, comme les extraits diastatiques de malt, de diastase liquéfiant. Les difficultés que nous avons rencontrées pour l'orge et le froment n'existent donc pas lorsqu'on étudie l'action diastatique des macérations de malt sur les mêmes empois.

Le dosage du maltose ou de toute autre substance réductrice, par la liqueur cupro-potassique n'est pas possible en présence d'empois, parce que l'oxydule de cuivre qui se forme reste en suspension dans le liquide visqueux et masque la fin de la réaction. Nous avons pu remédier à l'inconvénient résultant de ce fait en modifiant légèrement le mode opératoire usuel.

Il s'agissait, dans le cas particulier qui a fait l'objet de notre étude, de suivre la marche de la saccharification pendant des temps relativement courts (20 à 30 minutes).

Expérience A. — 50 cc. d'un empois de fécule à 4,5 p. 100 étaient soumis à l'action de 1 ou 2 cc. d'une macération d'orge à 10 p. 100 (10 parties d'orge moulue pour 100 cc. d'eau), à la température constante de 45°, pendant 30 minutes ; au bout de ce temps, on plongeait le ballon renfermant l'empois dans l'eau bouillante, et on l'y maintenait pendant 5 minutes, de façon à détruire la diastase ; ramenant ensuite au volume de 100 cc., on dosait le maltose par la liqueur de Fehling ; mais, ici, l'empois n'étant pas liquéfié, on se heurtait à la difficulté signalée plus haut ; pour la tourner, on prépare : 1° un ballon, qu'on soumet au même traitement qu'en A, et l'on a soin, après l'avoir retiré de l'eau bouillante, de le refroidir vers 70° ; 2° un ballon servant de témoin et de correcteur, contenant 50 cc. d'un empois à 4,5 p. 100. On plonge les deux ballons dans un bain réglé à 72°, et, lorsque les 2 empois ont atteint cette température, on ajoute simultanément dans chacun d'eux 0cc. 5 d'une macération de malt à 10 p. 100 ; on agite, et, au bout de 7 à 8 minutes, on constate que l'empois des deux ballons est liquéfié ; on arrête immédiatement l'opération, en plongeant de nouveau les 2 empois dans l'eau bouillante pendant quelques minutes ; après refroidissement, on dose le maltose dans les deux ballons par la liqueur cupro-potassique, et le dépôt d'oxydule de cuivre se fait alors sans difficulté ; on défalque le chiffre fourni par le ballon témoin du maltose total fourni par l'autre ballon, et l'on a ainsi le résultat désiré.

Comme la quantité de maltose du ballon témoin est minime, il ne faut pas, pour exécuter les dosages, dépasser 1 cc. de liqueur de Fehling (du type usuel) à 5 p. 1000. Quant au dosage du maltose dans le ballon principal qui a été soumis à l'action de l'extrait d'orge, il doit s'effectuer en étendant le liquide à 100 cc., et l'on a soin d'opérer sur 10 cc. de liqueur bleue.

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode :

30 cc. d'empois de féculé à 4,5 p. 100	Maltose en gr.	50 cc. d'empois de riz à 4,5 p. 100	Maltose en gr.
Ballon A ayant reçu 1 cc. de macération d'orge ...	0,785	Ballon D ayant reçu 1 cc. de macération d'orge...	0,923
Témoin B.....	0,046	Témoin C.....	0,062
Résultat.....	0,739	Résultat.....	0,861
Ballon A' ayant reçu 2 cc. de macération d'orge...	1,050	Ballon D' ayant reçu 2 cc. de macération d'orge...	1,183
Témoin B.....	0,046	Témoin C.....	0,062
Résultat.....	1,004	Résultat.....	1,121

On voit qu'il y a des différences notables pour les empois de féculé et de riz, lorsqu'on fait agir l'extrait d'orge.

Avec 1 cc. d'extrait de malt, agissant pendant le même temps et à la même température sur les empois de féculé et de riz, on trouve le même résultat pour les deux, c'est-à-dire 0 gr. 750 de maltose.

Travail du Laboratoire de brasserie de l'Institut Pasteur.

Recherches sur l'action exercée par différents agents physiques et chimiques sur le gluten des farines de blé; conditions du dosage de cet élément.

PAR M. E. FLEURENT,
Professeur au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

(Suite) (1).

II. — ACTION DES EAUX CHARGÉES DE DIFFÉRENTS SELS CALCAIRES SUR LE DOSAGE DU GLUTEN.

Dans les recherches auxquelles j'ai fait précédemment allusion (2), j'ai montré quel rôle jouent les sels de chaux sur les propriétés agglutinatives de la gliadine et la nécessité de la présence des sels calcaires dans l'eau employée au malaxage du

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 129.

(2) *Annales de la science agronomique française et étrangère*, 1898.

pâton de farine ; j'ai indiqué, dès cette époque, le chiffre de 100 milligr. de chaux par litre comme éminemment favorable, sans cependant spécifier sous quelle forme cette chaux devait le plus nécessairement se rencontrer. Diverses observations m'ont montré que l'acide auquel la chaux est combinée n'est pas indifférent ; dès lors, pour fixer les idées à ce sujet, j'ai entrepris l'étude méthodique dont les expériences qui vont suivre montreront l'importance au point de vue analytique.

J'ai étudié successivement l'action de l'eau chargée : 1^o de sulfate de chaux ; 2^o de chlorure de calcium ; 3^o de bicarbonate de chaux ; 4^o d'un mélange de chlorure de calcium et de bicarbonate de chaux, de sulfate et de bicarbonate de chaux ; ces sels ont été employés en proportions variables, et comparativement avec l'eau distillée et l'eau ordinaire du robinet de mon laboratoire.

Action de l'eau distillée. — Les dosages suivants rendent compte de l'action de l'eau distillée, comparativement avec l'action de l'eau ordinaire, sur la quantité de gluten qu'on peut extraire des divers échantillons de farine :

	Gluten sec p. 100	
	Eau ordinaire	Eau distillée
1.	7,62	7,56
2.	7,86	7,48
3.	7,95	7,84
4.	8,07	7,79
5.	7,68	7,41
6.	7,85	7,60

Ce tableau montre que le malaxage à l'eau distillée donne toujours des résultats inférieurs à ceux obtenus au moyen de l'eau ordinaire et que, par conséquent, l'eau distillée ne doit jamais être employée au dosage du gluten, ainsi que, d'ailleurs, je l'avais déjà indiqué.

Action du sulfate de chaux. — Le tableau suivant rend compte de l'action de l'eau, chargée de différentes proportions de chaux à l'état de sulfate, comparativement à l'eau ordinaire.

Eau dist. contenant	0 gr. 010 de CaO par litre à l'état de sulfate.	Gluten	
		Eau ordinaire.	Gluten p. 100
—	0 gr. 020	8,59	8,54
—	0 gr. 030	—	8,30
—	0 gr. 040	—	8,34
—	0 gr. 050	—	8,32
—	0 gr. 070	—	8,36
—	0 gr. 080	—	8,22
—	0 gr. 090	—	8,33
—	0 gr. 100	—	8,29
—	0 gr. 110	—	8,15
—	0 gr. 120	—	8,26
—	—	—	8,10

Ce tableau montre : 1° que, dès que l'eau distillée contient 20 milligr. de chaux à l'état de sulfate, une partie du gluten est entraînée dans l'eau de lavage ; 2° que cette quantité s'élève progressivement avec la concentration de la solution, pour rester sensiblement fixe dès qu'on atteint la teneur de 100 milligr. de chaux par litre. Dans les échantillons soumis aux analyses précédentes, échantillons qui représentent les types moyens du commerce français, cette proportion de gluten entraîné oscille entre 0,34 et 0,45, soit 0,40 p. 100 en moyenne.

Action du chlorure de calcium. — Pour l'étude de l'action du chlorure de calcium, on a organisé deux séries d'essais :

		Gluten		
		—		
Eau ordinaire.	7,95	p. 100	
Gluten				
—				
Eau dist. contenant 0 gr. 100 de CaO par litre à l'état de chlorure.		7,48	p. 100	
—	0 gr. 200	—	—	7,36
—	0 gr. 400	—	—	7,55
—	0 gr. 500	—	—	7,57
—	1 gr. 000	—	—	7,80

		Gluten		
		—		
Eau ordinaire.	8,59	p. 100	
Gluten				
—				
Eau dist. contenant 0 gr. 010 de CaO par litre à l'état de chlorure.		8,49	p. 100	
—	0 gr. 020	—	—	8,39
—	0 gr. 030	—	—	8,47
—	0 gr. 040	—	—	8,30
—	0 gr. 050	—	—	8,21

Des tableaux précédents on peut conclure : 1° que, dès que l'eau distillée contient 20 milligr. de chaux à l'état de chlorure, une partie du gluten est entraînée pendant le malaxage, en même temps que l'amidon ; 2° que cette quantité augmente d'abord avec la concentration, jusqu'à ce que l'eau contienne environ 400 milligr. de chaux à l'état de chlorure, et qu'elle diminue ensuite progressivement, au fur et à mesure que la proportion de chaux dissoute se rapproche de 1 gr.

Dans les échantillons soumis au contrôle précédent, la quantité maxima de gluten entraîné oscille autour de 0,5 p. 100 en moyenne.

Action du bicarbonate de chaux seul et en mélange. — Ainsi que je l'ai dit précédemment, la pratique m'avait montré que l'eau qui coule au robinet de mon laboratoire jouit de qualités absolument parfaites pour le dosage du gluten. Les expériences que j'ai exposées en I viennent, d'ailleurs, appuyer péremptoirement

cette manière de voir. Plus des 8/10 de la chaux contenue dans cette eau y existant à l'état de bicarbonate, il était permis de penser que c'est à la présence de ce sel que cette eau doit ses qualités particulières. Pour m'en assurer, j'ai dosé le gluten d'un même échantillon de farine avec : 1^o de l'eau distillée additionnée de 100 milligr. de chaux à l'état de bicarbonate ; 2^o avec la même eau dans laquelle 25 milligr. de chaux à l'état de bicarbonate ont été remplacés successivement par 25 milligr. de chaux à l'état de sulfate et à l'état de chlorure :

	Gluten	
	—	
Eau ordinaire.	7,80	p. 100
Eau distillée		
contenant 0 gr. 100 de CaO par litre à l'état de bicarbonate.	7,77	—
— } 0 gr. 075 de CaO — — — bicarbonate. {	7,73	—
— } 0 gr. 025 de CaO — — — sulfate . . . {		
— } 0 gr. 075 de CaO — — — bicarbonate. {	7,66	—
— } 0 gr. 025 de CaO — — — chlorure. . . {		

Ce tableau montre nettement l'influence du bicarbonate de chaux et de l'action améliorante qu'il joue en présence de doses de sulfate de chaux et de chlorure de calcium dont j'ai précédemment montré les effets nuisibles sur le dosage du gluten.

Action du chlorure de sodium. — Quelques auteurs ont affirmé que l'action du chlorure de sodium est inverse de celle que je viens de faire constater pour le sulfate de chaux et pour le chlorure de calcium, c'est-à-dire que le lavage d'un pâton de farine au moyen de l'eau chargée de sel marin laisse toujours entre les mains plus de gluten que le lavage à l'eau ordinaire.

Les expériences suivantes rendent compte de l'action de ce sel :

	Gluten	
	—	
Eau ordinaire.	8,59	p. 100
Eau distillée contenant 0 gr. 010 de NaCl par litre	8,31	—
— 0 gr. 100 — — —	8,21	—
— 0 gr. 500 — — —	8,19	—
— 10 gr. 000 — — —	7,88	—

Ces résultats montrent que le sel marin se comporte, en général, comme le chlorure de calcium, et que l'eau chargée de ce sel tend toujours à diminuer la proportion de gluten extrait.

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse des minerais de fer et des scorles. — M. R. NAMIAS (*Moniteur scientifique* d'avril 1905, p. 279). — On désagrège 2 gr. de matière par fusion avec un mélange de carbonates de potasse et de soude; on sépare la silice suivant la méthode usuelle; on amène la solution à un volume déterminé, et on la divise en deux portions égales; dans une de ces deux portions, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium afin de précipiter Fe, Al et Mn; on amène à un volume connu; on filtre; on prend la moitié du volume (correspondant à 0 gr. 5 de matière), sur laquelle on dose Ca et Mg à la manière usuelle.

Dans l'autre moitié du liquide, on ajoute de l'oxyde de zinc en excès, et l'on fait bouillir. Dans ces conditions, on précipite Fe et Al, tandis que Mn reste entièrement en dissolution; on filtre; le précipité est dissous dans HCl, et l'on précipite par l'ammoniaque. Bien que, dans ces conditions, le zinc reste en solution, on peut redissoudre le précipité et le précipiter à nouveau par l'ammoniaque; on calcine le précipité; on le pèse; on le redissout ensuite dans HCl chaud, et l'on dose Fe par iodométrie (1).

Dans une partie aliquote du liquide provenant de la séparation de Fe et Al, on dose Mn par volumétrie au moyen du permanganate de potasse.

Essai des vaselines pharmaceutiques. — M. P. ADAM (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1905). — La vaseline est obtenue en chauffant à l'air ce qui reste du pétrole d'Amérique, après qu'on a distillé toutes les parties bouillant au-dessous de 360°; on filtre le résidu à l'étuve, un grand nombre de fois, sur de l'argile sèche, et l'on ajoute ensuite 2 à 5 p. 100 de paraffine, selon la saison et selon la contrée où elle doit être employée.

A côté des vaselines ainsi préparées, qui sont les véritables vaselines, on prépare des vaselines artificielles, composées de vaseline, d'huile de vaseline et de paraffine, et aussi des imitations plus ou moins grossières, qui renferment des matières résineuses, grasses ou bitumineuses, qui sont toujours acides. Ces dernières vaselines doivent être rejetées de l'usage pharmaceutique; d'ailleurs, il est assez facile de les reconnaître; il est plus difficile de distinguer les bonnes vaselines artificielles des vaselines naturelles, et cela à cause de la paraffine que contiennent généralement ces dernières.

Pour essayer une vaseline, on en agite une portion au bain-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 178.

marie avec partie égale de teinture de tournesol neutre ; l'émulsion obtenue ne doit pas rougir.

Chauffée dans une capsule, la bonne vaseline doit se volatiliser entièrement et sans dégager de vapeurs âcres.

Si l'on chauffe 5 gr. de vaseline avec 20 gr. d'eau contenant 3 gr. de potasse caustique, le liquide filtré et acidifié doit rester limpide, même après refroidissement.

Chauffée au bain-marie avec SO^4H^2 ($D=1,50$), elle ne doit pas se colorer.

Si l'on agite dans un verre 15 gr. de vaseline avec 10 cc. d' AzO^3H ($D=1,45$), l'élévation de température qui se produit ne doit pas dépasser 2° ; avec des vaselines artificielles contenant de la cérésine, des matières grasses ou bitumineuses, l'élévation peut être de 30° .

Ces caractères permettent de distinguer les bonnes vaselines de celles qui doivent être rejetées. Il est plus difficile de distinguer les vaselines naturelles de celles qui sont des mélanges de vaseline, de paraffine et d'huile de vaseline. On peut cependant les distinguer par un essai de la viscosité ; à défaut de viscosimètre, on opère l'essai avec un compte-gouttes ordinaire ; on prend un tube à essais assez large et assez haut pour pouvoir contenir le compte-gouttes et un thermomètre ; on place dans le fond de ce tube une spirale de cuivre de dimension telle qu'elle puisse soutenir la pipette, sans que son orifice touche le fond du tube ; on emplît l'appareil de vaseline type ; on y plonge un thermomètre ; on l'introduit dans un bain-marie muni lui-même d'un thermomètre ; on maintient la température du bain-marie à 60° . Lorsque les thermomètres marquent cette température depuis 20 minutes, on introduit le compte-gouttes chauffé et séché, et l'on observe le temps que met la vaseline à le remplir jusqu'au trait supérieur.

On répète l'expérience avec le même compte-gouttes sur la vaseline à essayer.

Le rapport entre les nombres de secondes dans les deux cas est supérieur à 1,30, si la vaseline est factice.

Observations sur les cafés ; leur essai. — M. BALLAND (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 décembre 1904). — M. Balland dose l'eau, les matières azotées, la matière grasse, la cellulose, les cendres et la caféine.

Pour le dosage de la caféine, il prend 2 gr. de café (vert ou torréfié), préalablement moulu, qu'il mêle, dans une capsule de porcelaine, avec 2 gr. de magnésie calcinée ; il ajoute ensuite 150 cc. d'eau distillée, et il chauffe jusqu'à ce que le liquide soit réduit de moitié ; il retire du feu et il filtre ; il reprend plusieurs fois le café, d'abord par 100 cc., puis par 75 cc. d'eau, et il filtre chaque fois sur le même filtre ; à la dernière opération, il jette

le café sur le filtre, et il le lave plusieurs fois avec 50 cc. d'eau distillée bouillante.

Il évapore ensuite à feu nu les liquides provenant des diverses filtrations, en ayant soin d'agiter pour éviter la carbonisation sur les bords de la capsule ; lorsque le volume du liquide est réduit à 50 cc., il ajoute environ 2 gr. de rognures de papier à filtrer, et il achève la dessiccation à l'étuve ; après dessiccation complète, le contenu de la capsule est introduit dans un tube effilé ayant un diamètre intérieur de 1 centim. 1/2 et une longueur de 22 centim., au fond duquel il a préalablement enfoncé de l'ouate sur une épaisseur de 3 centimètres ; il remplit le tube d'éther, après avoir eu soin de laver la capsule avec ce dissolvant ; il bouche et, après plusieurs heures de contact, il laisse couler le liquide éthéré dans un cristalliseur ; il répète sept à huit fois l'opération, ce qui exige environ 80 à 90 gr. d'éther ; après évaporation de l'éther, il porte le cristalliseur à l'étuve ; il le pèse, après dessiccation complète ; il remplit le cristalliseur d'eau distillée avec une pipette, afin de ne pas dissoudre la matière grasse qu'a dissoute l'éther en même temps que la caféine et qui adhère aux parois ; il décante ; il sèche à l'étuve et il pèse de nouveau ; la différence donne la caféine contenue dans 2 gr. de café.

La caféine ainsi obtenue n'est pas absolument pure, mais il faut remarquer qu'il reste toujours des traces de caféine qui n'ont pas été entraînées par les lavages à l'éther et par ceux à l'eau ; on peut donc admettre qu'il y a compensation.

Voici les chiffres extrêmes qu'a trouvés M. Balland :

	Minimum	Maximum
Eau	7,20 pour 100	13,50 pour 100
Matières azotées	6 15 »	15,58 »
» grasses	3,98 »	11,60 »
Cellulose.	8,64 »	16,45 »
Cendres	2,10 »	5,10 »
Caféine	0,70 »	2,05 »
Poids moyen de 100 grains.	8,40 »	27,90 »

La plus forte proportion de matières azotées a été trouvée dans un café de la Martinique et la plus faible dans un café sauvage de Mayotte. Dans les cafés du commerce, elle est ordinairement de 10 p. 100.

Le maximum de matières grasses a été rencontré dans un café de Madagascar, et le minimum dans le même café de Mayotte, pauvre en matière azotée.

Les cendres contiennent des traces de manganèse et une petite quantité d'acide phosphorique.

Le sucre total atteint au maximum 6 p. 100 dans les matières extractives.

L'acidité varie de 0,106 à 0,165.

La caféine oscille entre 0,70 et 2,05 p. 100. Le café de l'île Comore n'en contient pas, ainsi que l'a constaté M. Bertrand.

Le Libéria, qui passe pour ne pas contenir de caféine, en renferme une moyenne de 1,55 p. 100.

Il n'existe aucune relation entre la valeur commerciale des cafés et leur teneur en caféine.

La quantité d'eau contenue dans les cafés torréfiés est très variable ; elle est presque nulle immédiatement après la torréfaction, mais elle s'étend progressivement jusqu'à 4,30 p. 100.

Les matières azotées et la caféine se retrouvent à peu près en même proportion dans les cafés torréfiés que dans les cafés verts au même taux d'hydratation. Il en est de même pour la cellulose et les cendres.

Les matières extractives sont partiellement détruites par la torréfaction ; le sucre a même entièrement disparu.

Les matières grasses sont, au contraire, en plus forte proportion. Il y a donc, dans les cafés verts, des principes gras insolubles dans l'éther, qui seraient décomposés pendant la torréfaction et transformés en principes solubles. Il y a, d'ailleurs, plus d'essences volatiles dans les matières grasses des cafés torréfiés que dans celles des cafés verts.

L'acidité organique est également plus élevée dans les cafés torréfiés.

Le rendement des cafés verts en cafés torréfiés est variable ; il est lié à la quantité d'eau contenue dans le café.

Le poids des grains diminue pendant la torréfaction, et la différence de poids observée permet d'estimer exactement le rendement. En même temps que le poids des grains diminue, leur volume augmente.

Les pellicules qui se détachent du café au cours de la torréfaction peuvent être évaluées à 4 gr. par kilog. Ces pellicules contiennent presque autant de caféine et de matières grasses que le café ; elles sont plus riches en cellulose.

L'infusion obtenue dans les conditions ordinaires avec la poudre de café contient environ la moitié de la caféine et des matières minérales et le tiers des matières grasses.

Il semble avéré que les cafés se bonifient en vieillissant.

Les tablettes de café en usage dans l'armée française sont obtenues par simple compression de la poudre de café torréfié, sans addition d'aucune matière étrangère. L'acidité va en augmentant dans ces tablettes au fur et à mesure de leur vieillissement. Cette augmentation de l'acidité est due à des acides gras dont la saveur est désagréable et qui se forment aux dépens de l'huile de café.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Progrès de la chimie analytique aux Etats-Unis depuis 1900. — M. W. F. HILLEBRAND (*Comptes rendus du Ve Congrès international de chimie*). — L'auteur, aidé par de nombreux collaborateurs, présente, en une série de courtes notices, les progrès de l'analyse chimique aux Etats-Unis.

1^o *Méthodes de titrage des solutions acides.* — M. Meade prépare des solutions titrées de SO^+H^2 en précipitant le cuivre d'une solution d'une quantité connue de sulfate de cuivre pur et en diluant à la concentration requise. HCl et AzO^3H se préparent à l'aide de SO^+H^2 et de chlorure ou nitrate de baryum.

M. Hopkins (*Journal of am. chem. Society*, 23, 727) emploie la méthode gravimétrique au chlorure d'argent pour Cl , au sulfate d'ammoniaque pour SO^+H^2 , etc.

M. Shiver trouve la méthode au sulfate d'ammoniaque aussi sûre, plus simple et plus rapide que celle au chlorure de baryum.

2^o *Dosage de l'eau oxygénée.* — M. Hosch propose une méthode gravimétrique indirecte pour le dosage de H^2O^2 ; il se sert d'un appareil Schroetter, tel qu'il est employé pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates. Le tube à acide contient une solution de permanganate de potassium. La moitié de l'oxygène de l'eau oxygénée se dégage et est estimée par perte de poids. On peut employer une solution faible de soude et une solution saturée de chlorure de chaux.

3^o *Métaux alcalins.* — Browning (*Am. J. Science*, 12, 301) dose le cæsium et le rubidium sous forme de sulfates acides et le potassium et le sodium sous forme de pyrosulfates. Le lithium ne forme ni un sulfate acide, ni un pyrosulfate, lorsque ses sels à acides volatils sont évaporés avec SO^+H^2 .

Dosage du cuivre. — Pour M. van Name, la pesée directe du sulfocyanure de cuivre est un procédé satisfaisant. La précipitation est complète, même avec un excès d'acide ou de sels ammoniacaux, pourvu qu'il y ait un excès considérable de sulfocyanure d'ammonium.

Avec un constant et léger excès de sulfocyanure d'ammonium en présence du bisulfite d'ammonium de SO^+H^2 , d' HCl ou d'acide tartrique, le cuivre se sépare facilement de l'arsenic et de l'antimoine. Pour le bismuth et l'étain (celui-ci doit être au maximum d'oxydation), le précipitant doit être en assez notable excès.

M. Parr (1) précipite le cuivre sous forme de sulfocyanure

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 306.

cuivreux, filtre sur l'asbeste, reprend par la soude caustique et titre au permanganate de potasse.

Lorsque de nombreux essais doivent être exécutés quotidiennement, M. Guess, filtre le sulfocyanure cuivreux sur un filtre en papier et titre le sulfocyanure alcalin au permanganate titré à l'aide de cuivre pur et de la même manière.

M. Peters (1) dose volumétriquement le cuivre sous forme d'oxalate, avec séparation du cadmium, de l'arsenic, de l'étain et du zinc. L'oxalate de cuivre est ensuite titré au permanganate de potasse.

M. Perkins (*Journal of amer. chem. Society*, 24, 478) modifie la méthode de Low en employant l'aluminium au lieu du zinc comme précipitant du cuivre, filtrant et pesant sur un creuset de Goch.

M. Low décrit de nouveau sa méthode à l'iodure (*Journal of amer. chem. Society*, 24, 1082) en éliminant les légères sources d'erreurs qu'elle contenait.

M. J. D. A. Smith (2) (*Trans. of Am. Ins. Min. Eng.*, 30, 851) fait un type séparé pour chaque série d'essais colorimétriques.

M. Thorn Smith (*Eng. and min. Journal*, 74, 521) décrit le dosage colorimétrique du cuivre dans les scories, tel qu'il est pratiqué à Ducktown (Tennessee).

M. Heath (*Journal of amer. chem. Society*, 24, 699) décrit l'essai par voie sèche, tel qu'il est pratiqué au Lac Supérieur pour le cuivre natif et les minerais oxydés, carbonatés, silicatés, purs de soufre. Cet essai n'a aucun point de contact avec l'essai empirique de Cornouailles en usage à Swansea, mais c'est une méthode industrielle suffisamment exacte pour la pratique courante.

Dosage de l'argent et de l'or. — M. Andrews (*Amer. chem. Journal*, 24, 256) a modifié la méthode de Pisani, en dosant l'argent par une solution d'iodure d'amidon en présence du carbonate de chaux. La méthode s'applique aux chlorures, cyanures, etc.

M. Heath (*Trans. of Am. Inst. Min. Eng.*, 31, 484), dans le dosage de l'or et de l'argent dans le cuivre métallique, saupoudre de plomb pulvérisé le chlorure d'argent, pendant qu'il est encore humide sur le filtre.

M. Swift (*Eng. and min. Journal*, 74, 650), dans une méthode d'essai des lingots de cuivre, préconise l'amalgamation du cuivre par le nitrate de mercure avant sa dissolution dans AzO^3H dilué. Tout le soufre présent sous forme de sulfure est converti, pendant la dissolution du cuivre, en sulfure de mercure, qui, en présence du nitrate de mercure, donne un sel double insoluble qui s'empare de tout l'or ; on filtre, et l'on précipite l'argent dans le filtratum.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 110.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 109.

M. Godshall (*Trans. of Am. Inst. Min. Eng.*, 30, 529) discute l'essai par voie sèche et l'essai par voie double des cuivres ; il propose l'introduction, dans la solution des sulfates, d'une quantité d'hydrogène sulfuré suffisante pour précipiter tout l'argent et un peu de cuivre. Ce précipité entraîne tout l'or présent et se filtre facilement. M. Whitehead dit que cette méthode donne de bons résultats si la solution est froide et exempte d' AzO^{II} .

MM. Fulton et Crawford (*School of mines Quarterly*, 22, 153) trouvent que la scorification des précipités de zinc donne de faibles résultats, et la méthode au creuset des chiffres trop forts pour l'or, mais non pour l'argent. De bons résultats sont obtenus en traitant 1,1 *assay-ton* avec 20 cc. SO^{II} concentré (exempt d' AzO^{II}) et 60 cc. d'eau. Faire bouillir une heure ; refroidir et diluer à 100 cc. ; ajouter 75 cc. de solution de chlorure de sodium et 20 cc. d'une solution d'acétate de plomb, et finalement scorifier avec 30 à 40 gr. de plomb pauvre.

Dans une recherche patiente, M. Wagoner (*Trans. of Amer. Inst. Min. Eng.*, 31, 798) dose l'or et l'argent dans l'eau de mer et dans les roches éloignées des veines ou des terrains minéralisés.

La méthode comprend l'emploi unique du plomb pur comme flux, les procédés du chalumeau, l'extraction par le cyanure et la mesure des boutons au microscope.

Le plomb spécialement préparé ne contenait que 0,0000047 p. 100 d'argent. Tous les réactifs ordinaires qui furent essayés contenaient, sauf l'acide borique, beaucoup plus d'argent que cela.

L'auteur dit pouvoir doser l'or et l'argent contenus dans 1 cc. d'eau de mer (*sic*), laquelle contiendrait suivant lui 1.900 milligr. d'argent et 16 milligr. d'or à la tonne métrique.

Dosage de la chaux, de la baryte et de la strontiane. — M. Hesse enlève l'oxalate de chaux du filtre, ajoute un mélange de 1 p. de nitrate d'ammonium et 2 p. de sulfate d'ammonium et, par calcination, convertit la chaux en sulfate par un seul traitement.

MM. Richards, Caffery et Bisbee (*Proc. Ann. Acad.*, 36, 377) ont constaté que l'oxalate de chaux est suffisamment soluble dans l'eau chaude, pour que des lavages répétés inutilement faussent les résultats de l'analyse.

M. Fraps (*Amer. chem. Journal*, 27, 288) a étudié la solubilité du sulfate de baryum dans les solutions de chlorure de fer (maximum), d'aluminium et de magnésium.

Dosage du glucinium. — M. E. T. Allen (*Journal of amer. chem. Society*, 25, 421) a fait des expériences sur la séparation quantitative du glucinium, du titane, du zirconium et du thorium par la phénylhydrazine et l'aniline. Les résultats sont bons en présence des chlorures ou des nitrates.

Dosage du zinc. — M. Babbitt (*Journal of amer. chem. Society*,

24, 1211) sépare le zinc du fer de la façon suivante : les métaux à leur maximum d'oxydation, dans une quantité minimum d'HCl ($D = 1,1$), sont agités avec de l'éther dans un entonnoir à séparation. La couche inférieure contient tout le zinc, le cuivre, etc., avec une petite quantité de fer ; après décantation, la solution est analysée par les procédés connus.

M. Meade (*Journal of amer. chem. Society*, **22**, 353) sépare le zinc sous forme d'arséniate ammoniaco-zincique, en solution faiblement acide, après séparation en solution alcaline des arséniate doubles de chaux et de magnésie. Le manganèse doit être séparé par le chlorate de potassium.

Miller et Hall (1) (*School of Mines Quarterly*) étudient l'action de certains sels dans la méthode au ferrocyanure double de zinc et d'ammonium.

Dosage du cadmium. — MM. Miller et Page (*School of Mines Quarterly*, **2^o**, 391) ont étudié plusieurs méthodes de dosage du cadmium.

La méthode électrolytique est la plus satisfaisante, si l'on évite un grand excès de cyanure de potassium et en l'absence de certains sels. La moins sûre serait la méthode au carbonate. Ils rejettent la méthode d'Austin.

Le cadmium peut être déterminé avec une grande exactitude en le précipitant à froid, dans une solution neutre, par un grand excès de phosphate acide d'ammonium et laissant reposer une nuit.

Dosage du mercure. — M. Pretzfeld (*Journal of amer. chem. Society*, **25**, 198), après une étude des différentes méthodes gravimétriques pour la séparation du mercure, de l'arsenic, du cuivre et de l'antimoine, dit, que seules les méthodes de Vanino et Treubert, de Rose, l'électrolyse (cyanure ou sulfure double) et la méthode à l'arséniate donnent de bons résultats. Cette dernière consiste à précipiter, une solution de nitrate mercurique par l'arséniate de soude et dessécher le précipité à 95-100 degrés.

Dosage du bore. — M. Ford (*Amer. J. Sci.*, **14**, 440) a remarqué que l'*axinite* exige plusieurs fusions avec un carbonate alcalin pour céder tout son bore, ce qui explique les différences souvent observées dans les analyses de borosilicates complexes.

Dosage de l'aluminium. — MM. Allen et Gottschalk (*Amer. chem. Journal*, **24**, 292) précipitent l'alumine sous forme de carbonate basique et le convertissent ensuite en alumine hydratée, par ébullition avec du chlorure ou du nitrate d'ammonium. L'hydrate obtenu est dense et facile à laver.

M. Allen (*Journal of amer. chem. Society*, **25**, 421) confirme la réaction de MM. Hess et Campbell sur la séparation de l'alumine du fer, par la phénylhydrazine, après réduction du fer par un

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 26.

sulfite et indique les conditions nécessaires. Pour un dosage parfait, une double séparation est nécessaire. C'est une méthode excellente pour déceler des traces d'alumine en présence de grandes quantités de fer.

Dosage du carbone. — M. Stillwell (*Journal of am. chem. Society*, 21, 759) dose le graphite dans les minerais par oxydation par l'acide chromique dans des conditions déterminées.

Dosage du titane et du zirconium. — M. Allen (*Journal of amer. chem. Society*, 25, 421) sépare le titane et le zirconium du fer, seuls ou mélangés, même en présence de l'alumine à l'aide de la phénylhydrazine. Deux précipitations dans les conditions indiquées donnent une séparation complète.

Dosage du plomb. — M. Liebschutz (*Eng. and mining Journal*, 72, 168) donne un procédé pour la détermination de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du bismuth dans le plomb pur.

M. Bull (*School of mines Quarterly*, 23, 348) a fait l'examen critique de huit méthodes de dosage du plomb dans les minerais, y compris l'essai par voie sèche, et il conclut que seules les quatre méthodes volumétriques au bichromate, de König, d'Alexander et au ferrocyanure méritent attention.

Par l'emploi du cyanure de potassium, dans l'essai par voie sèche, après la fusion de la charge, M. Prost (*Eng and mining Journal*, 73, 730) obtient des résultats plus élevés avec des galènes à 40-60 p. 100 de plomb que sans ce réactif. Les résultats correspondent exactement, dans ce cas, avec ceux obtenus par la méthode au molybdate.

Dosage du vanadium. — MM. Gooch et Gilbert (1) (*Am J. Scien.*, 14, 205) discutent la précipitation du vanadium par le chlorure d'ammonium et les conditions de cette opération.

MM Gooch et Stockey (*Am. J. Scien.*, 14, 369) ont constaté que la réduction de l'acide vanadique par HCl concentré est complète en trois ou quatre reprises.

M. Fritchle (2) (*Eng. and mining Journal*, 70, 548) a décrit une méthode d'analyse des minerais de vanadium spécialement de la *carnotite*.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — MM. Parsons and Stewart (*Journal of amer. chem. Society*, 24, 1005) attirent l'attention sur le rôle que joue le fer dans la méthode de Marsh et concluent que ce métal, soit allié au zinc, soit sous forme de sel soluble, peut retenir de l'arsenic et doit être évité.

MM. Skinner et Hawley (*Eng. and mining Journal*, 74, 148) séparent l'arsenic par distillation dans une solution chlorhydrique de chlorure de cuivre sous forme de trichlorure; puis ils isolent l'antimoine en continuant la distillation dans un courant

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 429.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 110.

d'HCl. La solution de chlorure cuivrique est alors mélangée de chlorure de zinc pour élever le point d'ébullition.

Dosage du bismuth. — MM. Warwick and Kyle (1) (*Eng. and mining Journal*, 71, 459) emploient la méthode légèrement modifiée de Pattison Muir.

Dosage du soufre. — Se basant sur ce que, dans des conditions convenables, les sels de plomb ne réagissent pas sur les iodures, en présence des sulfates, jusqu'à ce que tout SO^2H^2 ait été précipité par le plomb. la coloration jaune de l'iodure de plomb devenant alors visible, M. Yasujara Nikaido (*Journal of amer. chem. Society*, 24, 774) préconise ce principe pour servir de base à une méthode de dosage volumétrique de SO^2H^2 . Le titrage est fait dans des solutions contenant 50 à 70 p. 100 d'alcool.

M. Jackson (*Journal of amer. chem. Society*, 23, 799), pour des déterminations rapides, préconise la méthode photométrique. Il dose ainsi le soufre dans les ciments, les charbons et les eaux, en quelques minutes.

Dosage du molybdène et du tungstène. — Gooch and Pulman (*Amer. J. Sci.*, 12, 449) dosent l'acide molybdique après réduction par l'acide iodhydrique.

Ruegenberger et Smith (2) séparent le molybdène du tungstène en utilisant la solubilité du premier dans SO^2H^2 .

Dosage du manganèse, du fer, du nickel et du cobalt. — MM. Hinds et Tullum (*Journal of amer. chem. Society*, 24, 848) déterminent le fer photométriquement, par addition graduelle, à l'aide d'une burette, d'une solution de ferrocyanure de potassium à 5 p. 100 dans la liqueur ne contenant aucun autre métal précipitable par ce réactif. Un excès de réactif dissout le précipité.

Browning et Hartwell (*Amer. J. Sci.*, 10 316) ont perfectionné la méthode de Clarke (*Amer. J. Sci.*, 48, 67) (séparation du nickel et du cobalt par l'action de l'ammoniaque sur les ferrocyanures) par l'addition d'un sel d'aluminium.

Bismuth dans les pyrites de Agordo ; analyse d'un échantillon de pyrite. — MM. PIUTTI et STOPPANI (*Rassegna mineraria*, 1905, p. 5).

Soufre	45.55
Cuivre.	1.55
Fer.	38.55
Zinc	2.60
Arsenic.	1.17
Sélénium	0.90
Plomb.	0.45
Bismuth.	traces.
Silice	8.80
Antimoine, sodium, potassium, aluminium, calcium.	traces.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 347.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 304.

Après grillage, lixiviation à SO^2H^2 dilué et traitement par les rognures de fer-blanc, on obtient un cuivre contenant 0.34 p. 100 de bismuth.

Après oxydation, un traitement à chaud par SO^2H^2 dilué donne un résidu qui, lavé à l'eau bouillante et séché à 100° , contient 2.14 p. 100 de bismuth et qui, réduit par le charbon, donne 36,5 p. 100 d'un alliage présentant la composition suivante :

Étain (du fer-blanc)	74.30
Plomb	14.15
Bismuth	7.03
Cuivre.	1.65
Fer.	1.04
Antimoine	0.65
Arsenic.	0.21
Sélénium, silice, graphite.	0.97
	A. D.

Réaction colorée des sels ferriques. — M. TH. DUNLOP (*Pharmaceutical Journal*, 1905, I, p. 323). — On observe que l'addition de glycérine à de la teinture de chlorure ferrique étendue d'eau donne lieu à une coloration jaune intense. Cette coloration paraît due à la présence d'un composé azoté (?). L'auteur pose la question sans la résoudre. A. D.

La réaction colorée du sulfocyanure de potassium. — M. JOSÉ CARRACIDO (*Anales de la Sociedad Española de física y química*, mai 1904). — Tous les ouvrages de chimie signalent la coloration rouge sang que prend le sulfocyanure de potassium en présence des sels de fer au maximum.

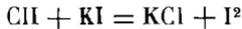
AzO^2H produit la même réaction, mais elle est plus fugace.

On admet, dans le premier cas, la formation d'un sulfocyanure ferrique.

L'auteur ne pense pas, cependant, que ce composé puisse prendre naissance dans les conditions de l'expérience. Selon lui, il s'agit, dans un cas comme dans l'autre, d'un phénomène d'oxydation, attendu que Cl^2 (oxydant indirect) se comporte exactement comme Fe^2Cl^6 ou AzO^2H . G. P.

Titrage alcalimétrique de l'iode. — M. G. BARBIERI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1905, p. 6). — Dans un vase de 200 cc., on introduit 30 cc. de soude décimale, 30 à 40 cc. d'eau oxygénée pure et neutre et 25 cc. de la solution d'iode à titrer (à 5 p. 1000 environ) ; le liquide incolore obtenu est chauffé vers 100° pendant quelques minutes, afin de chasser l'excès d'eau oxygénée ; l'excès d'alcali est alors titré avec SO^2H^2 décimale (indicateur méthylorange). A. D.

Essai de l'iode. — M. HENNECKE (*Pharmaceutische Zeit.*, 1904, p. 937). — M. Weiland a montré (*Pharmaceutische Zeit.*, 1904, p. 814) que l'essai de l'iode au moyen de l'hyposulfite de soude (0 gr. 20 d'iode devant consommer 15 cc. 6 de solution d'hyposulfite de soude N/10) peut n'être pas exact, si l'iode contient du chlorure d'iode, ce sel agissant sur l'iodure formé au cours de la réaction suivant l'équation suivante :



L'auteur a cherché une méthode de dosage permettant d'éviter cette cause d'erreur : il dissout 0 gr. 20 d'iode dans une fiole d'Erlenmeyer à l'aide de 15 gr. de chloroforme ; après dissolution, il ajoute la solution d'hyposulfite de soude N/10 jusqu'à décoloration.

Méthode simple permettant de déceler la présence du plomb dans les laitons et les bronzes. — M. J. GIRAL PEREIRA (*Anales de la Sociedad Espanola de fisica y quimica*, n° 6, 30 octobre 1904). — On attaque 0 gr. 50 d'alliage par AzO^3H ; on ajoute au liquide filtré une solution de cyanure de potassium, jusqu'à redissolution du précipité primitivement formé ; s'il persiste dans la liqueur quelques flocons blancs, c'est l'indice de la présence de plomb.

En soumettant le liquide à l'action de l'hydrogène sulfuré, ce dernier produit un précipité de sulfure de plomb sans toucher aux autres métaux. G. P.

Altérabilité de l'acide chlorhydrique pur. — M. MURMANN (*Ofster. pharm. Zeit.*, 1904, n° 42). — D'après les constatations de cet auteur, HCl pur très concentré, exposé pendant un ou plusieurs jours à la lumière diffuse du soleil, donne, après dilution et addition d'empois d'amidon ioduré, une faible coloration bleue ; si l'exposition dure plusieurs semaines, la coloration bleue, après dilution, est assez intense. Le même acide, conservé à l'abri de la lumière, ne donne aucune coloration. L'auteur recommande, en conséquence, de renfermer les flacons d'HCl pur et concentré dans des armoires obscures.

C. F.

Dosage de l'alcool méthylique dans le formol (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1904, p. 741). — On peut suivre la méthode indiquée par MM. Stritar et Zeidler ; on prend 5 cc. du formol à essayer, qu'on additionne de 100 cc. d'eau ; on ajoute 10 cc. d'ammoniaque ; on distille, et l'on recueille 50 cc. de distillatum, auquel on ajoute de l'acide acétique, afin de neutraliser l'ammoniaque ; on continue l'opération en prenant 5 cc. de liquide.

On peut encore doser l'alcool méthylique en ajoutant au formol un corps susceptible de former avec lui un composé non volatil ; le bisulfite de soude remplit ce but ; après neutralisation du mélange à l'aide de la lessive de soude, qu'on ajoute jusqu'à réaction légèrement alcaline, on obtient, par distillation, un mélange d'eau et d'alcool méthylique, dont on prend exactement la densité ; la teneur en alcool est indiquée par des tables spéciales. Le sulfanilate de soude a été proposé pour remplacer le bisulfite de soude, mais il retient moins bien le formol.

Dosage de l'azote dans les matières organiques. — MM. E. DE KONECK ET A. ZOHLS (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1904, p. 1093-1095). — La méthode consiste à brûler la substance organique par le peroxyde de sodium en présence du persulfate de potassium et de l'acide tartrique ; en reprenant par l'eau le produit de la combustion, on a l'azote en solution sous forme d'ammoniaque.

Si l'on veut doser l'azote dans une farine, par exemple, on prend 1 gr. de farine séchée, qu'on introduit dans un cylindre en acier nickelé ; on ajoute environ 18 gr. de peroxyde de sodium et 1 gr. d'un mélange de persulfate de potassium et d'acide tartrique ; on visse le cylindre ; on le trempe dans l'eau froide jusqu'à l'ouverture du tube, et, au moyen d'un fil de fer rouge, on allume le mélange. Le produit de la réaction est dissous dans l'eau, et l'ammoniaque formée est distillée.

Les auteurs présentent cette méthode comme plus rapide que celle de Kjeldahl.

L. G.

Saccharine. — M. T. GIGLI (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1905, p. 33). — Une nouvelle combinaison soluble de saccharine est vendue sous le nom d'*essence de banane*. C'est un liquide presque inodore, de saveur d'abord piquante et amère, à réaction franchement acide. Sa densité est de 1.1879 à 20 degrés. Ce liquide renferme 54 p. 100 de saccharine, combinée à une base qui ressemble beaucoup à la pyridine.

A. D.

Balata — F.-O. TAYLOR (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 705). Le latex du *Mimusops balata* est un produit analogue à la gutta-percha. Il donne, à l'analyse :

	Pour 100
Cendres	0,2
Eau	2,2
Soluble au chloroforme	82,7
— au benzol	84,7
Indice d'acide	52

Il ne contient pas d'éthers.

A. D.

Réaction caractéristique de la quina-phénine. — M. le Dr MIRANDA (*Revista farm. Chilena*, n° 5, septembre 1904). — Le persulfate de soude ou d'ammoniaque donne un précipité blanc-jaunâtre abondant avec les solutions aqueuses de quina-phénine, acidulées par l'acide sulfurique.

Cette réaction est différentielle pour l'aristoquinine, l'euquinine, la saloquinine et les divers sels de quinine. G. P.

BIBLIOGRAPHIE

Éléments de chimie inorganique, par le professeur W. OSTWALD, traduit de l'allemand par L. LAZARD. — 2^e volume : métaux. — 1 vol. de 421 pages, avec 17 figures (Gauthier Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 15 francs. — Nous avons déjà appelé l'attention de nos lecteurs sur l'intéressant ouvrage du professeur Ostwald en analysant le premier volume, qui traitait des *métalloïdes*. Le 2^e volume, relatif aux *métaux*, est conçu dans le même esprit. Cet ouvrage présente un grand intérêt au point de vue de l'enseignement de la chimie basé sur les théories modernes.

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, 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^e).

CHIMISTE diplômé, 27 ans, ex-assistant dans le laboratoire de chimie analytique d'une Université suisse, cherche place dans laboratoire ou usine. — Adresser les demandes au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales K. T.

A VENDRE balance Becker, sensible au 1/5 de milligr., à fléau court, ayant servi à peine un mois, un moufle et un bain marie en cuivre. La boîte de poids comprend une série de 400 gr. en cuivre et les divisions du gramme en platine. — S'adresser à M. Videau, 17, cours de la Martinique, à Bordeaux.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur une méthode de séparation de l'arsenic (1).

Note préliminaire.

PAR MM. H. CANTONI et J. CHAUMES.

On sait que, d'après Fischer (2) et Hufschmidt (3), les sels d'arsenic peuvent être dosés par distillation en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, après avoir été réduits en acide arsénieux par le chlorure ferreux.

C. Friedheim et P. Michaëlis (4) emploient l'alcool méthylique comme réducteur, au lieu du chlorure ferreux ; ils sursaturent ensuite par un courant de gaz chlorhydrique, et ils distillent finalement au bain-marie, tout en maintenant le courant de gaz chlorhydrique. Le distillatum est reçu dans l'acide nitrique concentré, qui fait passer l'arsenic à l'état d'acide arsénique, qu'on précipite ensuite à l'état d'arséniat ammoniac-magnésien. La distillation doit être répétée au moins trois fois, afin que la volatilisation de l'arsenic soit complète.

D'après Friedheim et Michaëlis, ce procédé permettrait de séparer l'arsenic du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre. Ces chimistes l'ont également préconisé pour la séparation de l'arsenic d'avec le vanadium, le molybdène et le tungstène. Ils ne citent pas l'antimoine comme pouvant être ainsi séparé de l'arsenic ; au contraire, en cherchant à préparer, par cette méthode, de l'anhydride arsénieux pur, ils ont constaté qu'il fallait arrêter, à un moment donné, la distillation en présence de l'alcool méthylique, car autrement il passe de l'antimoine.

A l'instigation de M. le professeur L. Duparc, nous avons entrepris des essais dans le but d'arriver à déterminer quantitativement l'arsenic par un procédé analogue à celui employé par Rose (5), puis, plus tard et simultanément, par Rosenblatt (6), et Gooch (7), ensuite par C. Thaddeeff (8), et enfin, tout récem-

(1) Note présentée le 16 mars 1903 à la Société de physique et d'histoire naturelle par M. le prof. L. Duparc.

(2) FISCHER. *Berichte*, XIII, 1880, p. 1778.

(3) HUFSCHMIDT. *Berichte*, XVII, 1884, p. 2245.

(4) FRIEDHEIM et MICHAELIS. *Berichte*, XXVIII, 1895, p. 1414.

(5) ROSE. *Poog. Ann.* LXXX, 1850, p. 262.

(6) ROSENBLADT. *Z. f. anal. Ch.* XXVI, 1887, p. 18.

(7) GOOCH. *Chem. News*, LV, 1887, p. 9.

(8) C. THADDEEFF. *Z. f. anal. Ch.* XXXVI, 1897, p. 568.

ment, par M. O. V. Spindler (1), pour la recherche et le dosage de l'acide borique.

Nous avons trouvé que la volatilisation de l'arsenic, vraisemblablement à l'état d'éther méthylarsénieux, a déjà lieu à la température ordinaire, lorsqu'on fait passer un courant d'air sec à la surface du liquide. Nous avons opéré comme suit : nous avons introduit, dans un ballon à distiller de 250 cc., une solution d'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique concentré, additionnée d'alcool méthylique. La tubulure latérale de ce ballon était reliée à un réfrigérant, dont l'autre extrémité, effilée, pénétrait dans une solution de soude caustique, contenue dans un vase d'Erlenmeyer tubulé, mis en communication avec une pompe. Le ballon à distiller était muni d'un bouchon, par lequel passait un tube arrivant à quelques millimètres du liquide et pouvant être enfoncé à mesure que le niveau du liquide baissait.

Après avoir fait passer un courant d'air à la température ordinaire, nous avons constaté qu'il ne restait pas trace d'arsenic dans le ballon à distiller.

L'avantage de ce procédé consiste en ce qu'il ne peut y avoir aucun entraînement mécanique, puisqu'il n'y a aucune ébullition, ni aucun barbotage de gaz.

Un essai analogue, effectué avec l'antimoine, a montré qu'il n'était pas entraîné dans ces conditions.

Nous nous proposons de continuer ces essais, afin d'étudier l'application de cette méthode à la séparation de l'arsenic d'avec les différents métaux.

Ce procédé pourra, de plus, offrir un grand avantage en toxicologie, pour la recherche de l'arsenic, puisqu'il permet d'extraire complètement et à froid l'acide arsénieux.

(Travail fait au laboratoire de chimie analytique de M. le professeur L. Duparc, à l'Université de Genève).

Diagnose des corps gras concrets dont on ne possède que de faibles quantités,

Par M. ALBERT BRUNO,

Ingénieur agronome, directeur du laboratoire départemental
à Boulogne-sur-Mer.

Il peut être intéressant et même nécessaire de déterminer la nature de faibles quantités de corps gras concrets, aux points de vue biologique, industriel ou chimico-légal (2).

(1) O. V. SPINDLER. Communication faite à l'Association des chimistes analystes suisses, section de Genève, en mars 1905.

(2) C'est ce qui est arrivé dans une affaire où il s'agissait de rechercher

Nous n'insisterons pas sur les caractères tirés de l'aspect, de l'éclat, de la couleur, de la consistance, qui peuvent faire reconnaître à peu près la chandelle, la cire, la paraffine, mais qui ne donnent aucune certitude scientifique.

Les caractères physiques donnent des indications plus précises et meilleures. L'action de la chaleur provoque la fusion à une température plus ou moins élevée, qu'il est intéressant de reconnaître. L'emploi du bloc Maquenne, la formation d'un anneau solide dont on observe le déplacement sur le réservoir thermométrique, peuvent donner des résultats satisfaisants lorsqu'on dispose de quelques décigrammes de matière. Nous préférons toutefois fixer, à droite et à gauche du réservoir d'un bon thermomètre à mercure, deux bouts de tube effilés, dont le calibre intérieur a moins de 1 millimètre sur la plus grande longueur, fermés en bas et évasés dans le haut. On obtient ces tubes en effilant un tube de verre ordinaire de 6 à 7 millimètres, et on les fixe aisément au moyen de petits anneaux élastiques détachés avec les ciseaux d'un bout de tube en feuille anglaise. Deux fragments de corps gras à comparer sont mis respectivement dans les tubes de droite et de gauche annexés au thermomètre ; celui-ci est centré dans un tube à essai ordinaire, dont on élève la température lentement au centre d'un verre cylindrique de Bohême chargé d'eau distillée, qui constitue un bain-marie transparent ; on suit l'ascension lente du thermomètre, et l'on note les températures au moment où chaque fragment commence à se déformer et adhère au verre en devenant transparent. Il est bon d'introduire de l'acide sulfurique dans le tube à essai, afin d'assurer l'égalité de la température du thermomètre et de ses deux annexes.

La *densité* peut être prise au flacon, ou par mise en équilibre de boulettes dans un mélange d'eau et d'alcool, dont on prend ensuite la densité. Il importe d'éviter, dans ces essais, l'air inclus ou adhérent au fragment. L'opération est très délicate et demande, autant que possible, quelques décigrammes de matière.

La mesure de l'*indice réfractométrique* fournit une donnée pré-

« si les taches qui existaient sur le col d'un veston en coutil gris bleu foncé « étaient identiques, comme composition, au morceau de bougie qui était « joint au dit veston, et si ces taches pouvaient provenir de cette « bougie... » (Commission d'expert du 19 novembre 1904). Conclusions du rapport : « La bougie est de paraffine. Les taches sont de stéarine. Ces « taches ne peuvent provenir de cette bougie ».

cieuse chaque fois que l'échantillon est suffisant pour charger l'instrument (1).

La *solubilité* dans différents solvants neutres peut être essayée avec une parcelle de substance, qui ne tarde pas à disparaître par agitation dans un tube à essai avec quelques cc. d'un solvant approprié. La solubilité peut, d'ailleurs, s'observer avantageusement sous le microscope à un faible grossissement.

Les *essais chimiques* fournissent les meilleures données (nous écartons d'abord toute idée de dosage pour nous en tenir aux réactions qualitatives).

L'action de la chaleur, poussée au delà du point de fusion, amène une *décomposition* complète ; un petit fragment produit une fumée, dont l'odeur ne trompe guère un odorat exercé, qui permet souvent de distinguer les graisses minérales des graisses végétales et des graisses animales. Les premières rappellent la lampe à pétrole fumeuse, et, avec l'acroléine, les graisses végétales et animales rappellent respectivement la friture à l'huile ou la friture à la graisse. Souvent même, cet essai permet de pousser plus loin le diagnostic, mais il ne constitue qu'un commencement de preuve.

Les essais de *saponification* permettent de retrouver la paraffine (2). Dans un petit tube à essai, 1 centigr. environ de corps gras et 5 cc. de potasse alcoolique normale sont portés jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient pendant cinq minutes en agitant. Tout se dissout, mais, au refroidissement, un tube contenant un peu de paraffine se trouble dans toute sa hauteur, par suite de la formation d'un dépôt floconneux de paraffine, tandis que les tubes à corps saponifiables restent limpides. Après refroidissement complet, le savon s'y précipite toutefois en partie, mais il est facile d'éviter toute confusion.

La saponification peut s'effectuer sur la lame porte-objet d'un microscope, en employant 3 milligr. environ de corps gras et 3 gouttes de potasse alcoolique normale. On opère sur la table chauffante d'Ogier à 80° environ ; chaque goutte est déposée après évaporation de la précédente, l'essai étant agité au moyen d'un petit fil de platine propre et préalablement porté au rouge. Enfin, une goutte d'eau est ajoutée, et l'essai est préservé au moyen d'une lamelle couvre-objet. Dans ces conditions, la paraffine forme quelques gouttelettes transparentes et réfringentes à chaud, translucides à froid, dans un liquide transparent. Les

(1) Le réfractomètre de Zeiss nécessite une très faible prise d'essai.

(2) Nous n'avons pas examiné de suintines concrètes.

corps saponifiables, au contraire, sont dissous, et la préparation est limpide à chaud. Si on la place sur la table froide, toute la partie recouverte par le couvre-objet devient opalescente par précipitation partielle du savon, pour s'éclaircir dès qu'on élève la température en ramenant la lame sur la table chauffante.

Sur une feuille de *clinquant de laiton*, non déposons un minime fragment de substance, et nous plaçons cette feuille sur la table chauffante à 100° environ. Nous avons fait des essais répétés avec : 1° cire blanche pure; 2° cire de cierge falsifiée (1); 3° cire à parquets; 4° chandelle de suif; 5° bougie stéarique; 6° paraffine pure; 7° cire de Carnauba; 8° cire de Chine; 9° spermaceti.

L'attaque la plus rapide, la plus intense de beaucoup, correspond à l'acide stéarique; elle se manifeste par une tache vert foncé de stéarate cuprique; viennent ensuite le cierge additionné d'acide gras, la chandelle et la cire de Chine. Les cires pures, la cire de Carnauba, le spermaceti n'ont pas attaqué sensiblement. La paraffine n'a pas donné la moindre coloration, elle s'est le plus souvent étalée largement. Il est inutile de décaper le métal; la réaction nous parait plus sensible sur le laiton terni. La simplicité et la rapidité de l'essai sont telles qu'on doit toujours le répéter et opérer en comparaison avec des échantillons authentiques.

Enfin, nous avons demandé une dernière indication aux réactions colorées dues à M. Halphen pour la recherche des huiles de résine dans les mélanges d'huiles. Nous avons opéré sur une plaque de porcelaine blanche à godets pour essais comparatifs, en reprenant les 9 échantillons précédemment mentionnés. Rappelons que les deux réactifs préconisés par M. Halphen (2) sont :

A.	{	Acide phénique cristallisé, fondu	4	volume
		Tétrachlorure de carbone	2	—
B.	{	Brome	1	—
		Tétrachlorure de carbone	4	—

Nous opérons sur 2 milligr. environ de corps gras, la plaque étant préalablement portée à 60° environ. Après avoir numéroté et pourvu les godets de leurs échantillons, nous leur distribuons respectivement une goutte de réactif phéniqué. Nous réchauffons alors la plaque, afin d'obtenir une évaporation presque complète

(1) Nous y avons reconnu environ 20 p. 100 d'acide stéarique, sans suif, ni paraffine.

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

du réactif, dont nous ajoutons ensuite une deuxième goutte ; en inclinant la plaque et lui donnant un mouvement de rotation convenable, toute la surface des godets se trouve enduite par la solution ; enfin, nous laissons écouler sur la plaque les lourdes vapeurs bromées du réactif B. Les résultats observés sont les suivants :

1^o PARAFFINE. — Rien ;

2^o Cires. — Teinte de fond rose très pâle pour la cire blanche pure ; saumon très pâle pour les deux autres.

Lorsqu'il reste des grains non dissous, ils prennent une teinte ocracée. Sous le flot des vapeurs bromées, il se produit une teinte jaune d'or intense, qui disparaît vite dès que l'arrivée des vapeurs a cessé.

3^o } CHANDELLE. — Teinte rose carmin pâle ;

ACIDE STÉARIQUE. — Teinte rose pâle ;

4^o } CIRE DE CARNAUBA. — Coloration intense, bistre aux points où il y a épaisseur, violette sur les parties hautes où la couche de solution est plus mince.

CIRE DE CHINE. — Carmin vif avec parties bleues.

SPERMACETI. — Violet franc avec parties bleues.

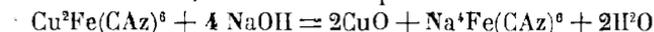
L'intensité et l'aspect des colorations varient au bout d'un moment ; elles se modifient un peu lorsqu'on fait agir le brome de nouveau, mais elles ne sont nullement fugaces. Il nous paraît nécessaire d'opérer comparativement et à l'abri de vapeurs ammoniacales, pour obtenir le maximum de certitude.

En résumé, le point de fusion en tubes effilés, la saponification sur porte-objets, l'attaque du laiton et les réactions Halphen nous paraissent les meilleurs moyens pour caractériser, avec des prises d'essai de 2 ou 3 milligr., la nature d'une substance grasse concrète.

Sur le dosage du ferrocyanure cuivrique,

Par M. A. LEURA.

Lorsqu'on attaque le ferrocyanure cuivrique par la soude caustique à l'ébullition, il se forme de l'oxyde de cuivre et du ferrocyanure de sodium, en vertu de l'équation



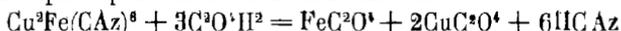
L'attaque est quantitative ; cependant ce moyen est peu pratique, l'oxyde de cuivre se dissolvant partiellement dans NaOH en excès. On obtient donc du cuivre dans le précipité et dans la solution ; le précipité est redissous dans AzO^3H dilué, mais cette solution ne peut être ajoutée à la solution caustique, le mélange

reprécipitant le ferrocyanure initial. Il faut donc analyser les deux solutions à part, ce qui est long et peu pratique.

Nous employons la méthode suivante :

Le ferrocyanure cuivrique est pulvérisé finement ; on en attaque 0 gr. 3 ou 0 gr. 5, dans un ballon fixé à un réfrigérant ascendant, par une solution d'acide oxalique à 5 p. 100, en maintenant l'ébullition pendant deux heures environ ; au bout de ce temps, il y a formation d'une solution jaune d'or et d'un précipité jaune verdâtre ; la solution est filtrée ; le précipité est soigneusement lavé et redissous dans AzO^3H dilué ; cette solution nitrique est ajoutée au filtratum ; on concentre la liqueur au bain-marie, et l'on sépare Fe de Cu par les méthodes ordinaires.

L'attaque repose sur les réactions suivantes :



Le précipité des oxalates est entièrement soluble dans AzO^3H et ne doit pas laisser de résidu ; la solution jaune d'or contient l'oxalate ferreux soluble dans un excès d'acide oxalique ; elle peut être très facilement décomposable par AzO^3H , et les deux solutions nitriques peuvent être mélangées sans crainte de reprécipitation du ferrocyanure initial.

La méthode ci-dessus a l'avantage de ne donner qu'une seule solution et de ne pas employer de soude caustique ; elle fournit d'excellents résultats. Le dosage de l'acide cyanhydrique se fait sur une prise d'essai à part.

Remarque. — L'acide oxalique ne se prête pas à la désagrégation des autres ferrocyanures métalliques (1).

(Travail exécuté dans le Laboratoire de chimie analytique de M. le professeur Duparc à l'Université de Genève).

Considérations sur l'analyse chimique et la cryoscopie du lait,

Par M. H. LAJOUX.

L'analyse chimique du lait la plus exacte ne permet pas toujours de conclure sûrement à son mouillage ou à son écrémage, lorsque la falsification a été faite avec mesure. Mais, depuis 1895, un fait nouveau s'est produit : la découverte de l'isotonie des humeurs de l'organisme et de la constance du point de congélation du lait qui en est la conséquence ont donné à la recherche du mouillage une précision jusqu'alors inconnue.

La cryoscopie du lait n'est pas encore entrée dans la pratique

(1) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 143.

de la plupart des laboratoires ; certains articles tout récents sur l'examen du lait ne la mentionnent même pas (1). Il faut dire que ce procédé de recherche est encore l'objet de controverses de la part de plusieurs savants. Directeur du Laboratoire municipal de Reims et, par conséquent, intéressé à savoir le degré de confiance qu'on peut accorder à la cryoscopie, j'ai entrepris des expériences que je vais relater ici.

J'ai cru utile de faire précéder cette relation de quelques considérations sur les variations de la composition du lait normal, variations qui, précisément, rendent souvent si difficiles, si incertaines les conclusions de l'expert-chimiste, mais qui n'ont aucune influence sur le point de congélation.

La cryoscopie du lait ne donne que le mouillage ; pour rechercher l'écrémage, il faut doser le beurre ; pour connaître la valeur nutritive d'un lait, il faut déterminer sa composition. Ainsi la cryoscopie complète l'analyse, mais ne la supprime pas.

I. — VARIATIONS DE LA COMPOSITION DU LAIT NORMAL. LES EXPERTISES (2).

La composition du lait de vaches prises séparément peut présenter de grandes différences, même lorsque les échantillons proviennent d'animaux sains, de même race, nourris de la même façon et placés dans des conditions identiques. Je suppose, bien entendu, que chaque échantillon de lait examiné est toujours prélevé sur le *lait intégral*, c'est-à-dire sur le produit de la traite totale, puisque nous savons que la richesse en beurre augmente du commencement à la fin ; au contraire, ainsi que je l'ai montré, les autres éléments ne subissent que de faibles variations (3). Il y a plus : le lait d'une même vache peut aussi varier d'une façon notable dans sa composition, en l'espace de quelques jours, sans qu'on puisse attribuer cette variation au changement de saison ou de nourriture, à l'état de rut, etc. (4).

Les considérations précédentes montrent la prudence que

(1) Parmi les partisans convaincus de la cryoscopie du lait, il faut citer M. le docteur EM. PARMENTIER, qui a publié, sur ce sujet, deux articles importants : *La cryoscopie du lait et ses applications* (*Presse médicale*, 4 mars 1903, 1. p. 296). — *La cryoscopie du lait ; ses applications à l'hygiène* (*Loco citato*, p. 269).

(2) Nous n'entrerons pas ici dans les détails de l'analyse ; nous les avons longuement exposés dans notre livre : *L'eau potable ; le lait de femme et le lait de vache*, etc., 3^e édition, 1900. Michaud, éditeur à Reims.

(3) *L'eau potable, le lait, documents divers*, par M. LAROUX. Matot-Braine, éditeur à Reims, 1889.

(4) *Le lait, études chimiques et microbiologiques*, par M. DUCLOS. Baillière et fils, éditeurs à Paris, 1887, p. 186 et 188.

l'expert doit apporter dans ses conclusions, lorsque, se basant sur son analyse, il cherche à savoir si un lait provenant d'une vache isolée est pur, mouillé ou écrémé.

Mais le lait vendu dans les villes provient, en général, du mélange des traites d'un nombre plus ou moins considérable de vaches ; dans ce cas, les différences individuelles s'atténuent, et le lait possède une composition qui, si elle n'est pas constante, varie du moins dans des limites connues *pour les étables d'une même région*. Ces limites ne sont pas les mêmes pour le lait vendu à Paris, à Marseille, à Reims, etc., ce qui a fait dire, avec raison, que l'expertise du lait est une affaire locale. Aussi, ai-je toujours insisté sur la *nécessité, pour le chimiste d'un tribunal ou d'un laboratoire municipal, d'établir les compositions moyenne et minima des laits approvisionnant une ville donnée. Le procédé d'analyse employé pour ces déterminations doit être rigoureusement suivi dans chaque expertise, car des procédés différents donnent souvent aussi des résultats différents*. Il serait même utile d'établir ces moyennes et ces minima pour chaque saison. Ces données expérimentales permettent à l'expert de reconnaître si un lait peut être accepté ou s'il doit être considéré comme manifestement falsifié. Cette manière d'interpréter les résultats de l'analyse est la seule possible ; elle seule rassure la conscience de l'expert qui, se basant sur des *minima* bien et dûment constatés, est certain de ne faire condamner que des coupables ; mais, malheureusement, elle laisse une large marge aux falsificateurs. Il leur suffit, en effet, de connaître à peu près la composition de leur lait pour en effectuer le mouillage ou l'écrémage de façon que, la falsification faite, il réponde encore aux conditions exigées par le Laboratoire municipal ou par le cahier des charges des hôpitaux.

Lorsqu'on a reconnu qu'un lait est falsifié, une autre question se pose : est-il mouillé ? est-il écrémé ? ou bien est-il, à la fois, mouillé et écrémé ? Je suppose encore que le falsificateur a opéré avec mesure et prudence ; alors l'expert doit se livrer à un véritable calcul de probabilités, basé sur la composition chimique du lait et sa densité. Je ne donnerai pas les détails de cette discussion ; elle est connue de tous les chimistes. La méthode est, d'ailleurs, défectueuse, puisqu'elle repose sur des *minima* ; elle le serait encore si, à l'exemple de certains chimistes, on se basait sur des quantités moyennes ; car elle permettrait encore la fraude des laits riches et signalerait, comme falsifiés, les laits naturels pauvres. C'est l'avis de Duclaux (1) qui s'exprime

(1) DUCLAUX, *loco citato*, p. 188.

ainsi : «... aucun moyen ne permet d'atteindre sûrement la « fraude... ; il faut, dès lors, soit la punir à l'aveuglette, soit la « laisser s'étaler en liberté ». Lorsque Duclaux écrivait ces lignes, il n'était pas encore question de la cryoscopie du lait, procédé qui, pour la recherche du mouillage, aurait certainement modifié son opinion.

Si le lait suspect provient d'une seule étable, il est utile, toutes les fois qu'on le peut, de faire prélever devant soi ou devant un délégué sûr, un échantillon authentique de même provenance. La comparaison de ce lait pur avec le premier permet à l'expert de se prononcer avec certitude, à la condition que les échantillons proviennent des mêmes vaches, que les dates où ils ont été recueillis ne soient pas trop éloignées et qu'enfin l'alimentation des animaux n'ait pas subi de modification notable.

Dans le cas où le lait proviendrait d'une seule vache, il faudrait encore conclure avec prudence, en se rappelant les variations notables qu'un pareil lait peut éprouver.

Si le lait suspect est un *lait de dépôt*, résultant du mélange d'un grand nombre de laits d'origines diverses (et c'est le cas qui se présente le plus souvent à Paris), il n'est pas possible de se procurer un type de comparaison; force est donc à l'expert de s'en tenir à ses moyennes et à ses *minima*, c'est-à-dire de rester souvent dans l'incertitude.

Le beurre est l'élément du lait dont la proportion varie le plus ; la caséine, le lactose, les cendres surtout sont beaucoup moins variables. Aussi, si l'on retranche du poids de l'extrait celui du beurre, on trouve que cet *extrait dégraissé* varie pour le lait pur dans des limites plus restreintes que l'extrait total. Ces limites sont encore assez écartées ; ainsi, dans les analyses relatives dans le livre de Duclaux, les poids d'extrait dégraissé oscillent entre 10 gr. 07 et 9 gr. 35 pour 100 cc. de lait, soit un écart de 0 gr. 72. D'après mes analyses, elles sont plus écartées encore ; dans une série de 43 analyses, les termes extrêmes étaient 9 gr. 42 et 8 gr. 01 (écart 1 gr. 41).

Pour le Conseil d'hygiène, le lait pur contient, *en moyenne*, 9 gr. d'extrait dégraissé pour 100 cc. ; c'est sur ce poids moyen que le Laboratoire municipal de Paris base le calcul du mouillage ; les chiffres cités plus haut montrent quelles erreurs peut causer cette façon de procéder.

Dans le lait, une partie seulement de la caséine est dissoute ; la plus grande partie s'y trouve en suspension ; il en est de même

pour le phosphate de chaux. Si l'on filtre le lait à travers une bougie de porcelaine, le filtratum ne contient plus que le lactose, la caséine soluble et les sels solubles; l'extrait que fournit ce liquide, c'est-à-dire l'ensemble des principes dissous dans le lait, varie dans des limites beaucoup plus resserrées que l'extrait dégraissé. Voici des exemples empruntés à Duclaux : il a trouvé, pour l'extrait des principes dissous de divers échantillons de lait, les nombres suivants (pour 100 cc. de lait) : 6,35 — 6,42 — 6,35 — 6,31 — 5,94 (1).

L'écart maximum 6,42 — 5,94 est seulement de 0 gr. 48.

Il semble donc que le poids d'extrait fourni par l'évaporation du lactosérum obtenu par filtration du lait à la bougie, pourrait servir utilement à la détermination du mouillage, mais il est impossible d'admettre que le poids de cet extrait est le même dans tous les laits purs; cette conclusion serait en contradiction avec le principe de la cryoscopie du lait.

M. G. Meillère (2) admet cependant la constance du poids de l'extrait simplement dégraissé; il donne à ce poids le nom de « constante ou indice de Duclaux. » Pour lui, cette constance est « la conséquence pratique de l'invariabilité des propriétés physiques du lactoplasma », c'est-à-dire du liquide qui tient le beurre en suspension. Or, cette opinion est inexacte; pour nous en tenir au point de congélation, nous dirons que, s'il est constant, le poids de l'ensemble des matières solubles ne peut pas l'être. Et, en effet, si le point de congélation du lait est constant, c'est que le nombre des molécules dissoutes dans une même quantité de lait est constant; par conséquent, si une molécule de caséine disparaît, elle doit être remplacée par une molécule de lactose, par une demi-molécule de chlorure de sodium, etc. (2); or les poids moléculaires de la caséine, du lactose, du sel marin, etc., sont très différents. Donc cette substitution moléculaire a pour conséquence nécessaire la variabilité du poids de l'ensemble des principes réellement dissous dans le lactoplasma. C'est, du reste, nous le verrons tout à l'heure, ce que M. Winter a parfaitement établi.

(1) Ces nombres, comme les précédents, représentent les poids des principes dissous dans le sérum et non dans le lait. Pour les rapporter à ce dernier, il faudrait tenir compte de la dilution qu'amènerait le mélange du sérum avec le beurre et la caséine.

(2) *Dosage du beurre et détermination des constantes ou indices physico-chimiques du lait*; par M. G. MEILLÈRE, *Journal de pharmacie*, 1904, t. XIX, p. 572.

II. — CRYOSCOPIE DU LAIT.

La cryoscopie, envisagée au point de vue qui nous intéresse ici, est basée sur l'abaissement du point de congélation de l'eau par les substances qu'elle tient en solution. Raoult a reconnu que, si l'on dissout, dans le même poids d'eau, des substances quelconques, prises dans le rapport de leurs poids moléculaires, toutes les solutions ont le même point de congélation. Nous traduisons ce résultat de l'expérience en disant que les *solutions de concentration moléculaire égale ont le même point de congélation* (1).

En 1895, M. Winter (2) établit que le *sérum sanguin et le lait sont équimoléculaires*; leur concentration moléculaire est la même chez les diverses espèces animales qu'il a examinées, d'où il résulte que ces *liquides ont le même point de congélation* et que ce *point de congélation* (que je désignerai dorénavant, pour simplifier, par la lettre grecque Δ) *est sensiblement égal à $-0,55$* .

Il est juste de dire que, peu de temps avant la publication des remarquables travaux de M. Winter, travaux qui lui permirent d'établir la loi de l'isotonie des humeurs, M. Beckmann avait également reconnu les faibles variations que présente le point de congélation du lait; ce point serait de $-0,54$ pour les laits d'été et de $-0,58$ pour les laits d'hiver. M. Beckmann et M. Winter reconnurent immédiatement l'importance de cette constance du Δ du lait pour le contrôle de ce liquide.

Ainsi que je l'ai déjà dit, la composition du lait varie, non-seulement d'un animal à l'autre, mais aussi chez la même vache. Or, si différente que soit la composition des laits purs, le point de congélation est sensiblement invariable.

Cette fixité du Δ du lait ne peut plus surprendre, puisqu'on

(1) En général, la dissolution d'une molécule-gramme d'un corps dans 100 cc. d'eau produit un abaissement du point de congélation de $18^{\circ}5$; c'est ce qu'on appelle l'*abaissement moléculaire*; mais cette règle présente quelques anomalies. Pour les matières minérales, ce coefficient varie selon leur composition; le chlorure de sodium, par exemple, qui existe dans tous les liquides de l'économie, a pour abaissement moléculaire 35, nombre qui est sensiblement le double de l'abaissement normal. Arrhénius explique cette anomalie en supposant que la molécule de NaCl se dissocie dans l'eau en *ion positif Na* et *ion négatif Cl*; chaque *ion* agissant comme une molécule ordinaire, l'abaissement moléculaire doit donc être le double de l'abaissement normal $18,5$.

(2) WINTER, *Constance du point de congélation de quelques liquides de l'organisme; application à l'analyse du lait*.

Comptes rendus de l'Académie des sciences (1895, CXXI, p. 696).

WINTER, *Température de congélation des liquides de l'organisme. Application à l'analyse du lait* (*Bull. Soc. chim.*, 1895 (3), t. XIII, p. 4101).

sait qu'il est indépendant de la nature, du poids des molécules dissoutes ; il ne dépend que du nombre de ces molécules, et, en vertu de la loi d'isotonie, ce nombre est constant. Aussi, comme le dit M. Winter, « toute modification chimique ne peut se faire que par substitution moléculaire de certains éléments chimiques à d'autres ». Il en résulte cette conséquence, que j'ai déjà indiquée à propos de l'opinion de M. Meillère : « Le poids des molécules et la densité de leurs solutions étant variables, le résidu et la densité du lait doivent varier en raison directe de ces substitutions. »

L'écrémage du lait ne modifie pas son Δ , puisque le beurre s'y trouve en suspension et non en solution ; l'addition d'eau le relève, c'est-à-dire le rapproche de 0 ; aussi, selon M. Winter, la détermination du point de congélation du lait est-elle actuellement la plus simple, la plus rapide des méthodes pour apprécier le mouillage. Tout lait dont le point de congélation est inférieur à $-0,55$ doit être considéré comme mouillé. M. Winter a donné la formule suivante, qui permet de calculer la quantité d'eau *E* ajoutée contenue dans un volume *V* de lait, Δ étant l'abaissement normal $-0,55$ et Δ' l'abaissement observé :

$$E = \frac{V(\Delta - \Delta')}{\Delta}$$

La pasteurisation et la stérilisation, qui s'opèrent en vase clos, ne modifient pas le point de congélation : au contraire, l'ébullition à l'air libre augmente la concentration moléculaire et, par suite, fait descendre ce point d'autant plus que la perte d'eau a été plus considérable.

L'altération spontanée du lait abaisse aussi son Δ ; c'est que la fermentation lactique, qui a pour effet de transformer une molécule de lactose en deux molécules d'acide lactique, augmente la concentration moléculaire. Le point Δ peut, dans ce cas, descendre à $-0,80$ vers le cinquième ou le sixième jour. Il pourrait arriver que, par suite de son acidification, le lait mouillé récupérerait son Δ normal ; mais l'erreur qu'on pourrait commettre est facile à éviter ; il suffit, en effet, de faire bouillir le lait pour le voir coaguler immédiatement.

Les résultats obtenus par M. Winter n'ont pas été admis par certains chimistes et physiologistes ; d'autres expérimentateurs, tout en admettant la constance du point de congélation du lait, ont donné, pour ce point, des valeurs un peu différentes ; pour d'autres, enfin, le nombre $-0,55$ est exact.

Expériences cryoscopiques faites au Laboratoire municipal de Reims ;

technique ; vérification des thermomètres. — En présence de ces opinions contradictoires, j'ai entrepris une série d'expériences sur des laits pris exclusivement à Reims. Avant de donner les résultats que j'ai obtenus, j'exposerai brièvement la façon dont j'ai opéré.

Je me suis servi, comme M. Winter et M. Parmentier, d'un cryoscope usuel, peu coûteux, semblable à ceux qu'on emploie pour la cryoscopie de l'urine. J'opérais sur un volume de lait égal à environ 8 cc. ; je laissais tomber la température jusqu'à -2° , et j'agitais alors, pour vaincre la surfusion, sans ajouter, comme on le recommande, une parcelle de glace. Bien entendu, avant chaque expérience, le zéro était soigneusement vérifié.

En opérant sur des laits purs, dont l'authenticité était incontestable, je pus reconnaître que le point de congélation, sensiblement constant, oscille entre des limites très étroites. Mais le nombre le plus souvent trouvé était $-0,57$, c'est-à-dire supérieur de 0,02 à celui indiqué par M. Winter. Je me procurai un second thermomètre; avec lui, tous mes résultats furent inférieurs de 0,02 aux précédents et, par conséquent, d'accord avec ceux de ce savant.

A quoi donc était due la différence des résultats obtenus avec mes deux thermomètres ? Fallait-il invoquer, comme on l'a fait pour expliquer les nombres différents obtenus par divers auteurs, les *constantes thermométriques* ? N'était-il pas plus simple de penser que l'un de mes instruments était mal calibré, quoique construit par une excellente maison ? Il fallait les vérifier et voici comment j'ai opéré : j'ai préparé, avec une rigoureuse précision, une solution de 1 gr. de NaCl pur dans 100 gr. d'eau distillée ; on sait que, d'après Raoult, le Δ de cette solution est $-0,60$. Après avoir vérifié le zéro de chaque thermomètre, j'ai déterminé, avec chacun d'eux, le point de congélation de la solution salée. Avec le premier thermomètre (*a*), j'ai obtenu $-0,62$; avec le second (*b*), $-0,60$ exactement. J'ai dû en conclure que les indications du thermomètre (*b*) étaient exactes et que celles fournies par le thermomètre (*a*) étaient de 0,02 supérieures à la réalité.

En procédant de cette façon à la vérification des thermomètres et en n'employant que des instruments vérifiés, les chimistes obtiendront des résultats concordants. On n'acceptera que les thermomètres donnant un écart de $-0,60$ entre le point 0 et le Δ de la solution de NaCl à 1 0/0. On peut cependant employer un

thermomètre donnant, pour ce point de congélation, un nombre autre que $-0,60$, en ajoutant au Δ des laits fourni par cet instrument, ou en retranchant la différence n entre le point de congélation vrai $-0,6$ de l'eau salée à $1/100$ et celui Δ qu'on a obtenu, selon que l'on a $\Delta < 0,60$ ou $\Delta > 0,60$. La correction $\pm n$ est, il est vrai, relative à un abaissement de $0,60$; rigoureusement, on devrait la calculer pour chaque Δ observé ; mais l'abaissement moyen des laits $-0,55$ ne différant de celui de l'eau salée $-0,60$ que de $0,05$, une telle précision est inutile.

Résultats des expériences. — Nous donnons dans le tableau ci-après les résultats de 24 analyses de lait : point de congélation, densité et composition chimique. Tous ces laits ont été tirés à fond devant moi ou devant des personnes dignes de confiance.

Le nombre des échantillons de ce tableau n'est que de 24 ; mais il correspond à un nombre beaucoup plus élevé de vaches, puisque certains représentent le produit de 4, de 5 et même de 20 animaux.

Ces vaches, provenant de plusieurs étables et appartenant à trois races : Hollandaise, Meusienne et Normande, étaient soumises à une alimentation variée.

Au point de vue de l'alimentation, j'ai divisé les vaches en trois séries.

1^{re} série, du n° 1 au n° 6 inclusivement : vaches nourries presque exclusivement avec des résidus industriels ;

2^e série, du n° 7 au n° 18 : vaches soumises à une nourriture rationnelle ;

3^e série, du n° 18 au n° 24 : vaches appartenant, sauf la dernière, à la même étable que celles de la 2^e série, mais recevant du fourrage vert.

L'examen du tableau ci-dessus fait ressortir les points suivants :

1° Le point de congélation des laits purs est sensiblement constant ou, du moins, oscille entre des limites très étroites, de $-0,54$ à $-0,58$. M. Wintera indiqué, pour ces limites, $-0,54$ et $-0,57$; mais il faut remarquer que les miennes, fournies par deux échantillons provenant chacun d'une seule vache, doivent être considérées comme tout à fait exceptionnelles.

J'ai obtenu :

10 fois le nombre	—	0,55
4 —	—	0,555
6 —	—	0,56
2 —	—	0,57

LAITS PURS PROVENANT D'ÉTABLES DE REIMS (Composition par litre)

N ^o d'ordre	Point de congélation Δ	Densité à + 15°	Extrait à + 95°	Beurre	Caseïne	Lactose anhydre	Cendres	NOMBRE ET RACE DES VACHES	Moment de la traite	NOURRITURE DES VACHES
1 ^{re} SÉRIE	1	— 0.58	1.0323	425.90	gr. 33.10	gr. 50.42	gr. 8.20	4 normande 20 vaches 1 hollandaise 20 vaches 1 hollandaise 20 vaches	soir	Pulpes, drèches, tourteaux, paille.
	2	— 0.57	1.0333	424.10	35.48	47.93	7.90		id.	
	3	— 0.55	1.0303	419.10	30.07	49.38	7.50		id.	
	4	— 0.55	1.0318	434.60	30.12	38.57	7.70		id.	
	5	— 0.55	1.0303	409.60	27.92	48.78	7.90		matin	
	6	— 0.56	1.0268	430.80	31.84	42.46	7.50		id.	
2 ^e SÉRIE	7	— 0.57	1.0303	441.80	37.51	47.39	8.20	1 hollandaise 4 meusiennes 4 hollandaises 5 meusiennes 4 normande 5 meusiennes plusieurs hollandaises 4 hollandaise 1 hollandaise 4 normande 4 hollandaises 4 meusiennes	id.	Matin : 1 k. 5 fourteaux de co- brah + 4 k. son + 1 k. 5 foin + 40 k. betteraves + 40 k. menus foin et paille + 2 k. 5 paille d'avoine.
	8	— 0.56	1.0303	428.10	38.28	45.02	7.60		id.	
	9	— 0.55	1.0301	423.60	34.41	46.29	7.60		id.	
	10	— 0.55	1.0312	423.30	33.55	46.55	8.20		id.	
	11	— 0.56	1.0326	443.10	40.65	47.75	7.50		id.	
	12	— 0.56	1.0306	426.10	34.08	47.02	7.90		id.	
	13	— 0.56	1.0315	428.10	35.22	46.48	7.80		id.	
	14	— 0.55	1.0305	421.50	33.53	43.37	7.30		id.	
	15	— 0.55	1.0300	423.80	32.22	46.98	7.60		id.	
	16	— 0.55	1.0303	449.80	35.21	49.39	7.90		id.	
	17	— 0.555	1.0300	415.90	32.42	44.68	7.60		id.	
	18	— 0.555	1.0310	417.60	32.42	49.78	7.50		id.	
3 ^e SÉRIE	19	— 0.54	1.0304	418.60	32.22	46.98	7.70	4 hollandaise 4 meusiennes 4 normande plusieurs hollandaises plusieurs meusiennes mélange	id.	Les vaches sont les mêmes que celles de la 2 ^e série; mais elles recevaient du fourrage vert.
	20	— 0.555	1.0309	417.80	29.52	48.08	8.10		id.	
	21	— 0.55	1.0309	432.30	36.34	49.39	7.70		id.	
	22	— 0.55	1.0305	419.40	32.70	46.79	6.20		id.	
	23	— 0.56	1.0324	428.20	36.12	49.21	6.50		id.	
	24	— 0.555	1.0284	425.40	30.12	46.48	7.60		

NOTA. — Tous les laits de ce tableau avaient une réaction franchement alcaline au tournesol sensible.

Le point de congélation moyen de ces 22 échantillons, correspondant à un nombre beaucoup plus élevé de vaches, est $-0,555$, c'est-à-dire sensiblement le même que celui indiqué par M. Winter. J'ai constaté, comme ce savant, que le nombre $-0,55$ est celui qu'on trouve le plus souvent.

2° Le point de congélation du lait est indépendant du genre d'alimentation des vaches ; il est le même pour le lait des vaches nourries avec des résidus industriels et pour celui des vaches recevant une nourriture rationnelle.

3° Le point de congélation du lait ne paraît pas être influencé notablement par la substitution de la ration d'été à la ration d'hiver ; mais, à ce point de vue, mes expériences n'ont pas été continuées assez longtemps pour être concluantes.

4° La race n'a aucune influence sur le point de congélation du lait ou, plus exactement, les vaches normandes, hollandaises, meusiennes fournissent un lait dont le point de congélation varie dans les mêmes limites.

5° Il n'existe aucun rapport entre le point de congélation des laits, leur densité et leur composition. En faisant abstraction du beurre, qui n'a pas d'influence sur le point de congélation, nous voyons les laits *purs*, riches ou pauvres, avoir $\Delta = -0,55$ ou un nombre très voisin.

Conclusions et résumé de l'étude cryoscopique du lait ; recherche du mouillage. — Pour obtenir des résultats concordants, les chimistes doivent vérifier leurs thermomètres en déterminant le point de congélation de l'eau et celui de la solution de NaCl à 1 0/0.

En faisant l'étude du lait avec un thermomètre vérifié, divisé en centièmes de degré, et un cryoscope ordinaire, j'ai pu reconnaître l'exactitude des expériences de M. Winter. La cryoscopie du lait constitue bien le procédé le plus simple et le plus pratique pour reconnaître le mouillage.

La formule de M. Winter, donnée plus haut, permet de calculer le mouillage d'une façon suffisamment approchée. On calcule, en général, la quantité d'eau *ajoutée* contenue dans 100 cc. de lait ; cette formule devient alors :

$$E = \frac{100 (\Delta - \Delta')}{\Delta}$$

S'il s'agit d'un mélange de laits, ce qui est le cas des laits de dépôts, on fait $\Delta = -0,55$; s'il s'agit d'un lait individuel, on peut faire $\Delta = -0,54$, bien que ce nombre se présente exceptionnellement. En prenant ce dernier nombre, on s'expose à

considérer comme purs des laits contenant 1,80 0/0 d'eau ajoutée.

Nous avons déjà parlé du lait fermenté, dont le point de congélation est inférieur à — 0,57. L'abaissement du point de congélation du lait peut encore tenir à l'addition de bicarbonate de soude. Dans le premier cas, le lait se coagule à l'ébullition ; dans le second, il ne se coagule pas, mais le poids des cendres est augmenté. Le Δ des laits pathologiques est souvent inférieur au point de congélation normal ; mais il peut aussi lui être supérieur.

On a, avec raison, montré la possibilité de mettre en défaut la méthode cryoscopique en mouillant le lait, non avec de l'eau, mais avec des solutions isotoniques de matières sucrées ou de sels.

L'addition de solutions isotoniques au lait pourrait être décelée par la mesure de sa résistance électrique. MM. Lesage et Dougier (1) ont reconnu que la résistivité du lait pur et frais est, comme le point cryoscopique, sensiblement constante, mais qu'elle est rapidement modifiée par toute altération artificielle (mouillage) ou spontanée (fermentation). La résistance électrique se mesure par le pont de Kohlrausch ou le téléphone à double courant. Cette méthode d'essai du lait est d'une grande sensibilité ; elle présente l'inconvénient d'exiger l'emploi d'appareils coûteux et d'une manipulation délicate. Elle serait cependant précieuse dans le cas où l'on soupçonnerait qu'un lait a été mouillé avec une solution isotonique, car les solutions isotoniques ne sont que rarement isoélectriques.

III. — LÉGISLATION (2).

Le mouillage doit être absolument interdit ; grâce à la cryoscopie, il est possible de le déceler sûrement. Il n'en est pas malheureusement de même pour l'écémage ; tout ce qu'il est possible de faire, c'est de diminuer les maux qu'il cause en fixant le *minimum* de beurre que le lait peut contenir (3). Mais ce *minimum*

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 mars 1902.

(2) Pour plus de détails sur le lait envisagé au point de vue de l'hygiène et du projet de loi dont nous ne citons ici qu'un article, voir notre brochure : *La question du lait ; mouillage et écémage ; analyse et cryoscopie*, 1904, Matot-Braine, éditeur à Reims.

(3) C'est à l'écémage qu'on doit attribuer les chiffres si élevés des décès par gastro-entérite constatés dans les villes dont les municipalités tolèrent la mise en vente des laits écémés. Consulter à ce sujet : *De l'influence de l'écémage sur la repartition des éléments constitutifs du lait*, par MM. BOBDAŚ et de RACYKOWSKI. *C. R. Acad. des sciences*, 1902.

quel sera-t-il ? Sera-t-il, par exemple, le même en Normandie, où les vaches pâturent et donnent un lait riche en crème, que dans la région rémoise, où les vaches, soumises à la stabulation permanente, appartiennent en grande partie à la race hollandaise, qui donne un lait pauvre. Là est la difficulté ; mais elle n'est pas insoluble, si on le veut bien.

La solution logique serait celle-ci : le minimum de beurre adopté par les Parquets serait fixé, pour chaque ressort, par les chimistes des Laboratoires municipaux, des Stations agronomiques ou, à leur défaut, par des chimistes désignés à cet effet. Ce serait une vaste enquête à faire ; mais les documents ne manqueraient pas. Tous les Laboratoires municipaux, toutes les Stations agronomiques l'ont déjà faite d'ailleurs et pourraient fournir immédiatement ce minimum pour bien des régions.

A la suite d'un travail étendu que j'ai publié récemment, j'ai proposé de modifier l'article 3 du projet de loi tendant à réprimer les fraudes dans le commerce du lait. Cet article, qui ne fait que consacrer les errements anciens, est ainsi conçu :

« ARTICLE 3. — Sera considéré comme *lait normal*, tout lait « contenant un minimum de 3 0/0 de matières grasses et de « 12 0/0 d'extrait sec ».

La conclusion logique des considérations que je viens de développer est que cet article doit, de toute nécessité, être ainsi modifié :

« Sera considéré comme lait normal tout lait *marchand* dont le « point de congélation sera compris entre — 0,55 et — 0,57 et « qui contiendra au moins le minimum de beurre fixé pour la « région d'où ce lait provient. Pour le lait de vache *individuel*, « on tolérera, comme point de congélation le plus élevé, — 0,54 ; « la quantité minima de beurre ne saurait être fixée ; dans ce « cas, la détermination de l'écémage est laissée à l'appréciation « de l'expert, qui, autant que possible, comparera le lait suspect « à un échantillon provenant de la même vache et qu'il aura fait « tirer devant lui ou devant un témoin assermenté.

Emploi des centrifugeurs pour l'analyse des cacaos et des chocolats,

Par MM. F. BORDAS et TOUPLAIN.

La force centrifuge avait été indiquée par M. d'Arsonval, dès 1895, comme pouvant être un moyen d'analyse et de dissocia-

tion, mais, jusqu'ici, ce principe n'avait guère été utilisé dans les laboratoires.

La méthode que nous exposons ne nécessite pas de vitesses aussi grandes que celles mises en œuvre par M. d'Arsonval ; il suffit, en effet, pour éviter des filtrations pénibles, sinon impossibles, d'avoir des appareils qui tournent avec une vitesse de 1.900 à 2.000 tours à la minute.

Dans ces conditions, les précipités adhèrent suffisamment au fond du tube pour que, par simple décantation des liquides surnageant, on n'entraîne aucune parcelle de précipité.

Les recherches que nous avons entreprises sur la composition des chocolats, chocolats au lait, etc., nous ont obligés à faire une étude complète des cacaos.

Nous avons constaté que les différents cacaos qui se trouvent dans le commerce n'offrent pas de grandes variations de composition. Les chiffres qui suivent représentent la composition moyenne des principaux cacaos :

Humidité	Cendres	Matières grasses	Traitement à l'eau		Traitement par le mélange eau-alcool et éther	
			Cacao dégraissé et sec		Cacao dégraissé et sec	
			Insoluble	Soluble	Insoluble	Soluble
3,14	3,19	54,37	32,85	9,67	31,65	10,98
			42,52		42,63	

Tous les dosages ont été obtenus en épuisant successivement les cacaos par l'éther et l'eau à l'aide du centrifugeur. L'épuisement total de la matière grasse demande à peine une demi-heure, tandis qu'avec les méthodes habituelles, il ne faut pas moins de 7 à 8 heures.

Epuisement au centrifugeur.

	Ether sulfurique.	Sulfure de carbone.
	p. 100	p. 100
1 ^{er} épuisement.	50,3	1 ^{er} épuisement. 49,6
2 ^e —	4,1	2 ^e — 4,3
3 ^e —	0,1	3 ^e — 0,2
Total . .	<u>54,5</u>	Total . . <u>54,1</u>

Ether de pétrole.	—	p. 100	—	Appareils Soxhlet.
1 ^{er} épuisement.	49,6		»	
2 ^e —	4,3		»	54,00
3 ^e —	0,1		»	
Total . . .	54,0			

On voit que, déjà après le premier épuisement et en quelques minutes, on enlève les 95/100 de la matière grasse.

En étudiant les chiffres fournis par la composition moyenne des cacaos, on voit qu'on peut obtenir des coefficients susceptibles de donner des indications utiles sur la constitution d'un cacao.

Pour doser tous les éléments d'un chocolat, on centrifuge successivement : 1^o par l'éther, afin d'avoir la matière grasse ; 2^o par l'eau, qui donne une solution renfermant le sucre, qu'on dose par les méthodes habituelles. Nous ferons remarquer qu'il n'y a pas lieu de tenir compte du volume occupé par l'insoluble du cacao, de sorte que toutes les formules plus ou moins pratiques de MM. Carles, Gonnermann, etc. restent sans emploi.

En se servant des coefficients dont nous parlons plus haut, on obtient, avec le résidu des deux opérations ci-dessus, la quantité de cacao, ainsi que le rapport qui existe entre le cacao dégraissé et l'insoluble.

On peut, enfin, par un examen microscopique de ces résidus, déterminer la pureté du cacao. L'analyse des chocolats au lait, formés de cacao, de sucre et de lait desséché, nécessite l'emploi d'une solution de phosphate trisodique à 1/1000, destinée à maintenir la caséine en solution ; ce traitement se place après l'épuisement de la matière grasse ; les autres opérations se font d'après les procédés ordinaires et ne présentent aucune difficulté.

Sur la détermination des sucres réducteurs et des dextrines en présence de l'empois d'amidon et de l'amidon soluble,

Par M. J. WOLFF.

Dans une précédente note (1), nous avons exposé une méthode d'analyse permettant de doser les sucres réducteurs en présence d'un grand excès d'empois d'amidon. Le problème se complique

(1) Voir *Annales de chimie analytique* 1905, p. 193.

singulièrement si l'on se propose d'étudier les produits finaux résultant de l'action prolongée d'un excès d'une macération d'orge sur divers empois. En effet, ces produits sont multiples, car on se trouve en présence de sucres réducteurs (maltose et glucose), de dextrines, d'amidon soluble et d'empois. Nous n'avons pas la prétention de séparer ni de doser chacun de ces produits, mais, dans l'intérêt des recherches que nous poursuivons en commun avec M. Fernbach, nous pouvons nous contenter de déterminer en bloc : 1^o les sucres, 2^o les dextrines, 3^o l'amidon soluble ou non, et nous sommes arrivés à effectuer cette séparation d'une façon satisfaisante.

Voici brièvement exposé le mode opératoire que nous avons adopté.

Nous faisons agir pendant des temps variant entre 3 et 5 heures, sur 25 cc. d'un empois homogène à 4, 5 p. 100 d'amidon sec, 5 ou 10 cc. d'une macération d'orge à 10 p. 100 d'une préparation récente. La température à laquelle nous opérons est maintenue constante (45° ou 60°).

Avant de moudre l'orge destiné à cette macération, il est de la plus haute importance de trier soigneusement les grains et d'écartier les grains étrangers qui, presque toujours, se glissent dans les échantillons ou les lots qu'on reçoit. En effet, la présence d'un seul grain d'avoine ou de malt peut modifier complètement les résultats, grâce à la diastase liquéfiante que renferment ces grains étrangers.

On amène le volume à 50 cc. ; on dose le sucre réducteur en opérant sur 10 cc. de liqueur cuivrique, et on l'évalue en glucose ou en maltose. Sur ces 50 cc., on prélève, à l'aide d'une pipette, 25 cc., qu'on verse dans une fiole jaugée de 50 cc., et, à l'aide d'une solution saturée d'hydrate de baryte (1), on complète le volume. La solution d'hydrate de baryte saturée et employée en excès a, en effet, la propriété de précipiter l'amidon de ses solutions, qu'il soit à l'état d'empois ou à l'état soluble. Les dextrines ne sont pas précipitées dans ces conditions. Après avoir agité vivement, on filtre (2) ; on prélève ensuite 20 cc. du liquide filtré, qu'on additionne de 0cc.25 de SO^4H^2 ; de cette façon, on précipite l'excès de baryte à l'état de sulfate insoluble. L'excès de SO^4H^2 sert à la saccharification ; on porte à l'autoclave, et l'on chauffe pendant 15 ou 20 minutes à 120°.

(1) Voir von ASBOTH et LINTNER.

(2) Nous nous sommes assurés, en dosant le sucre avant et après précipitation de l'amidon par la baryte, que le précipité n'entraîne pas de sucre réducteur.

Après avoir ainsi transformé sucres et dextrines en glucose, on neutralise ; on étend à 50 cc., et l'on filtre, afin de se débarrasser du sulfate de baryte ; puis, à l'aide de 5 cc. ou de 10 cc. de liqueur cupro-potassique, on dose dextrines et sucres à l'état de glucose.

Après avoir ramené les chiffres trouvés au poids initial, on déduit la quantité de glucose correspondant aux 5 ou aux 10 cc. de macération d'orge ajouté au début de l'expérience, et l'on retranche $\frac{1}{10}$ (1).

Le chiffre ainsi trouvé donne une idée très nette de la proportion d'amidon qui a été transformée jusqu'au terme : *amidon soluble*. Par différence, on a l'amidon soluble et l'empois.

Bien que cette méthode soit loin d'être parfaite, elle permet du moins d'étudier le rôle important que jouent, dans le phénomène de la saccharification, d'une part l'état de liquéfaction plus ou moins avancé de l'empois et, d'autre part, la présence d'un diastase liquéfiant.

La principale objection qu'on peut faire à cette méthode c'est qu'elle ne permet pas de déterminer d'une façon précise les proportions de glucose et de maltose qui prennent naissance pendant la réaction. Pour remédier à cette lacune, il suffit d'opérer avec des liqueurs plus concentrées, ce qui permet d'avoir recours au polarimètre. Nous nous proposons d'apporter prochainement quelques modifications dans ce sens.

Travail du Laboratoire de brasserie de l'Institut Pasteur.

Recherche de l'acide borique dans les aliments

Par M. G. SELLIER.

La réaction la plus couramment employée, pour caractériser l'acide borique, est la coloration verte que cet acide communique à la flamme de l'alcool. On effectue généralement cette recherche en incinérant la substance examinée dans des conditions telles que les cendres obtenues soient nettement alcalines ; on reprend ces cendres par une petite quantité de SO_4H^2 et d'alcool méthylique, qu'on enflamme ensuite dans un endroit obscur, de manière à mieux apprécier la coloration verte de la flamme. Si ce pro-

(1) Il va de soi que, pour effectuer tous ces calculs, il faut avoir un témoin constant en un volume déterminé de la même macération d'orge employée plus haut ; on ajoute 1 p. 100 de SO_4H^2 , et l'on porte à l'autoclave, en même temps que le liquide ayant subi le traitement à la baryte ; après neutralisation, on double le volume primitif, et l'on dose le glucose à l'aide de 5 cc. de liqueur cupro-potassique.

cédé paraît simple, il est parfois difficile d'obtenir des cendres blanches, soit que la matière examinée donne, après combustion, un charbon dense difficile à brûler à basse température, soit que le produit renferme une quantité telle de sels alcalins que ceux-ci fondent facilement, englobent le charbon et l'empêchent de brûler.

Ayant eu à rechercher l'acide borique dans de nombreux échantillons d'albumine d'œuf, nous avons constaté qu'il était quelquefois nécessaire d'opérer sur 10 à 15 gr. de matière pour pouvoir le caractériser d'une façon certaine. Cette prise d'essai relativement forte rendait la calcination difficile, par suite du boursoufflement énorme de la matière. Pour éviter les lenteurs d'une calcination complète, nous avons essayé de laver abondamment à l'eau bouillante le charbon formé, d'évaporer la solution obtenue et d'effectuer la recherche sur le résidu salin légèrement calciné; nous avons alors remarqué que, dans ces conditions, le charbon retient la majeure partie de l'acide borique ou du borax, et qu'on s'expose ainsi à déclarer bons des échantillons qui en contiennent une faible proportion.

Pour éviter les inconvénients de ces incinérations, nous avons recours à la destruction de la matière organique par une attaque similaire à celle effectuée dans le procédé de Kjeldahl pour le dosage de l'azote. Dans un matras de 150cc. environ, nous attaquons 10 gr. d'albumine par 10 ou 12 cc. de SO_3H_2 , en chauffant modérément d'abord, puis plus fortement. En quelques minutes, la désagrégation de la matière est suffisante, et l'on obtient un liquide brun foncé, dans lequel on verse, après refroidissement partiel, environ 10 cc. d'alcool méthylique; on réchauffe le mélange avec précaution, et l'on enflamme la vapeur qui sort du col du ballon. Il y a formation simultanée d'éther méthylique et d'éther méthylborique, qui donne une flamme nettement verte, les sels de potasse et de soude ne gênant pas la réaction, comme cela a lieu dans le procédé par incinération. De plus, le chauffage avec SO_3H_2 fait disparaître complètement HCl provenant du sel que la matière examinée peut renfermer, et l'on évite ainsi la formation possible du chlorure de méthyle, qui donne également une flamme verte. Ce procédé est simple et rapide, d'une application générale à toutes les matières alimentaires, plus spécialement aux viandes et aux produits de charcuterie, dont l'incinération est si désagréable. Sa sensibilité est supérieure à celle de la méthode usuelle des cendres.

Falsification du savon.

Par M. FRENSE.

Voici l'analyse de deux savons, dont l'un a été vendu, en mars 1901, aux criées municipales de Lyon, au prix de 40 francs les 100 kilog. ; de suite après l'analyse, la vente en a été arrêtée. L'autre a été vendu, en avril 1905, à un épicier d'une petite commune de l'Isère ; j'ignore le prix de vente de ce dernier, car, à ma demande, le détenteur a répondu « l'avoir acheté à un bon « prix, même au-dessous du prix ordinaire ».

	Savon de 1901	Savon de 1905
Perte à 100°.	69,66 p. 100	67,56 p. 100
Cendres.	17,60 —	18,74 —
Alcalinité des cendres en soude.	10,23 —	9,40 —
Acides gras.	7,70 —	8 —
Silice.	5,11 —	6,14 —

En prenant seulement le chiffre de 52 comme quantité d'acides gras des savons ordinaires, ces savons auraient la composition suivante :

Savon ordinaire environ	45 p. 100
falsifié par silicate de soude et eau.	85 —

A l'état frais, ces savons ont l'apparence des savons de bonne qualité, mais ils moussent peu et laissent sur la peau l'impression grasse des solutions alcalines (action due au silicate de soude) ; ils sont blancs, malgré des traces de matière colorante artificielle jaune rougissant par l'acide chlorhydrique, probablement un rouge Soudan. Par la dessiccation naturelle, ils deviennent rapidement durs et cassants, se contractent beaucoup et se couvrent d'efflorescences. Le savon de 1901 était vendu sous le nom de *savon de la Vierge*. Le savon de 1905 portait les marques suivantes : sur une face, en gros caractères : *Extra* ; sur les autres faces : *Savon Notre-Dame des Douanes, Extra supérieur, 72 p. 100 au moins, Marseille*.

Les 72 p. 100 au moins s'appliquaient probablement, dans l'esprit du fabricant, à la quantité d'eau.

Recherches sur l'action exercée par différents agents physiques et chimiques sur le gluten des farines de blé; conditions du dosage de cet élément,

Par M. E. FLEURENT,
Professeur au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

(Suite) (1).

III. — RECHERCHE DE LA MATIÈRE AZOTÉE ENTRAÎNÉE PENDANT L'EXTRACTION DU GLUTEN.

Ainsi qu'on le voit par les expériences relatées au chapitre précédent, l'emploi des eaux chargées de sulfate de chaux et de chlorure de calcium a pour conséquence l'entraînement d'une certaine proportion du gluten soumis à l'analyse, proportion variant de 0,4 à 0,5 p. 100 du produit total. Si ces conclusions sont exactes, il est clair que ces 0,4 à 0,5 p. 100 de matière azotée doivent se retrouver dans les eaux de lavage, à côté de la matière amylacée. Il était donc nécessaire, pour lever tous les doutes à ce sujet, de rechercher et de doser cette matière disparue, et d'établir ainsi le bilan de la méthode d'investigation.

Les expériences ci-dessous répondent, ainsi qu'on va le voir, à une double préoccupation : 1^o Y a-t-il du gluten entraîné lorsqu'on lave le pâton de farine dans les conditions les plus favorables indiquées précédemment ? 2^o Retrouve-t-on, à côté de l'amidon, le gluten entraîné par les eaux chargées de sulfate de chaux, de chlorure de calcium et de chlorure de sodium ?

Examinons le premier cas.

On sait que la farine de blé contient une certaine proportion de matière azotée soluble ; rechercher si, dans le malaxage que j'appellerai normal, il disparaît du gluten, revient donc à rechercher si, dans l'eau amylacée qui s'écoule, on trouve une proportion de substance azotée totale supérieure à la quantité que la farine renferme à l'état soluble.

Pour cela, on a pris deux échantillons de farine, et l'on y a dosé les matières azotées solubles par la méthode à laquelle j'ai fait allusion précédemment, mais en faisant usage d'eau ordinaire à la température de 16 degrés. Je fais remarquer en passant que les chiffres trouvés correspondent à ceux obtenus par l'emploi de l'eau glacée.

Cela fait, on a procédé, ainsi qu'il a été dit, à l'extraction du gluten ; l'eau de lavage a été ensuite complétée à 1 litre, agitée

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 429 et 495.

vivement, et, une partie aliquote ayant été prélevée, on y a dosé l'azote par la méthode de Kjeldahl ; on a calculé ensuite la matière azotée au moyen du coefficient 6,23. On a ainsi trouvé les résultats suivants :

		Matière azotée solubilisée	
		Par le procédé ordinaire	Par malaxage
Echantillon	1.	1,07	0,95
	2.	1,06	1,17

Ces chiffres montrent que, contrairement à l'opinion qu'on a pu se faire à ce sujet, on ne trouve pas, dans l'eau de lavage du pâton, une proportion de matière azotée solubilisée sensiblement supérieure à la proportion qui existe normalement dans la farine ; par suite, le gluten ne diminue pas sensiblement pendant l'extraction et le procédé de dosage mécanique en usage, convenablement appliqué, conduit à des résultats rationnels.

Examinons le second cas. Il est évident que, si les sels de calcium ont bien la propriété de solubiliser une partie du gluten, 1^o ces sels doivent augmenter la proportion d'extrait sec et de matière azotée soluble qu'on peut extraire d'une farine par le procédé ordinaire ; 2^o l'eau de lavage du pâton de farine doit contenir une proportion de matière azotée totale supérieure à la proportion normale de matière azotée soluble, la différence entre ces deux quantités indiquant précisément la quantité de gluten entraîné mécaniquement.

Voici les résultats des expériences relatives à la première de ces considérations :

	Extrait sec	Matière azotée dans l'extrait
Eau ordinaire	3,14	1,07
Eau distillée à 0 gr. 500 CaCl ² par litre.	3,46	1,27
— 0 gr. 500 SO ⁴ Ca — .	3,90	1,31
— 0 gr. 500 NaCl — .	3,75	»

Ces chiffres montrent que les sels de chaux et le chlorure de sodium augmentent la proportion de matière azotée solubilisée.

Les résultats correspondant à la seconde considération sont encore plus explicites. Ils ont été obtenus, comme précédemment, en dosant la matière azotée sur les eaux de lavage du pâton de farine, ces eaux étant successivement de l'eau ordinaire et de l'eau distillée contenant soit du chlorure de calcium, soit du sulfate de chaux, soit du chlorure de sodium :

	Matière azotée solubilisée	Diffé- rence
Eau ordinaire.	1,07	»
Eau distillée à 0 gr. 300 CaCl ² par litre.	1,50	0,43
— 0 gr. 500 SO ⁴ Ca —	1,58	0,51
— 0 gr. 500 NaCl —	1,38	0,31

Ainsi qu'on le voit, non-seulement on retrouve, dans l'eau de lavage du pâton de farine, la matière azotée en excès dont les expériences relatées au chapitre II permettaient de soupçonner la présence, mais cet excès se retrouve intégralement dans la colonne « différence », confirmant ainsi les conclusions tirées précédemment relativement à l'action du chlorure de calcium, du sulfate de chaux et du chlorure de sodium.

Les conclusions les plus générales qu'on peut tirer des expériences précédentes sont surtout intéressantes au point de vue de la recherche de la méthode la plus sûre à employer pour le dosage du gluten dans le contrôle scientifique et commercial des farines de blé. Tout d'abord, en effet, ces expériences complètent celles que j'ai publiées antérieurement, relativement à l'action générale des sels de chaux, en précisant l'action particulière de chacun de ceux qu'on rencontre le plus fréquemment dans les eaux qui sont distribuées dans les laboratoires. Elles montrent, de plus, aux praticiens que, si la connaissance du degré hydrotimétrique de l'eau qu'ils emploient constitue une indication précieuse, elle n'est pas suffisante et doit toujours être complétée par le dosage des différents éléments calcaires qui composent la matière minérale contenue dans cette eau.

Enfin, ces expériences indiquent à certains chimistes particuliers et à divers laboratoires administratifs l'erreur qu'ils commettent en employant, pour leurs analyses, soit simplement de l'eau distillée, soit le plus souvent de l'eau distillée additionnée d'une proportion relativement élevée de sulfate de chaux seul, ou le plus souvent de chlorure de calcium. Si l'on veut, en effet, constituer soi-même l'eau qui doit servir à l'extraction mécanique du gluten des produits soumis à l'analyse, c'est au bicarbonate de chaux qu'il est préférable de s'adresser, ce sel étant employé soit seul, à la dose correspondant à 100 milligr. de CaO par litre, soit tout au moins à la dose correspondant à 85-90 milligr., l'appoint étant formé par du sulfate de chaux ou du chlorure de calcium, la proportion de chacun de ces deux derniers sels ne dépassant pas 10 à 15 milligr. de CaO.

Pour terminer cette partie de mon travail, il n'est pas sans intérêt de rechercher quelle peut être la nature de la substance

azotée entraînée pendant le malaxage à l'eau contenant soit du sulfate de chaux, soit du chlorure de calcium, soit du chlorure de sodium. On sait, d'après mes expériences et celles de MM. Osborne et Woorhees, que le gluten des farines de blé tendre est formé, pour les 98/100, par un mélange de gliadine et de gluténine ; à ces produits il faut ajouter une troisième substance, la conglutine, dont j'ai signalé la présence pour 0,8 à 1,3 p. 100, et une quatrième, de la nature des globulines, sur laquelle les précédents auteurs américains ont attiré l'attention. D'après ces derniers auteurs, la proportion de globuline renfermée dans le grain de blé varie de 0,5 à 0,7 p. 100. On sait que les globulines diffèrent de l'albumine végétale par leur insolubilité dans l'eau, et des albuminoïdes du gluten par leur solubilité dans les sels neutres, notamment dans le chlorure de sodium.

Or, il se trouve précisément que la proportion de matière azotée entraînée par le sulfate de chaux et le chlorure de calcium varie de 0,4 à 0,5 p. 100 et s'élève à 0,71 p. 100 avec la solution de chlorure de sodium à 10 p. 100, concentration la plus favorable à l'extraction de la globuline de la farine de blé.

Il est donc probable que c'est cette globuline qui est entraînée par les eaux contenant les sels neutres, chlorure de calcium, sulfate de chaux et chlorure de sodium, et qu'ainsi s'explique en même temps l'action du bicarbonate de chaux, la globuline étant, par définition, insoluble dans les solutions des sels acides.

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Destruction des matières organiques par la méthode azoto-mangano-sulfurique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1904). — Nous avons fait connaître dans ce Recueil (1901, p. 422) un procédé de destruction des matières organiques imaginé par M. Denigès et applicable à la recherche des poisons minéraux, notamment de l'arsenic, procédé fournissant, sans précipitation préalable, des liquides incolores et limpides pouvant être soit introduits tels quels dans l'appareil de Marsh, soit soumis à l'électrolyse ou à l'action réductrice de l'acide hypophosphoreux. Le procédé repose sur l'emploi d' AzO^3H agissant à chaud en présence du permanganate de potasse et d'une assez forte proportion de SO^2H^2 concentré.

M. Bertrand ayant montré (1) qu'il y a inconvénient à employer de fortes proportions d'acide lorsqu'il s'agit de rechercher de faibles traces d'arsenic, M. Denigès s'est appliqué à modifier son mode opératoire.

De toutes les matières organiques qu'on est appelé à détruire, la plus résistante est la matière grasse; alors qu'il suffit de 20 cc. de SO^4H^2 et de 125 à 130 cc. d' AzO^3H pour détruire 100 gr. de muscle, de foie, de rein ou de cerveau, il faut douze à treize fois plus de SO^4H^2 et cinq à six fois plus d' AzO^3H pour détruire 100 gr. de graisse; mais M. Denigès a constaté que, dans la première partie de l'attaque azoto-manganique, après désagrégation des organes, la matière grasse mise en liberté, lorsqu'elle est bien lavée, ne retient plus aucune parcelle des substances minérales que pouvaient renfermer ces organes.

Il n'y a donc aucune utilité à détruire la matière grasse, et l'on peut se contenter, pour effectuer la deuxième partie de l'opération, de séparer la matière grasse par filtration.

A la suite de ces recherches, M. Denigès a définitivement adopté le mode opératoire suivant :

On introduit, dans une capsule en porcelaine d'une capacité de n litres, n fois 100 gr. de matières à détruire coupées en fragments grossiers; on ajoute n fois 80 cc. d' AzO^3H ($D = 1,39$ à $1,40$) purifié d'après la méthode de M. Bertrand (1) et n cc. de solution de permanganate de potasse à 1 p. 100 (2); on chauffe doucement la capsule, placée sur un disque en tôle de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, perforé, au centre, d'un orifice de 4 à 5 centimètres de diamètre.

Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, suivant la nature de l'organe (le muscle se détruit plus vite que le foie ou le rein), la désagrégation est complète, et l'effervescence du début a fait place à une ébullition tranquille. Avec le foie et le rein, à cause de l'urée et des produits ammoniacaux, avec les poils et les cheveux, à cause du carbonate de chaux, il se forme plus de mousse qu'avec les autres organes; si cette mousse est abondante, on la brise avec un agitateur; il peut même être nécessaire de retirer le feu momentanément.

Cette partie de l'opération terminée, on ajoute n 80 cc. d'eau distillée; on fait bouillir pendant dix minutes environ; on enlève le feu, et l'on refroidit la capsule; lorsque la graisse est solidifiée, on décante le liquide sur un tampon de laine de verre, et on le recueille dans une capsule de n litres; on verse sur le résidu graisseux n fois 40 cc. d'eau bouillante; on fait refroidir de

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 401.

(2) S'il s'agit de rechercher le plomb, il faut supprimer l'addition de permanganate de potasse, mais alors la destruction est plus lente et l'on est obligé d'employer plus d' AzO^3H .

nouveau, et l'on décante sur la même laine de verre ; on lave à deux reprises avec n fois 20 cc. d'eau froide ; les liquides de décantation et de lavage sont additionnés de n fois 4 cc. de SO^4H^2 pur ; on couvre avec un entonnoir dont la douille est coupée près de l'évasement et dont le bord s'applique au-dessous du bec de la capsule ; on fait bouillir jusqu'à réduction à n fois 100 cc. ; chaque cc. de liquide équivaut à 1 gr. de substance à détruire.

Pour la destruction définitive (cas des organes viscéraux, des muscles, de la moelle et du cerveau), on prend, par exemple, 100 cc. de liquide de première destruction, qu'on introduit dans une capsule d'un litre ; on ajoute 16 cc. de SO^4H^2 pur, et l'on recouvre d'un entonnoir semblable à celui dont on s'est servi précédemment ; on fait bouillir, en ayant soin de ralentir le feu lorsque l'effervescence est trop vive ; à ce moment, les vapeurs nitreuses cessent d'apparaître ; la masse noircit et se boursoufle, pendant que des fumées blanches commencent à se montrer ; on soulève l'entonnoir, et l'on fait couler, par minces filets, sur le pourtour de la capsule, 10 cc. d' AzO^3H ; un torrent de vapeurs nitreuses se dégage ; on chauffe de nouveau, jusqu'à émission de fumées blanches ; on ajoute alors, de la même façon que précédemment, 10 cc. d' AzO^3H , et l'on réitère cette partie de l'opération encore une fois avec 5 cc. d' AzO^3H .

Cela fait, on chauffe jusqu'à ce que la masse brune n'émette plus de gaz ; on introduit dans la douille de l'entonnoir un petit entonnoir à longue tige capillaire, et, en s'aidant d'un flacon-siphon, on fait couler, dans le liquide de la capsule, AzO^3H goutte à goutte (environ 40 à 60 gouttes par minute) ; on diminue le nombre des gouttes lorsque la couleur du liquide s'affaiblit, et l'on cesse lorsque la décoloration est complète ; le volume du résidu est alors, généralement, de 12 à 15 cc. ; après refroidissement, on ajoute 60 à 70 cc. d'eau ; on fait bouillir, et l'on porte le volume à 100 cc. ; 1 cc. de ce nouveau liquide correspond encore à 1 gr. de matière.

Quant aux graisses, on peut, après dessiccation suffisante, soit les dissoudre dans le chloroforme et, après filtration et lavage, évaporer la solution chloroformique, soit les détruire à part intégralement. Dans ce dernier cas, à chaque portion de 10 gr. de corps gras, il faut ajouter 25 cc. de SO^4H^2 pur, chauffer jusqu'à formation d'une masse noire, enlever du feu, ajouter 10 cc. d' AzO^3H et continuer la même série d'opérations qui a été indiquée plus haut pour la destruction de 100 cc. de solution nitrique d'un organe quelconque.

Pour la destruction des os et des productions épidermoïdes, on emploie 25 cc. de SO^4H^2 de moins qu'il n'est indiqué pour chaque portion de 10 gr. de graisse trouvée dans ces produits organisés.

Pour 400 cc. de lait, on emploie seulement 60 cc. de SO^4H^2 .

Afin d'éviter une précipitation par l'hydrogène sulfuré, dont M. Armand Gautier a montré les inconvénients, on peut combiner la méthode de M. Denigès avec le procédé Gautier-Bertrand ; à cet effet, on ajoute, au liquide d'épuisement de la masse noire liquide obtenue, un peu de SO^4H^2 et d' AzO^3H ; on évapore jusqu'à brunissement, et l'on décolore par des affusions continues d' AzO^3H tombant goutte à goutte dans le liquide bouillant placé dans une capsule couverte d'un entonnoir. On arrive ainsi à employer des doses relativement faibles des deux acides pour obtenir une solution incolore des produits arsénicaux contenus dans une forte quantité de pièces anatomiques.

Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait. —

M. NICOLAS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 avril 1905). — MM. Marion et Manget ont proposé, pour reconnaître la présence du formol dans le lait, de recourir à l'emploi de l'amidol ou du diamidophénol, qui, ajoutés au lait normal, au lait carbonaté ou au lait boraté, donne une coloration saumon, tandis qu'avec le lait formolé, on observe une coloration jaunserin (1).

On peut, d'après M. Nicolas, se servir des mêmes réactifs dans des conditions où ils se montrent d'une sensibilité plus grande, et le procédé qu'il propose est basé sur les propriétés que possèdent les métadiazines de donner, avec les aldéhydes, une fluorescence verte ; cette fluorescence est très manifeste avec la métaphylène-diamine, ainsi qu'avec le diamidophénol et avec l'amidol (chlorhydrate de diamidophénol).

La réaction est plus rapide à chaud qu'à froid.

Les liquides exempts d'aldéhyde se colorent en rouge, puis en brun, mais ils ne donnent pas de fluorescence.

La fluorescence apparaît malgré la présence des acides acétique et lactique et d'une très faible proportion d' HCl et de SO^4H^2 ; les alcalis l'empêchent de se produire.

Pour rechercher le formol dans le lait, on précipite la caséine à l'aide de l'acide acétique ou de l'acide lactique ; on filtre ; on ajoute au filtratum quelques cristaux d'amidol ; au bout de quelques instants, la fluorescence se produit.

La précipitation de la caséine peut être réalisée au moyen du chlorure de sodium ou, de préférence, à l'aide du sulfate de magnésie, dissous à saturation dans le lait ; on obtient ainsi des liquides limpides, sur lesquels on peut faire la réaction à froid ; si l'on voulait chauffer, dans le but de la rendre plus rapide, il faudrait, au préalable, précipiter, à l'aide de l'acide acétique, les matières albuminoïdes coagulables et filtrer ensuite.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 407.

La fluorescence verte est visible avec un lait ne contenant pas plus de 1/500 000 de formol à 40 p 100.

Recherche de l'antipyrine dans le pyramidon. — M. P. BOURCET (*Bull. de la Soc. chimique de Paris* du 5 mai 1905, p. 572). — Le pyramidon (diméthylamido-antipyrine) étant d'un prix plus élevé que celui de l'antipyrine, on l'additionne quelquefois frauduleusement d'antipyrine. Pour reconnaître cette falsification, M. Paul Bourcet propose le procédé suivant : on prend 1 ou 2 centigr. du pyramidon suspect, qu'on dissout dans 4 à 5 cc. d'eau distillée ; on ajoute 2 gouttes de SO_2H^2 et quelques parcelles de nitrite de soude cristallisé ; si le pyramidon ne contient pas d'antipyrine, le mélange prend immédiatement une coloration bleu-violet et devient assez rapidement incolore, surtout en présence d'un excès de nitrite de soude ; si le pyramidon contient de l'antipyrine, on perçoit également la coloration bleu-violet, mais celle-ci est remplacée par une coloration bleu-verdâtre d'autant plus intense que le mélange contenait plus d'antipyrine.

On peut, par ce procédé, reconnaître la présence de l'antipyrine dans un mélange n'en contenant pas plus de 2 p. 100.

Composition du lait de chamelle. — M. BARTHE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 avril 1905). — Grâce à l'obligeance de MM. Delluc et Chaput, pharmaciens militaires en séjour dans l'Algérie, M. Barthe a pu réunir un certain nombre d'analyses de lait de chamelle, malgré la difficulté qu'on éprouve à obtenir que les Arabes consentent à enlever du lait aux femelles qui nourrissent.

Le lait de chamelle se distingue par sa blancheur éclatante ; le beurre est absolument incolore. La matière albuminoïde se coagule facilement à froid, par addition d'acide acétique ; au contraire, la matière albuminoïde du lait de femme ne se coagule pas, même à chaud, sous l'action de l'acide acétique.

Nous publions ci-dessous les chiffres représentant la moyenne des analyses qui ont été faites, et nous mettons en regard la composition moyenne du lait de femme d'après Kœnig :

	Chamelle	Femme
Extrait à 100 degrés.	123 gr. 95	125 gr. 90
Matières minérales	7 — 00	3 — 10
Beurre	53 — 79	37 — 80
Lactose anhydre.	32 — 64	62 — 10
Caséine.	29 — 78	22 — 90

Ces chiffres montrent que la composition du lait de chamelle s'éloigne sensiblement de celle du lait de femme ; il est plus riche en matière grasse et plus pauvre en lactose.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Un nouveau minéral de thorium. — M. R. DUNSTAN (*Min. Engineer*, 1905). — Le poids spécifique de ce minéral est de 9.32.

Il a été découvert dans les *tailings* provenant du lavage de sables à pierres précieuses, près de Balangoda (Ceylan).

Sa composition est la suivante :

Oxyde de thorium	76.22
Oxydes de cérium, de lanthane, de didyme	8.04
Oxyde de zirconium	traces
Oxyde d'uranium	12.33
Peroxyde de fer	0.35
Oxyde de plomb	2.87
Silice	0.12

M. W. D. Holland, auteur de la découverte, a donné à ce nouveau minéral le nom de *thorianite*.

P. T.

Recherche de petites quantités de soufre en présence de grandes quantités de fer. — M. HENRIQUE HAUSER (*Anales de la Sociedad Espanola de fisica y quimica*, mai 1904). — Le chlorure ferrique ne contenant que des traces de SO^2H^2 donne un précipité de sulfate de baryum qui est assez lent à se produire et retient toujours du fer. En ayant la précaution de réduire le composé ferrique à l'état de composé ferreux, au moyen du zinc pur et d'HCl, la précipitation du sulfate de baryum est immédiate et complète. G. P.

Analyse de briquettes de ferro-nickel. — M. J. H. JAMES (*Journal Soc. of chemical Industry*, 1904, p. 3). — L'auteur dose les éléments suivants : silice, oxyde de fer, alumine, chaux, magnésie, oxydes de cuivre et de nickel, anhydrides sulfurique et phosphorique et matières volatiles.

1° On traite 1 gr. de l'échantillon par HCl et SO^2H^2 ; puis on fond le résidu à l'aide du carbonate de soude; la solution est électrolysée pour cuivre; le fer, entraînant le phosphore, est séparé par AzH^3 , et le phosphore est dosé comme de coutume; on dose le nickel électrolytiquement dans la solution filtrée.

2° On attaque 2 gr. de l'échantillon par HCl, et le résidu est fondu à l'aide du carbonate de soude; après séparation de la silice, la solution est précipitée par AzH^3 , qui sépare le fer de l'alumine. Le fer est séparé électrolytiquement par la méthode Brown, l'alumine restant en solution.

La solution ammoniacale filtrée sert au dosage de la chaux ou de la magnésie.

3° Le soufre est déterminé par fusion de 1 gramme de matière avec un mélange oxydant.

4° Les matières volatiles sont déterminées par calcination au creuset de platine.

P. T.

Dosage du mercure. — M. W. WHITTON (*Min. Report*, 1904, p. 438). — La méthode préconisée par l'auteur, particulièrement pour les minerais de mercure à faible teneur, est celle de la distillation-amalgamation, dans laquelle le mercure est fixé et dosé sous forme d'amalgame d'or ou d'argent.

L'appareil conseillé par l'auteur consiste en un petit cylindre vertical en acier, surmonté d'un disque poli, par dessus lequel on met une capsule en laiton. Entre celle-ci et le disque poli, on introduit une mince feuille d'argent ; le tout est maintenu rigide à l'aide d'un étrier à vis.

Le minerai de mercure est mélangé à de la limaille de fer et introduit dans le cylindre ; on place ensuite la feuille d'argent, puis la petite capsule refroidissante, qu'on remplit d'eau ; on chauffe pendant 17 minutes, en maintenant l'eau en ébullition modérée, la température de la lame d'argent étant ainsi toujours inférieure à la température de condensation du mercure.

Le mercure distille et fournit un amalgame d'argent très adhérent. La lame d'argent est pesée avant et après l'opération.

D'après l'auteur, les résultats fournis par cette méthode sont, au point de vue de l'exactitude, supérieurs aux méthodes par voie humide, et même à la méthode par distillation en présence de la chaux.

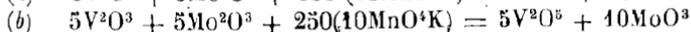
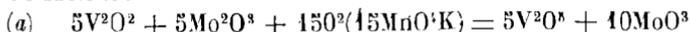
P. T.

Dosage d'un mélange d'acide molybdique et d'acide vanadique. — M. B. GLASMANN (*Chem. Zeit. Rep.* 1905, p. 85).

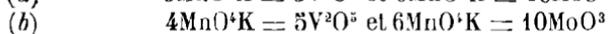
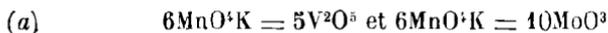
— L'acide molybdique en solution dans HCl se comporte de la même façon en présence du zinc ou du magnésium, de sorte que, si l'on opère sur deux solutions d'un même volume, la réaction est la suivante :

- (a) avec le zinc → bioxyde de vanadium + sesquioxyde de molybdène
(b) avec le magnésium → trioxyde de vanad. + sesquioxyde de molybd.

En traitant ces derniers oxydes par le permanganate de potasse, on obtient :



On a donc :



L'auteur assure que la méthode donne de très bons résultats.

L. G.

Dosage du mercure dans les composés organiques. — MM. E. RUPP et P. NOLL (*Chem. Zeit. Rep*, 1903, 85).

— On prend 0 gr. 3 de substance (par exemple de salicylate de mercure), qu'on traite par 4 gr. de sulfate de potasse et 5 cc. de SO^+H^2 concentré dans un ballon de 150 cc. ; ce ballon est muni d'un tube à entonnoir de 40 à 50 cc. ; on fait bouillir jusqu'à ce que la solution soit parfaitement liquide ; on fait couler ensuite, par l'entonnoir du tube ascendant, 10. cc. de SO^+H^2 concentré, pour rincer ce tube ; puis on l'enlève ; on introduit dans le ballon 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de permanganate de potasse, et l'on chauffe encore pendant quelques minutes, afin de décolorer la solution ; après refroidissement, on étend à 100 cc. ; on ajoute 2 cc. de solution d'alun de fer, et l'on titre avec une solution de sulfocyanure N/10, en agitant continuellement, jusqu'à ce qu'on obtienne une coloration rouge.

1 cc. sulfocyanure N/10 = 0,010015 de mercure.

L. G.

Recherche de l'arsenic. — M. E. W. MANN (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 806). — Des expériences comparatives, effectuées sur les divers procédés de recherche de l'arsenic, ne permettent de conserver que ceux de Gutzeit et de Marsh-Berzélius.

Avec 4/1.000 de milligr. d'arsenic, on obtient un anneau de Marsh. La présence du fer dans le zinc diminue la sensibilité du réactif de Gutzeit.

L'auteur a trouvé 1/1.000.000 d'arsenic dans les acides citrique, tartrique, sulfurique et azotique, le borax et le carbonate de chaux précipité ; 1 à 3/1.000.000 dans les acides acétique, lactique, bromhydrique, l'alun de potasse, les chlorure, bromure et phosphate d'ammonium, le bromure, le citrate et le tartrate de potassium, le chlorure de calcium, le citrate de lithium, le sulfate et l'iodure de sodium ; 3/1.000.000 dans le fer réduit et le soufre précipité.

A. D.

Dosage volumétrique du plomb. — M. G. CERVI (*Industria chimica*, 1904, p. 289). -- *Principe de la méthode.* — Le bichromate de potasse précipite complètement le plomb ; l'excès de bichromate peut être dosé par addition d'iodure de potassium et dosage de l'iode mis en liberté.

La solution de bichromate est obtenue avec 7 gr. 117 de sel

pur par litre ; 1 cc. de cette solution correspond à 0 gr 01 de plomb.

La solution d'hyposulfite est à 36 gr. par litre ; on la titre en mesurant 20 cc. de solution de bichromate, qu'on dilue à 100 cc. environ ; on ajoute 10 cc. de solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium pur exempte d'iode et 10 cc. de SO_2H_2 à 1,4 ; on titre l'iode libre en ajoutant à la fin de l'empois d'amidon.

Pour doser le plomb, on neutralise la solution azotique par l'ammoniaque ; on acidule à l'aide d'un peu d'acide acétique, et l'on ajoute 2 gr. d'acétate de soude ; on chauffe à l'ébullition ; on verse un volume déterminé de solution de bichromate, de façon à avoir environ 10 à 20 cc. en excès ; on porte à 250 cc. ; on filtre ; on prélève 100 cc., et l'on titre l'excès de bichromate à l'aide de l'hyposulfite de soude. A. D.

Nouvelle méthode de dosage du fer. — MM. TARUGI ET SILVATICI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1904, p. 637). — *Principe.* — La coloration rouge produite par le sulfocyanure sur un sel ferrique disparaît par addition d'oxalate de potassium, dès que tout le fer est transformé en oxalate.

On emploie une solution d'oxalate de potasse ($\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$, H_2O) à 10 gr. 4 par litre.

Cette solution est titrée avec la solution de permanganate de potasse à 3,16 p. 1.000.

10 cc. de solution oxalique exigent 20 cc. de permanganate de potasse.

La solution de sulfocyanure, qui ne sert que de réactif indicateur, est arbitraire ; on emploie de préférence une solution N/10.

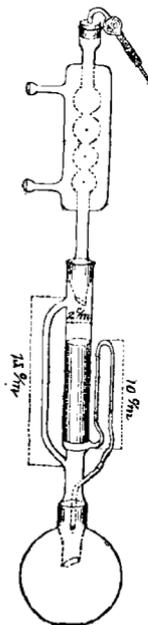
Le fer est complètement peroxydé ; la solution est presque neutralisée par un alcali quelconque et traitée par la solution oxalique jusqu'à décoloration du sulfocyanure de fer. Chaque cc. de solution d'oxalate de potasse correspond à 0 gr. 00186673 de fer. A. D.

Recherche et dosage de l'étain dans les denrées alimentaires (*Pharmaceutische Centralhalle*). — Pour rechercher l'étain dans les denrées alimentaires, on calcine au rouge sombre 50 gr. de substance dans une capsule de porcelaine ; on traite le charbon obtenu par HCl concentré, et l'on recherche l'étain par les réactions connues.

Pour doser l'étain, on prend 10 gr. de substance sèche et grossièrement pulvérisée, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer avec 50 cc d' AzO_3H ($D = 1.4$) ; on chauffe légèrement ; après la réaction terminée, on ajoute de nouveau 10 gr. de subs-

rance et 50 cc. d' AzO^3H ; après cette nouvelle réaction achevée, on ajoute encore 50 cc. d' AzO^3H ; on laisse reposer pendant douze heures ; ce temps écoulé, on verse le mélange dans une capsule de porcelaine ; on évapore au bain-marie en consistance sirupeuse ; on ajoute de l'eau ; on passe à travers un filtre ne laissant pas de cendres, qu'on calcine dans un creuset de platine ; on chasse la silice en évaporant avec le fluorure d'ammonium, et l'on pèse l'acide stannique. Par cette méthode, on a trouvé dans le pain 0,0017 à 0,031 d'étain pour 100 ; dans le pain d'épices, 0,0275 pour 100.

Dosage de la glycérine. — MM. D^r SHUKOFF et D^r P. I. SCHESTAKOFF (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1905, p. 294). —



On concentre la glycérine au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 80° (avant de faire cette concentration, on neutralise la glycérine par une solution de potasse, si elle est acide) ; on pèse une quantité du liquide sirupeux, qui doit contenir 1 gr. glycérine pure, et on le mélange avec 20 gr. de SO^3Na^2 desséché et pulvérisé ; on obtient une masse qu'on peut facilement introduire dans un appareil à extraction ; on ne peut pas se servir du Soxhlet ordinaire, car, l'extraction se faisant avec l'acétone, les bouchons seraient vite détériorés ; aussi les auteurs conseillent-ils de se servir de l'appareil ci-joint, dont toutes les parties sont rodées. Lorsque l'extraction est terminée, on distille l'acétone, et le ballon qui contient la glycérine est introduit dans une étuve dont la température est maintenue vers 75°-80° ; on laisse le ballon à cette température pendant 4 ou 5 heures ; on pèse ensuite le ballon taré, qui doit être bouché, et l'on a la quantité de glycérine. Pour les glycérines à un titre supérieur à 40 p. 100, la concentration au bain-marie est inutile.

L. G.

Recherche de l'acide nitrique par la réaction de la diphénylamine. — M. FRERICHS (*Chem. Zeit. Rep.*, 1905, p. 84). — La réaction de la diphénylamine n'est pas propre à AzO^3H seul, mais elle se produit aussi avec les sels ferriques, les chromates, etc.

Pour trouver AzO^3H en présence de ces derniers sels, il faut opérer de la manière suivante : on ajoute à la solution à essayer

10 cc. de SO^2H^2 étendu, et l'on agite avec 20 cc. d'éther; on filtre ensuite la couche éthérée sur un filtre non mouillé, et l'on ajoute au filtratum un cristal de diphénylamine et 5 à 10 cc. de SO^2H^2 concentré; on obtient ainsi une coloration bleue foncée.

L'iode et le brome n'empêchent pas la réaction, mais l'acide chromique est nuisible. On peut se débarrasser de l'iode, du brome et de l'acide chromique, en agitant la solution éthérée avec un peu de SO^2H^2 et en filtrant cette deuxième solution éthérée comme la première; dans le filtratum il ne reste que AzO^3H , qu'on caractérise comme on l'a indiqué ci-dessus.

L. G.

BIBLIOGRAPHIE

Précis d'analyse chimique quantitative, par E. BARRAL, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon. 4 vol. in-18 de 864 pages, avec 310 figures, 12 fr. (J.-B. Baillière et fils éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris.)

Le *Précis d'analyse chimique quantitative* de M. Barral est divisé en quatre parties.

Dans la première, sont indiquées les *opérations* spéciales à l'analyse quantitative; ce chapitre est illustré d'un grand nombre de figures, permettant au lecteur de se passer de longues descriptions.

La seconde partie est consacrée aux *réactifs* employés spécialement dans l'analyse quantitative.

M. Barral a donné une très grande importance à la troisième partie, comprenant les *méthodes générales* de dosage; il s'est attaché à les décrire avec clarté et précision, sans nuire à la minutie des détails opératoires. Cette troisième partie a beaucoup d'importance au double point de vue de l'enseignement de la chimie analytique et de l'éducation des chimistes analystes, auxquelles la connaissance des méthodes générales est nécessaire pour comprendre et appliquer, dans leurs détails, les nombreux procédés analytiques. Parmi les méthodes pondérales, l'étude de l'analyse électrolytique a été l'objet d'un développement spécial. Les méthodes volumétriques, très importantes par la rapidité et la facilité avec lesquelles on obtient les résultats, ont été également l'objet d'une étude très détaillée.

Enfin, la quatrième partie, de toutes la plus importante, est consacrée aux *dosages et séparations* des éléments et de leurs dérivés.

Pour indiquer les principales méthodes pondérales, volumétriques et physiques, l'auteur a adopté des *caractères typographiques différents*, suivant qu'il s'agissait de *méthodes de choix*, utilisées le plus fréquemment pour leur exactitude et leur facilité d'exécution, ou de *méthodes secondaires*, d'un usage moins fréquent, d'une précision moindre ou d'une mise en œuvre plus difficile.

M. Barral a consacré de nombreuses pages à l'analyse organique élémentaire, ainsi qu'aux principales méthodes de dosage de beaucoup de *substances organiques* et d'*alcaloïdes* naturels employés en pharmacie, en médecine, dans l'industrie, le commerce et les arts.

L'idée directrice de ce *Précis d'analyse quantitative* est la même qui a guidé l'auteur dans le *Précis d'analyse qualitative* paru l'année dernière : faciliter l'étude de l'analyse chimique, en simplifiant et en précisant le choix des méthodes destinées à résoudre les problèmes d'analyse les plus fréquents.

ERRATA.

Dans l'article intitulé *Progrès de la chimie analytique aux Etats-Unis*, paru dans le n° de mai 1905, p. 205, 6^e ligne, lire : *M. Witehead*, au lieu de : *M. Witehoad*; p. 208, 24^e ligne, lire : *Cullum*, au lieu de : *Tullum*.

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, 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^e).

CHIMISTE diplômé, 27 ans, ex-assistant dans le laboratoire de chimie analytique d'une Université suisse, cherche place dans laboratoire ou usine. — Adresser les demandes au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales K. T.

A VENDRE balance Becker, sensible au 1/5 de milligr., à fléau court, ayant servi à peine un mois, un moufle et un bain-marie en cuivre. La boîte de poids comprend une série de 400 gr. en cuivre et les divisions du gramme en platine. — S'adresser à M. Videau, 47, cours de la Martinique, à Bordeaux.

A CÉDER laboratoires Cottin, analyses médicales et bactériologie. Pour plus de détails, voir aux annonces.

Le Gérant : C. CRINON.

LAYAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & C^o.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'emploi des vases en nickel dans les laboratoires,

PAR M. L. L'HÔTE.

Dans ces dernières années, le prix du platine a singulièrement progressé au grand regret des chimistes. L'industrie métallurgique fabrique aujourd'hui des capsules, des creusets et des nacelles en nickel pur, qui, en raison des propriétés de ce métal, ont des emplois assez restreints et ne peuvent pas, par conséquent, remplacer le platine.

En effet, le nickel est attaqué par les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique soit concentrés, soit dilués. Par contre, il résiste bien aux alcalis ; on fait usage de creusets en nickel pour les attaques à la potasse et à la soude.

Il se carbure facilement ; chauffé au rouge sur un bec Bunsen, il est altéré. Dans ces conditions, un vase préalablement taré change nécessairement de poids.

I. — On sait que la dorure est employée pour le platine. A l'Exposition de 1900, dans la section allemande, on remarquait de grands appareils en platine pour la concentration de l'acide sulfurique, qui avaient été recouverts d'or dans le but de préserver le platine de l'attaque par l'acide sulfurique impur des chambres. Ces alambics présentaient une durée de 12 à 15 ans.

Nous avons pensé à dorer galvaniquement le nickel. Le métal précieux adhère très bien, si l'on a soin de compléter la dorure par un brunissage soigné.

Dans une capsule ainsi préparée, on peut, sans inconvénient, faire bouillir et évaporer à siccité des acides concentrés ou dilués. Il y a lieu, toutefois, d'éviter de chauffer à *haute température* la capsule avec son résidu, car l'or et le nickel donneraient un alliage dont les propriétés seraient ramenées à celles du nickel primitif.

II. — Si, au lieu de chauffer le nickel sur un bec de gaz, on effectue l'opération dans un fourneau à moufle (fourneau de sucrerie), le métal se recouvre d'une patine protectrice d'oxyde qui n'augmente pas de poids en prolongeant l'action de la chaleur.

Ces capsules patinées sont utilisées pour l'analyse du lait. En procédant parallèlement au dosage de l'extrait et des cendres dans des capsules de platine et dans des capsules de nickel patiné de 70 mm. de diamètre sur 20 mm. de hauteur, on obtient les mêmes résultats. Il s'agit, bien entendu, de l'analyse d'un liquide non acide.

III. — Nous avons essayé également de platiniser le nickel. Ici l'adhérence du métal précieux est faible et les vases se détériorent rapidement.

Caractérisation du molybdène,

Par M. P. TRUCHOT.

La réaction que nous décrivons, pour déceler des traces de molybdène, ne paraît pas être connue de tous les chimistes, et la plupart des ouvrages classiques de chimie analytique ne la signalent pas.

Cette réaction consiste à chauffer l'acide molybdique obtenu soit par grillage modéré du sulfure naturel (caractérisation de la molybdénite) ou du sulfure artificiel, ou des produits de condensation du grillage d'un minerai quelconque (après élimination préalable du soufre) avec de l'acide sulfurique concentré, dans une capsule de porcelaine.

On chauffe jusqu'à disparition *presque complète* des vapeurs d'anhydride sulfurique ; on laisse parfaitement refroidir ; puis on souffle à plusieurs reprises avec l'haleine sur la capsule. En présence de traces de molybdène, il se développe immédiatement, dans ces conditions, une *superbe coloration bleue*, qui va en augmentant suivant la quantité de molybdène présente. Il est essentiel de ne pas ajouter même une goutte d'eau.

Cette action permet de déceler facilement un centième de milligr. d'acide molybdique.

En présence du vanadium, on obtient une coloration verte, due au mélange des couleurs jaune et bleue.

Sur la détermination quantitative du colibacille dans les eaux d'alimentation,

Par le Dr ALBERT GAUTIÉ

Préparateur à la Faculté de médecine de Toulouse.

Pendant longtemps, les hygiénistes ont émis, sur la présence du *Bacterium coli* dans les eaux de boisson, des opinions tout à fait opposées. Les uns, prétendant que ce microbe était ubi-

quitaire, n'attribuaient à sa présence aucune signification ; les autres, au contraire, le considérant comme un indice certain de contamination par des matières fécales, déclaraient impropres à l'alimentation toutes les eaux qui le renfermaient.

Entre ces deux opinions contradictoires et également exagérées, il y a place pour une troisième, qui nous semble devoir être acceptée sous peu par la majorité des bactériologistes : ce n'est pas la présence du *B. coli* dans une eau qui est importante, mais c'est son abondance ou sa rareté. Cette opinion est, d'ailleurs, soutenue aujourd'hui par des maîtres éminents, et c'est celle que dernièrement professaient M. R. Koch et ses collaborateurs à l'Office sanitaire impérial d'Allemagne, après avoir constaté combien il était difficile de déceler le bacille typhique dans l'eau, à cause de sa grande rareté dans ce milieu (1).

On ne peut pas considérer, en effet, de la même façon deux eaux qui renferment l'une et l'autre le colibacille, mais dont il faut prendre 1 litre pour le mettre en évidence dans la première, tandis qu'il suffit de 1 cc. ou même de quelques gouttes seulement pour la seconde. Nous estimons aussi que, si l'on voit augmenter dans de grandes proportions ce microbe dans une eau où il était habituellement en petite quantité, ce fait a presque autant d'importance que lorsqu'il apparaît tout à coup dans une eau où il n'existait pas auparavant. La recherche du *B. coli* présente donc toujours un grand intérêt pratique, mais il ne suffit plus de le déceler dans une eau d'alimentation ; il faut encore savoir en quelle quantité il s'y trouve.

MM. Petruschky et Pusch, en Allemagne, ont déjà publié le procédé qu'ils emploient pour effectuer ce dosage (2). Quant à nous, nous préférons nous servir de la méthode de M. Péré, dont nous avons pu depuis longtemps apprécier la valeur et qui a toujours donné d'excellents résultats, soit à M. le professeur Guiraud, soit à nous-même, dans le laboratoire d'hygiène de l'Université de Toulouse.

On sait que le principe de la méthode consiste à additionner l'eau suspecte d'une petite quantité de bouillon-peptone, afin de la transformer en milieu nutritif, et d'une proportion déterminée d'acide phénique destiné à mettre obstacle à la pullulation d'un

(1) TALAYRACH, *La lutte contre la fièvre typhoïde* (Compte rendu d'une mission en Allemagne), *Archives de méd. et de pharm. militaires*, 1903, t. XLII.

(2) *Zeitschrift für Hygiene*, 1903, t. XLIII, p. 304.

grand nombre de germes saprophytes, sans nuire au développement du *B. coli* ou des espèces voisines.

La technique est la suivante :

1^o Verser dans un matras, préalablement stérilisé, 100 cc. de l'eau à analyser ; ajouter 15 cc. de bouillon-peptone ordinaire et 2 cc. de solution phéniquée à 5 0/0 ; mettre à l'étuve à 37^o ;

2^o Dès que le trouble se produit, c'est-à-dire 12 à 30 heures après, ensemercer, avec 1 ôse de ce liquide ou 1^{re} génération, 2 tubes, dont le 1^{er} contient 8 cc. de bouillon-peptone ordinaire et le 2^e 8 cc. du même bouillon additionné de 4 gouttes de solution phéniquée à 5 0/0 (soit la proportion de 1 goutte de solution pour 2 cc. de bouillon, en se servant d'une pipette qui donne 25 gouttes de solution phéniquée au centimètre cube) ;

3^o Mettre ces 2 tubes à l'étuve à 37^o et les y laisser pendant 6 heures ;

4^o Au bout de 6 heures, que le liquide soit trouble ou non, ensemercer, avec 1 ôse du tube phéniqué ou 2^e génération, 2 autres tubes, dont l'un contient du bouillon ordinaire et l'autre du bouillon phéniqué ; mettre à l'étuve et attendre que ces bouillons soient troubles ;

5^o Cette 3^e génération seraensemencée sur des boîtes de gélatine ou de gélose nutritive, pour obtenir l'isolement du *B. coli* ou des espèces voisines. On procédera ensuite à l'identification par la culture sur les divers milieux employés dans ce but.

Nous suivons bien cette technique, mais, au lieu de l'appliquer à 100 cc. d'eau, nous opérons sur des volumes décroissants, allant de 100 cc. à 1 goutte, et que nous additionnons toujours de quantités d'acide phénique proportionnelles aux quantités de liquide. De 100 cc. à 10 cc., nous faisons de même pour les quantités de bouillon ajoutées à l'eau ; mais, à partir de 10 cc., nous mettons toutes les quantités d'eau dans 4 cc. de bouillon, de façon à avoir un volume de liquide suffisant pour permettre de voir facilement s'il se produit un trouble ou si le milieu reste limpide.

De plus, pour chaque volume d'eau, et suivant son importance, c'est sur un échantillon double ou triple que nous faisons porter l'analyse. En voici la raison : comme il est très certain que, dans un volume d'eau déterminé, les colibacilles ne sont pas uniformément répartis, si l'on constate, par exemple, que ces germes existent dans un matras renfermant 20 cc. d'eau, cela ne suffit pas pour établir la teneur de cette eau en *B. coli*. Il peut arriver, en effet, que 20 autres cc. du même liquide ne le renferment pas. Mais si, dans les 2 matras contenant le même

volume, on constate un trouble produit par ce microbe, on a, de ce fait, sinon la certitude absolue, du moins une probabilité très grande de connaître la teneur exacte en *B. coli*. Sans attacher une énorme importance à cette façon de procéder, nous croyons qu'elle est susceptible de diminuer les causes d'erreur et, par suite, de donner à la méthode plus de précision.

Le tableau suivant permet de se rendre compte de la série d'opérations à effectuer et des quantités d'eau, de bouillon et d'acide phénique qui doivent se correspondre.

Réipients renfermant chacun :	Eau	Bouillon peptone	Solution phéniquée à 5 0/0
2 matras	100 cc.	15 cc.	2 cc.
2 —	80 cc.	12 cc.	40 gouttes.
2 —	50 cc.	7 cc. 5	25 gouttes (1 cc.).
2 —	20 cc.	3 cc.	10 gouttes.
2 tubes à essai	10 cc.	1 cc. 5	5 gouttes.
3 — —	1 cc.	4 cc.	2 gouttes.
3 — —	20 gouttes.	4 cc.	2 gouttes.
3 — —	10 gouttes.	4 cc.	2 gouttes.
3 — —	5 gouttes.	4 cc.	2 gouttes.
3 — —	1 goutte.	4 cc.	2 gouttes.

Nous devons ajouter que ce tableau n'est donné qu'à titre d'indication et qu'on peut, suivant les circonstances, augmenter ou diminuer le nombre des opérations. On pourrait, par exemple, prendre des volumes supérieurs à 100 cc., ou bien, au contraire, pour une eau très polluée, soumettre à l'analyse des fractions de goutte. Il suffit, dans ce cas, de diluer une goutte de cette eau dans un nombre déterminé de gouttes d'eau stérile.

Généralement, les opérations portant sur 100 cc., 10 cc., 1 cc. et une goutte seront suffisantes pour renseigner le bactériologiste sur une eau dont il peut ne pratiquer qu'une fois l'analyse, mais si, au contraire, on veut suivre pendant une longue période les variations d'une eau au point de vue de sa teneur en colibacilles, il est préférable d'opérer sur toute la série que nous indiquons.

Par cette méthode, l'hygiéniste obtiendra, avec une exactitude suffisante, un élément d'appréciation d'une grande importance pour établir les conclusions d'une analyse d'eau.

Sur la décomposition du carbonate de zinc par les chlorures alcalins en présence de l'eau (1),

PAR H. CANTONI et J. PASSAMANIK.

Cette note fait suite à celle que l'un de nous a publiée, dans ce Recueil (2), en collaboration avec M. G. Goguélia. Les essais qui avaient été faits avec le carbonate de baryum ont été répétés avec le carbonate de zinc, que nous avons préparé d'après les indications de K. Kraut (3).

CHLORURE D'AMMONIUM.

a) *Action du chlorure d'ammonium sur le carbonate de zinc en fonction de la température.* — Nous avons opéré avec une solution de chlorure d'ammonium à 5,35 p. 100, solution contenant, par conséquent, une molécule-gramme par litre. A cette solution, contenue dans un récipient surmonté d'un réfrigérant et plongeant dans un appareil spécial (4), on ajoute 3 gr. de carbonate de zinc pulvérisé. Le mélange a été maintenu en continuelle agitation pendant six heures et aux températures de 14°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° ; le carbonate de zinc décomposé, contenu dans 100 cc. de solution, a été précipité par un courant d'hydrogène sulfuré en présence de l'acide acétique ; le sulfure de zinc formé, après lavage à l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré et après calcination du filtre, a été dosé par la méthode de Rose.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Températures.	Carbonate de zinc décomposé dans 100 cc. de solution.	
14°	0 gr. 0347	0 gr. 0343
20°	0 gr. 0484	0 gr. 0456
30°	0 gr. 0603	0 gr. 0595
40°	0 gr. 0679	0 gr. 0674
50°	0 gr. 0938	0 gr. 0946
60°	0 gr. 1108	0 gr. 1120
70°	0 gr. 1318	0 gr. 1323
80°	0 gr. 1956	0 gr. 1961

Chaque détermination a duré 6 heures.

(1) Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève à l'instigation de M. le professeur L. Duparc.

(2) H. CANTONI et G. GOGUÉLIA, *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 405.

(3) K. KRAUT, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 13, p. 1 à 15.

(4) H. CANTONI, *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 81.

b) *Action du chlorure d'ammonium sur le carbonate de zinc en fonction du temps.* — Nous nous sommes servis, pour ces essais, d'une solution à 0,27 p. 100 de chlorure d'ammonium (1/20 de molécule-gramme par litre). L'action avait lieu à la température de 13°, pendant des temps variables.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps en heures.	Carbonate de zinc décomposé dans 100 cc. de solution.
1	0 gr. 0035
2	0 gr. 0037
4	0 gr. 0048
6	0 gr. 0048
12	0 gr. 0048
24	0 gr. 0048

c) *Détermination du temps nécessaire à la décomposition de 1/20 de molécule-gramme de carbonate de zinc.* — Lorsqu'on fait bouillir, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, du carbonate de zinc avec une solution de chlorure d'ammonium de concentration moyenne, on constate, comme pour le carbonate de baryum (1), qu'au bout d'un certain temps, le mélange, auparavant laiteux, devient limpide.

Nous avons répété, dans les mêmes conditions, les essais qui avaient été faits avec le carbonate de baryum, et nous avons obtenu des résultats comparables.

Quantités de chlorure d'ammonium dissoutes dans 500 cc. d'eau.	Quantités de carbonate de zinc	Durée de l'ébullition
26 gr. 75 (1/2 molécule-gramme) . .	6 gr. 27	18 h. 55 m.
32 gr. 10 (3/5 » ») . .	6 gr. 27	2 h. 30 m.
37 gr. 45 (7/10 » ») . .	6 gr. 27	2 h. 45 m.
42 gr. 80 (4/5 » ») . .	6 gr. 27	2 h. 30 m.
48 gr. 15 (9/10 » ») . .	6 gr. 27	2 h. 08 m.
53 gr. 50 (molécule-gramme) . . .	6 gr. 27	2 h. 05 m.

CHLORURE DE POTASSIUM.

a) *Action du chlorure de potassium sur le carbonate de zinc en fonction de la température.* — La température n'influence pas l'action d'une solution à 7,45 p. 100 de chlorure de potassium (molécule-gramme par litre), sur le carbonate de zinc pulvérisé. En effet, la quantité de carbonate de zinc décomposée dans 100 cc. de solution est la même pour toutes les températures comprises entre 14° et 80°.

(1) H. CANTONI et G. GOGUÉLIA, *loc. cit.*

La décomposition durait 6 heures pour chaque température.
Les résultats ont été les suivants :

Températures	Carbonate de zinc décomposé dans 100 cc. de solution.		
	Résultats		Moyennes
14°	0 gr. 0049 (1)	0 gr. 0046 (1)	0 gr. 00475
20°	»	»	»
30°	»	»	»
40°	»	»	»
50°	»	»	»
60°	»	»	»
70°	»	»	»
80°	»	»	»

b) *Action du chlorure de potassium sur le carbonate de zinc en fonction du temps.* — Nous avons employé une solution à 0,372 p. 100, c'est-à-dire contenant 1/20 de molécule-gramme de chlorure de potassium par litre. Nous avons opéré à la température de 45°, pendant des temps variables.

Les résultats ont été les suivants :

Temps en heures	Concentration de la solution de KCl	Carbonate de zinc décomposé dans 100 cc. de solution
1 heure	3 gr. 72 par litre	0 gr. 0032
2 heures	»	0 gr. 0038
4 heures	»	0 gr. 0042
6 heures	»	0 gr. 0044
12 heures	»	0 gr. 0044
24 heures	»	0 gr. 0042

CHLORURE DE SODIUM.

a) *Action du chlorure de sodium sur le carbonate de zinc en fonction de la température.* — De même que dans le cas du chlorure de potassium, la température n'influence pas l'action d'une solution à 5,85 p. 100 de chlorure de sodium (molécule-gramme par litre) sur le carbonate de zinc pulvérisé. Les résultats obtenus sont compris entre 0gr.0038 et 0gr.0059 pour les températures suivantes : 14°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70° et 80°. Ces chiffres représentent en gramme la quantité de carbonate de zinc décom-

(1) Les résultats obtenus aux températures suivantes : 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° sont compris entre les chiffres 0,0049 et 0,0046.

posée dans 100 cc. de solution. Chaque détermination durait 6 heures.

b) *Action du chlorure de sodium sur le carbonate de zinc en fonction du temps.* — Encore ici, nous avons employé une solution contenant 1/20 de molécule-gramme de chlorure de sodium par litre. L'opération a eu lieu à la température de 15°, pendant des temps variables.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps en heures	Concentration de la solution de NaCl	Carbonate de zinc décomposé dans 100 cc. de solution
1 heure	2 gr. 925 par litre ($\frac{1}{20}$ m.-g.)	0 gr. 0019
2 heures	» »	0 gr. 0032
4 heures	» »	0 gr. 00316
6 heures	» »	0 gr. 0032
12 heures	» »	0 gr. 0032
24 heures	» »	0 gr. 0032

En portant en abscisses les temps nécessaires à la décomposition complète de 1/20 de molécule-gramme de carbonate de zinc, soit 6 gr. 27, par des solutions de chlorure d'ammonium, et en ordonnées les concentrations en molécule-gramme de ces solutions, on obtient une courbe caractéristique, qui ressemble beaucoup à une parabole.

Des essais faits dans les mêmes conditions nous ont donné, pour le carbonate de cadmium, une courbe analogue. Les résultats ont été :

Quantités de chlorure d'ammonium dissoutes dans 500 cc. d'eau.	Quantités de carbonate de cadmium.	Durée de l'ébullition (en heures)
69 gr. 55 (1 3/10 de molécule-gramme).	8 gr. 60 ($\frac{1}{20}$ m.-g.)	6 h. 30 m.
74 gr. 90 (1 2/5 »)	8 gr. 60 »	1 h. 30 m.
80 gr. 25 (1 1/2 »)	8 gr. 60 »	1 h. 40 m.
85 gr. 60 (1 3/5 »)	8 gr. 60 »	1 h. 30 m.
90 gr. 95 (1 7/10 »)	8 gr. 60 »	1 h. 40 m.
96 gr. 30 (1 4/5 »)	8 gr. 60 »	1 h. 4 m.
104 gr. 65 (1 9/10 »)	8 gr. 60 »	1 h. 2 m.

En examinant les résultats obtenus, ce qui frappe d'abord, au point de vue de l'analyse, c'est la grande solubilité du carbonate de zinc dans les solutions à 5,85 p. 100 de chlorure de sodium et à 7,45 p. 100 de chlorure de potassium, à la température de 14°. En effet, nous avons trouvé que 0gr.0586 de carbonate

de zinc avaient été décomposés par un litre de solution de chlorure de sodium à 5,85 p. 100 et 0gr.04768 de carbonate de zinc par un litre de solution à 7,45 p. 100 de chlorure de potassium, tandis que, dans l'eau, d'après les résultats obtenus par J. von Essen, (1) 0gr.01 seulement de carbonate de zinc avaient été solubilisés par un litre d'eau à la température de 15°.

Il est intéressant de constater que l'action du chlorure d'ammonium diffère d'une façon caractéristique de celle des chlorures de potassium et de sodium, puisqu'elle augmente notablement avec l'accroissement de la température. Cela provient certainement de la tendance qu'ont les sels ammoniacaux à former avec les sels de zinc, des sels doubles solubles.

Nouveaux brûleurs de laboratoire et leur adaptation à l'obtention de températures élevées,

Par M. G. MEKER.

Ces nouveaux brûleurs présentent quelques particularités qui permettent d'obtenir, par leur emploi, des résultats supérieurs à ceux que donnent les brûleurs ordinairement employés.

Ils réalisent, autant que les connaissances scientifiques semblent le permettre, le principe qui consiste à brûler aussi complètement que possible, dans un volume minimum de flamme, une quantité de gaz maxima, toutes choses égales d'ailleurs.

Ce brûleur se compose d'une arrivée de gaz, sur laquelle se place l'injecteur I (fig. 1); sur cet injecteur, on visse la cheminée B, percée de trous à sa base et fermée à sa partie supérieure par une

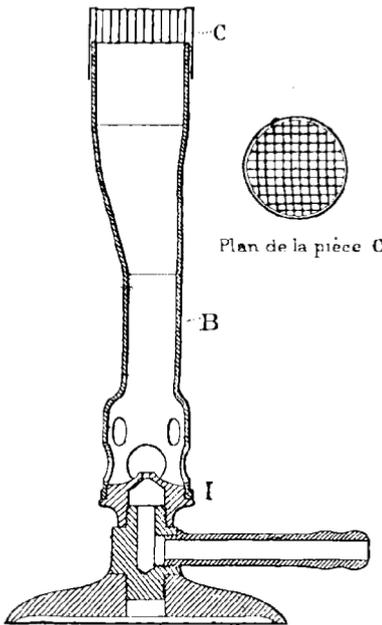


Fig. 1

pièce C, caractéristique du système; c'est un cloisonnage com-

(1) Thèse, *Solubilité des carbonates et bicarbonates de la série RCO₃*. Genève (1897).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

parable à un nid d'abeilles, dans lequel les cellules seraient de section carrée ; ce dispositif est basé sur le fait qu'une

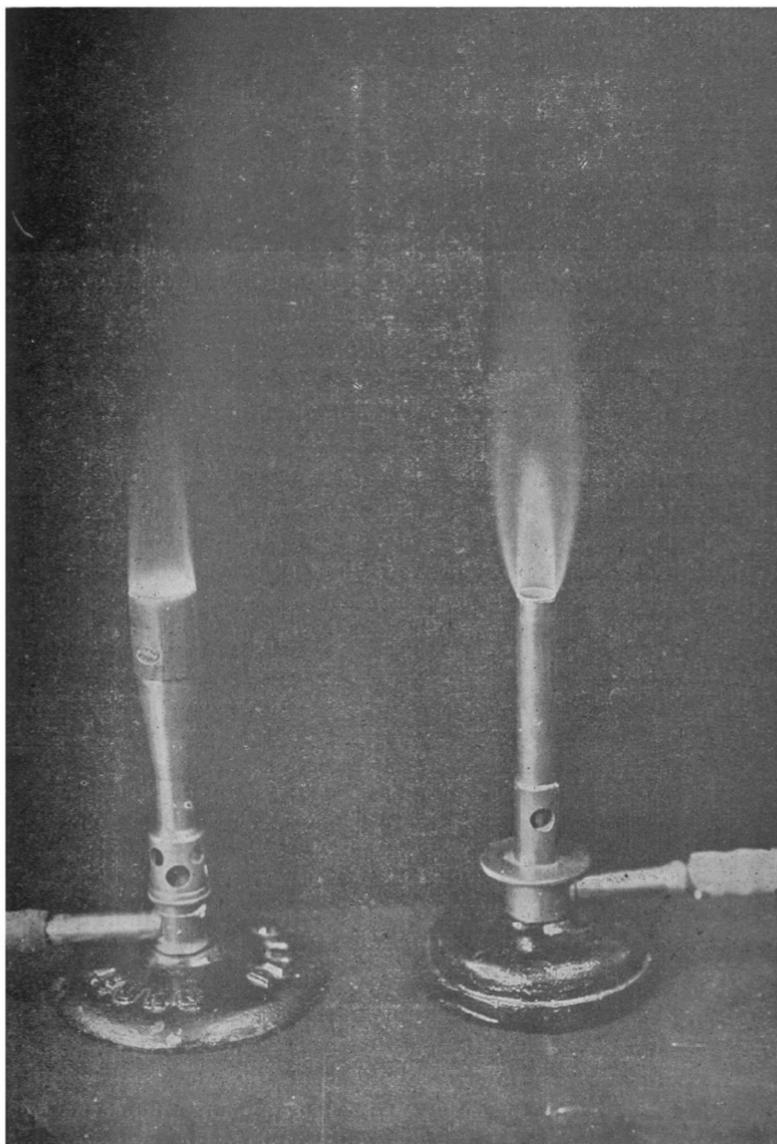


Fig. 2

flamme a d'autant plus de difficulté à se propager en sens inverse du courant gazeux qui lui donne naissance, qu'elle ren-

contre, sur ce parcours et en sens inverse, une surface refroidissante plus grande.

Les formes et dimensions des diverses pièces constituant le brûleur ont été déterminées expérimentalement, de façon à donner les meilleurs résultats au point de vue du chauffage. L'ensemble du système permet au mélange de gaz et d'air de se faire en proportion convenable et complètement; ce mélange, venant brûler au-dessus du cloisonnage, donne naissance à une flamme homogène, dans laquelle le grand cône bleu et froid habituel est remplacé par un grand nombre de très petites flammes bleues (fig. 2), ayant environ 2 millimètres de hauteur et occupant toute la surface du cloisonnage; immédiatement au-dessus de ces flammes, la température est régulière et très élevée.

La constitution même de la flamme fait que, pour obtenir le maximum d'effet, les objets à chauffer doivent être placés immédiatement au-dessus de cette zone bleue, soit à 6 ou 8 millimètres au-dessus du cloisonnage lui-même. La flamme, étant homogène, est absolument silencieuse.

La disposition des trous d'appel d'air et du système cellulaire permet de changer la consommation du brûleur et de le faire brûler presque en veilleuse sans que la flamme cesse d'être homogène et sans autre manœuvre que celle du robinet d'arrivée de gaz, la bague de réglage d'entrée d'air des brûleurs connus étant supprimée.

Voici quelques-uns des résultats que ce système permet d'obtenir :

Le brûleur dit n° 3, de 30 millim. de diamètre au cloisonnage, ayant une consommation horaire moyenne de 330 à 340 litres, permet de chauffer en 4 minutes environ, à la température de 1030° à 1100°, un creuset de platine ordinaire de 35 millim. de diamètre, contenant 10 gr. de carbonates alcalins, tandis qu'un chalumeau ordinaire, consommant 600 à 700 litres de gaz à l'heure, permet d'obtenir à peine le même résultat. Ce modèle de brûleur est donc tout indiqué pour les incinérations, les calcinations et les désagréations de silicates aux carbonates alcalins habituellement faites au chalumeau.

Ce même brûleur permet, à l'intérieur de fours simples empêchant seulement le rayonnement direct, d'obtenir la fusion de 60 à 80 gr. de cuivre dans des creusets en terre ou en porcelaine, soit une température de 1080 à 1100°. Le modèle au-dessus permet d'en fondre 200 à 300 gr.

Disposés sous formes de rampes, ces brûleurs permettent

d'obtenir une température élevée à l'intérieur des fours à moufles.

FOUR A MOUFLE ROND

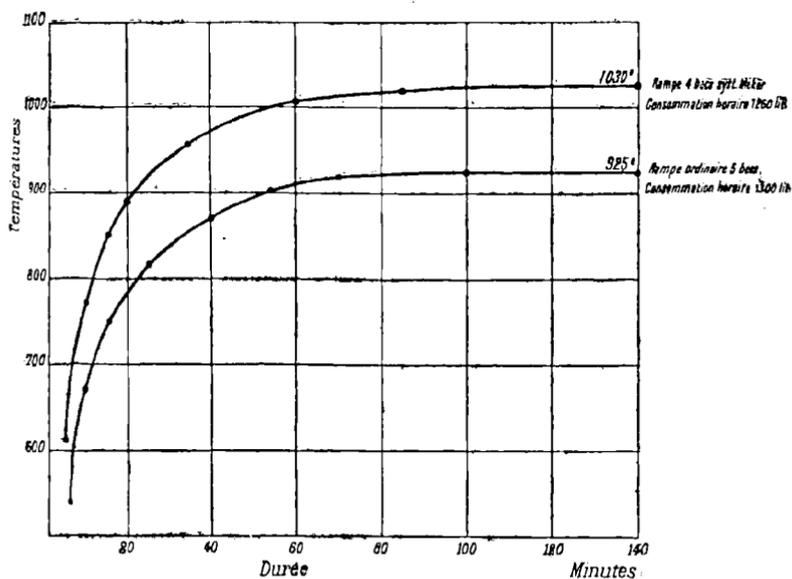


Fig. 3

FOUR A MOUFLES 2 ÉTAGES AUBIN

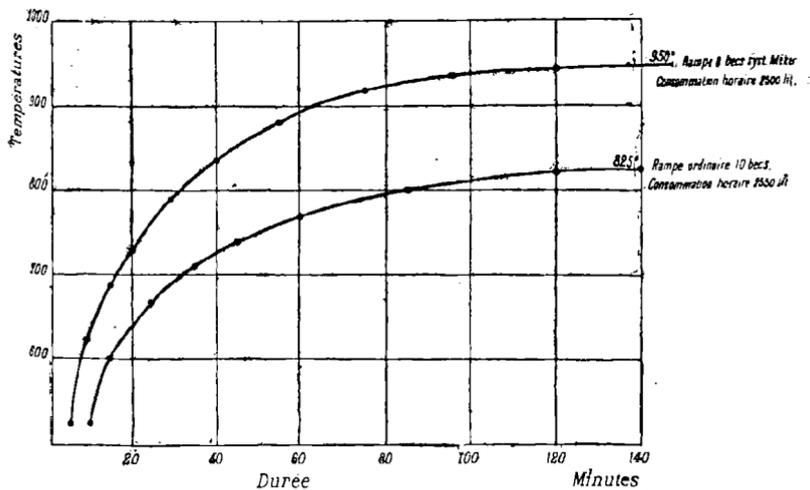


Fig. 4

Les figures 3 et 4 montrent les courbes des températures en fonction du temps obtenues dans un four à moufles à deux

étages Aubin et dans un four à moufles rond ordinaire. On y remarque qu'à consommation de gaz égale, les nouveaux brûleurs donnent une température d'environ 100 à 130° supérieure à celle obtenue anciennement. Dans les fours à tube, l'avantage est encore plus marqué ; on y arrive aisément à 1180°, au lieu de 1000 habituellement obtenus.

Ces appareils ayant permis d'atteindre des résultats obtenus jusqu'ici avec l'emploi de l'air comprimé, il était à présumer que l'air comprimé, judicieusement employé dans de tels brûleurs, permettrait de réaliser un nouveau gain.

En effet, un système de distribution d'air comprimé, représenté figure 5, permet l'obtention d'un mélange homogène d'air et de gaz animé d'une très grande vitesse.

Les résultats obtenus avec ce brûleur diffèrent suivant la pression de l'air fourni au système, l'augmentation de cette pression permettant une augmentation de la quantité de gaz brûlé dans le même volume de flamme.

Avec le brûleur n° 3 et de l'air comprimé à environ 80 gr. par centimètre carré, soit la pression obtenue avec les trompes soufflantes à eau, on arrive à chauffer à l'air libre, à 1250° environ, un creuset de platine de dimensions courantes.

Avec le brûleur n° 2, alimenté d'air à 3 ou 4 kilogr., on arrive, en quelques minutes, à la fusion du platine dans un four en chaux.

Disposé dans un four construit spécialement à l'effet de hautes températures, un bec n° 4, de 40 millim. de diamètre, permet d'obtenir la fusion du nickel (1470-1500°) dans un creuset de 65 millim. de diamètre, en utilisant l'air comprimé seulement à 90 gr. L'air comprimé à 2 kilogr. amène, dans ce même four, la fusion des creusets réfractaires ordinaires en moins de 1 h. 1/2.

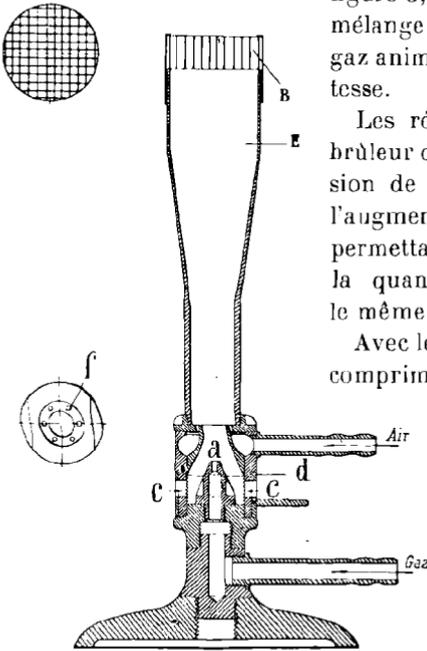


Fig. 5

L'emploi de creusets et de briquettes spéciales y est nécessaire. La température est alors très supérieure à 1625°.

Actuellement, on construit les modèles de becs suivants (1) :

Brûleur n° 1, consommant de 45 à 55 litres à l'heure, destiné au chauffage d'étuves, de petits appareils, et pouvant être utilisé dans les laboratoires de bactériologie, pour fermeture de tubes, etc.

Brûleur n° 2, d'une consommation horaire de 125 à 130 litres, remplaçant avantageusement le brûleur Bunsen ordinaire dans toutes ses applications.

Brûleur n° 3, d'une consommation horaire de 328 à 350 litres, remplaçant le chalumeau pour toutes les opérations, en particulier pour l'analyse.

Les brûleurs n° 3, réunis sous forme de rampes, peuvent être avantageusement utilisés pour le chauffage des fours.

Brûleur n° 3 à air comprimé, destiné à certaines préparations à température élevée.

Brûleur n° 4, d'une consommation de 600 à 625 litres, destiné au chauffage de grands creusets ou capsules.

Brûleur n° 4 à air comprimé, plus spécialement employé dans les fours à température très élevée.

Enfin, divers modèles de fours spéciaux sont à l'étude, dans le but de généraliser les applications de ce nouveau système de chauffage.

Appliqué à l'éclairage, ce système de brûleur donne aussi de très bons résultats.

(Travail exécuté à l'École de physique et de chimie industrielles, Laboratoire d'optique).

Nouvelle méthode d'analyse rapide de lait,

Par MM. F. BORDAS et TOUPLAIN.

Jusqu'ici, on a proposé beaucoup de méthodes pour faire l'analyse des laits, mais aucune ne donne rapidement et sûrement la composition complète d'un lait.

Avec les unes, on ne dose qu'une partie des éléments ; avec les autres, on dose tous les éléments du lait, mais l'analyse demande souvent 2 jours, et, la plupart du temps, on est obligé de doser la caséine par différence, à cause de l'incertitude des méthodes employées.

Dans la méthode que nous exposons, nous avons recherché, en

(1) Leune, constructeur, 28 bis, rue du Cardinal-Lemoine.

outre de l'exacltitude, la rapidité et la simplicité des opérations, en nous servant des appareils à centrifuger.

On verse goutte à goutte 40 cc. de lait dans un tube en verre taré contenant une solution composée d'alcool à 65° acidifié par l'acide acétique ; on laisse reposer pendant quelques instants, puis on centrifuge ; après décantation, on lave de nouveau le précipité, en le délayant dans 30 cc. d'alcool à 50° ; on centrifuge à nouveau, et l'on décante ; les liquides ainsi obtenus sont recueillis, et l'on y dose le lactose par la liqueur de Fehling.

L'extraction du beurre se fait sur le précipité provenant de l'opération précédente ; on fait deux épuisements, en ajoutant, d'abord, 2 cc. d'alcool à 96°, puis 30 cc. d'éther ordinaire ; on centrifuge chaque fois pendant quelques minutes, et l'éther est recueilli dans un vase taré, à l'effet d'y être évaporé, et l'on pèse le beurre après dessiccation.

Il ne reste plus, dans le tube du centrifugeur, que la caséine en poudre fine, qu'il est facile de dessécher rapidement à basse température ; on la pèse dans le tube même du centrifugeur, qui a été taré préalablement.

On complète tous ces dosages en faisant les cendres sur 40 cc. de lait.

Ce procédé d'analyse supprime toutes les filtrations et tous les épuisements, ainsi que la dessiccation longue et fastidieuse de la caséine. Une seule prise d'essai permet de faire tous les dosages dans le même tube par épuisement et précipitation successifs. Enfin, il suffit de très peu de lait pour en faire l'analyse.

On peut employer cette méthode pour analyser les laits qui arrivent si souvent caillés au laboratoire. On devra alors évaluer le volume de l'échantillon, séparer ensuite au centrifugeur le caillé du petit-lait et faire l'analyse complète sur chaque partie. On évitera alors l'emploi d'antiseptiques pour la conservation des laits soumis aux analyses légales.

Nouvelle méthode pour l'analyse du lait,

Par M. J. BELLER.

Les méthodes d'analyse du lait sont extrêmement nombreuses ; les unes, rapides, manquent le plus souvent de précision ; les autres, plus exactes, présentent généralement l'inconvénient d'être en même temps beaucoup plus longues. Quoi qu'il en soit, on n'a aujourd'hui que l'embarras du choix dans l'arsenal des procédés actuellement publiés, et il peut sembler bien inutile de

chercher à en créer de nouveaux. Cependant, en raison de l'importance considérable de ce liquide dans l'alimentation humaine, j'estime qu'il n'est pas inutile de publier tout ce qui est de nature, soit à nous mieux renseigner sur sa constitution, soit à simplifier, à rendre plus prompte et plus précise la détermination de ses éléments constitutifs. C'est dans ce but que je tiens à faire connaître une méthode très simple, que j'emploie au laboratoire municipal de Lyon, depuis très longtemps, d'abord pour la détermination des matières fixes et du beurre seulement, ensuite pour l'analyse complète du lait.

Cette méthode gravimétrique diffère de celles qui sont basées sur le même principe et qui sont actuellement en usage par le choix du support sur lequel le lait doit être desséché et sur lequel on fait réagir les solvants pour séparer les divers constituants; de plus, ces constituants sont presque tous dosés par perte de poids, et non en les pesant eux-mêmes.

Pour que la dessiccation soit très prompte et que l'action totale des solvants soit rapide, il faut que le support soit très poreux, qu'il offre une surface considérable et que les matières fixes du lait soient réparties uniformément en couche extrêmement mince.

J'ai essayé diverses substances : papier buvard, drap, coton hydrophile, amiante fibreuse, éponge. Cette dernière seule remplit toutes les conditions désirées.

L'éponge qui convient le mieux est la qualité mi-fine. L'éponge fine, en outre de son prix très élevé, a les vacuoles trop étroites; l'air y circule plus difficilement; la dessiccation est plus lente. Il en est de même de l'action des solvants.

Quant à l'éponge commune, elle a les vacuoles trop larges, et il est difficile d'obtenir des fragments réguliers; on y rencontre généralement des parties très minces, qui sont susceptibles de se briser pendant les manipulations, ce qui entraînerait des erreurs dont on pourrait ne pas s'apercevoir.

L'éponge, telle qu'on la trouve dans le commerce, peut renfermer des corps étrangers susceptibles de se dissoudre ou de se détacher pendant les opérations; il est donc nécessaire de lui faire subir un traitement préliminaire pour l'en débarrasser. On y procède de la manière suivante : on découpe avec des ciseaux une éponge mi-fine en fragments plus ou moins prismatiques, pesant environ 2 décigrammes; on les malaxe dans de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique aussi longtemps qu'il en sort du sable; on élimine ainsi le calcaire et le sable; après les avoir lavés dans l'eau distillée et exprimés fortement, on

les laisse macérer pendant une demi-heure dans l'alcool concentré ; on les exprime et l'on répète le même traitement avec de l'éther ; on les exprime ; puis on les fait gonfler de nouveau dans de l'eau distillée ; on les exprime et on les fait sécher à l'abri de la poussière.

Je me suis assuré, par des expériences à blanc, que les éponges ainsi préparées, soumises à toutes les opérations nécessitées par une analyse de lait, ne changent pas sensiblement de poids (perte de 1 milligr. au maximum, ce qui est tout à fait négligeable).

Pratique de l'analyse. — Lorsqu'on n'a qu'une seule analyse à faire, on se borne à munir une des éponges d'une boucle de suspension en fil lavé à l'eau et à l'éther ; lorsqu'on a une série de laits à analyser, il devient nécessaire, pour éviter toute confusion, de marquer les éponges.

On peut employer un moyen quelconque, mais le suivant est simple et suffisant : dans le cas de quatre échantillons au maximum, on fait des nœuds dans le fil de suspension, nœuds comprenant les deux fils de la boucle. Si les échantillons sont plus nombreux, on peut faire trois ou quatre nœuds dans chacun des deux fils formant la boucle. En prenant du fil suffisamment gros, ces nœuds sont très apparents.

Suivant le nombre d'analyses, on suspend un nombre égal d'éponges à un support quelconque, que chacun peut imaginer ; on sèche à l'étuve chauffée à 80°, jusqu'à poids constant, puis on pèse après refroidissement dans un pèse-filtre fermant à l'émeri ; on note le poids de l'ensemble (pèse-filtre et éponge).

D'autre part, avec une pipette à 2 traits, on mesure très exactement 5cc. de lait, qu'on fait écouler dans une petite capsule à fond plat. Il faut, bien entendu, rendre préalablement le lait absolument homogène par une agitation suffisante.

L'éponge desséchée absorbant difficilement le lait, il faut, afin de rendre l'opération plus facile, l'imbiber complètement d'eau distillée, dont on chasse l'excès en l'exprimant fortement dans un linge. L'éponge humide est alors introduite dans la capsule, et, par pression avec un agitateur, on lui fait absorber la totalité du lait ; on la suspend de nouveau au support ; on rince la capsule et l'agitateur avec quelques gouttes d'eau distillée, qu'on fait écouler sur l'éponge.

Lorsque toutes les éponges sont ainsi chargées, on les place dans l'étuve à 80°, jusqu'à poids constant ; si l'étuve est bien aérée, la dessiccation est très prompte (3 heures sont généralement largement suffisantes) ; il est plus prudent cependant de

faire deux pesées à une demi-heure d'intervalle, afin de s'assurer que le poids ne varie plus.

Arrivé à ce point, on introduit une éponge dans le pèse-filtre, et l'on pèse après refroidissement.

Toutes les éponges sont ainsi successivement pesées, et l'on note le nouveau poids. La différence entre le poids actuel et le poids primitif, multipliée par 20, donne le poids de l'extrait pour 100 cc. de lait.

Les éponges pesées sont introduites dans un Soxhlet suffisamment grand pour qu'elles ne dépassent pas en hauteur la courbe supérieure du siphon, de manière à être complètement baignées par le liquide lorsque l'appareil est sur le point de siphonner. On ajoute dans l'appareil une quantité suffisante d'un solvant des corps gras (éther anhydre, sulfure de carbone, éther de pétrole, benzène, etc.) Je préfère l'éther anhydre et privé d'alcool ou le benzène à l'éther de pétrole, parce que ces solvants distillent en totalité à la même température et ne produisent pas, comme l'éther de pétrole, une ébullition tumultueuse, qui peut faire manquer l'opération, lorsque le liquide du Soxhlet siphonne dans le vase inférieur.

Lorsqu'à, par une ébullition qui ne doit pas être trop vive, on a rempli et vidé quatre fois le Soxhlet, l'épuisement est achevé, et la matière grasse est totalement enlevée. Pour plus de sécurité, on peut cependant le remplir une cinquième fois. On retire alors les éponges ; on les secoue fortement, afin d'expulser la majeure partie du liquide qui les imprègne ; on les suspend au support ; on laisse évaporer à l'air le reste du solvant, puis on sèche de nouveau à 80° jusqu'à poids constant.

Après dessiccation, les éponges sont pesées dans le pèse-filtre avec les précautions d'usage, et leur poids est noté. La différence entre le poids actuel et le poids précédent, multiplié par 20, donne le poids du beurre pour 100 cc. de lait.

J'ai limité pendant longtemps l'analyse du lait à ces deux seuls dosages : extrait et beurre, parce que je n'étais pas parvenu à insolubiliser complètement les albuminoïdes. En traitant directement par l'eau distillée les éponges dans leur état actuel, c'est-à-dire contenant encore lactose, cendres et matières albuminoïdes, une partie de ces dernières se dissout ; une autre partie, plus ou moins importante, se désagrège et passe en suspension dans le liquide, qui devient très trouble. D'autre part, une partie seulement des cendres se dissout. Il est donc impossible d'obtenir une séparation même approximative. En remplaçant l'eau par l'alcool à 60-70°, on peut éviter la dissolution des albumi-

noïdes, mais l'extraction du sucre de lait devient tellement longue que l'opération n'est plus pratique. Une partie importante des matières minérales reste également dans les albuminoïdes.

J'ai essayé sans grand succès tous les précipitants de l'albumine. Avec les uns, l'insolubilisation n'est pas suffisante ; avec les autres, il y a formation de combinaisons non définies, de composition variable, qui ne permettent pas de calculer les albuminoïdes.

Un procédé qui m'a cependant donné d'assez bons résultats consiste à imbiber rapidement les éponges, débarrassées du beurre, avec de l'alcool à 56° contenant 5 0/0 d'acide acétique, à dessécher complètement, puis à épuiser par l'eau distillée. Dans ces conditions, et lorsque l'opération a été bien conduite, même les premières eaux de lavage ne précipitent pas par les réactifs les plus sensibles de l'albumine et sont parfaitement limpides, mais ce résultat n'est pas obtenu d'une manière suffisamment constante pour qu'il puisse être recommandé.

En opérant ainsi, on dissout la presque totalité des matières minérales, celles restant dans les albuminoïdes dépassant rarement 1 à 2 centigrammes sur les 70 environ qu'un lait normal de vache renferme pour 100 cc.

Ce n'est qu'en employant l'aldéhyde formique que j'ai pu obtenir une insolubilisation totale des albuminoïdes et séparer complètement et régulièrement le sucre de lait de ceux-ci. Au début, j'ai imprégné les éponges, débarrassées du beurre par épuisement, à l'aide d'une solution aqueuse de formol, et j'ai desséché, afin d'obtenir l'insolubilisation des albuminoïdes, mais j'ai remarqué que souvent le formol se polymérise, et il reste, avec les albuminoïdes, une quantité variable et inconnue de trioxyméthylène insoluble dans l'eau. J'ai donc renoncé à procéder ainsi, et j'ai eu recours à des fumigations formolées, qui donnent, dans tous les cas, d'excellents résultats.

Pour cela, je verse, dans un becherglas de dimension convenable, une certaine quantité de formol du commerce étendu de son volume d'eau et additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Je suspends les éponges privées de beurre dans le vase à une distance suffisante du liquide pour les mettre à l'abri des projections ; je couvre d'un disque en verre, et je chauffe. Je maintiens le liquide à une douce ébullition pendant 20 à 30 minutes, temps nécessaire et suffisant pour obtenir une insolubilisation complète des albuminoïdes.

Comme la majeure partie des cendres serait insoluble dans l'eau, je passe les éponges dans l'alcool à 50° contenant 5 0/0

d'acide acétique, et je laisse en contact pendant un quart d'heure, après quoi je lave à l'eau distillée, en suspendant les éponges de manière qu'elles soient juste noyées dans le liquide et qu'il reste au-dessous d'elles une hauteur assez grande d'eau distillée. Lorsqu'on a changé cinq fois le liquide, après 10 minutes de contact et en ayant soin chaque fois de secouer vivement les éponges, pour en chasser la presque totalité du liquide, le lavage est achevé ; il ne reste plus, sur les éponges, que les albuminoïdes et un poids de matières minérales correspondant au maximum à 1 centigr. pour 100cc. de lait. Tout le sucre de lait et éventuellement les produits de sa décomposition, lorsque le lait est acide, ainsi que la presque totalité des cendres, se sont dissous.

On sèche de nouveau à 80° ; on pèse dans les mêmes conditions que précédemment ; on obtient ainsi le poids des albuminoïdes ; on peut en soustraire environ 0,01 pour 100cc. de lait pour les matières minérales.

La différence entre le poids après extraction du beurre et celui après lavage à l'eau, multipliée par 20, donne le poids du sucre de lait et des matières minérales pour 100cc. de lait, moins 1 centigr. environ de cendres restées dans les albuminoïdes.

Pour connaître le poids du sucre de lait, il faut également connaître le poids des cendres ; on peut obtenir ce poids en incinérant 10cc. de lait, ou bien le calculer approximativement, sachant que 100cc. de lait normal de vache, contenant 9gr.3 d'extrait réduit, donnent en moyenne 0gr.7 de cendres, à la condition, bien entendu, qu'il n'ait pas été additionné de matières fixes : bicarbonate de soude, borax, etc.

Il suffit donc de multiplier l'extrait réduit (extrait total moins le beurre) par le facteur 0,076 pour obtenir le poids des cendres. Ce facteur n'est applicable qu'au lait de vache. Pour le lait de femme, au sujet duquel on n'a pas à se préoccuper des falsifications et qui renferme une quantité de matières minérales faible et presque constante (0,19 0/0 en moyenne), il suffit de retrancher ce chiffre du poids des matières dissoutes par l'eau distillée.

Les fumigations formolées n'apportent aucune modification au poids des albuminoïdes, ainsi qu'il est facile de le vérifier en faisant subir ce traitement aux albuminoïdes obtenus par insolubilisation par l'alcool acétique : ceux-ci ne changent absolument pas de poids ; il y a donc simple insolubilisation et non combinaison. Une seule cause d'erreur pourrait provenir de la formation, sur les éponges, de trioxyméthylène insoluble. Jen'ai jamais observé ce cas, mais, si l'on avait des craintes à ce sujet, il serait

facile de dissoudre le trioxyméthylène avec une solution de sulfite neutre de soude, qui très certainement ne dissoudrait pas les albuminoïdes ; je n'ai pas cependant vérifié ce fait.

Comme on le voit, le beurre, le sucre de lait, de même que les cendres, lorsqu'on les calcule par l'extrait réduit, ne sont pas pesés en nature ou dosés directement, ainsi qu'on le fait dans la plupart des autres méthodes ; les deux premiers sont dosés par perte de poids. On ne possède aucun contrôle de l'exactitude des résultats obtenus, mais les nombreuses analyses que j'ai faites en double m'ont démontré qu'il n'y a aucune erreur à redouter de ce fait. Une erreur ne pourrait provenir que de perte de substance soit des éléments du lait, soit de fragments d'éponge qui pourraient se détacher. Je n'ai jamais observé d'accidents de ce genre, l'éponge présentant une très grande résistance et les principes fixes du lait y adhérant fortement.

Il va sans dire qu'on peut aussi peser les éléments extraits par les solvants ; il suffit, pour cela, d'évaporer ceux-ci et de sécher jusqu'à poids constant et d'incinérer le résidu provenant de l'épuisement par l'eau.

En opérant ainsi, on ne gagne rien en précision, et l'opération est beaucoup plus longue.

Ce procédé est surtout avantageux et rapide lorsqu'on veut faire des séries d'analyses de lait ; tous les épuisements se faisant simultanément, on gagne beaucoup de temps.

Il est également avantageux lorsqu'on ne dispose que d'une faible quantité de liquide, comme c'est généralement le cas pour le lait de femme, auquel il est parfaitement applicable, alors que la plupart des autres méthodes ne le sont pas en raison de la nature particulière des albuminoïdes qui sont très difficilement insolubilisés.

Lorsqu'on prend toutes les précautions voulues pour l'homogénéité du lait, pour l'exactitude des mesures et pour la dessiccation après chaque opération, cette méthode donne des résultats d'une concordance remarquable et qui ne le cède à aucune autre.

Je donne ci-dessous, à titre d'exemples, les résultats d'analyses faites en double avec des laits de vaches, et plus loin les résultats de l'analyse de 12 laits de femme faites par M. Courtois, chimiste principal du Laboratoire municipal, en suivant exactement la marche décrite ci-dessus.

ANALYSES DE LAITS DE VACHES.

	Extrait sec	Cendres	Beurre	Lactose	Albuminoïdes
1	11,86	0,65	2,71	4,40	4,40
	11,82	0,65	2,69	4,44	4,04
2	13,40	0,69	3,58	5,05	4,09
	13,41	0,69	3,56	5,06	4,11
3	13,01	0,70	3,30	4,77	4,24
	13,07	0,70	3,32	4,80	4,25
4	12,63	0,69	2,81	4,98	4,14
	12,60	0,69	2,80	5,03	4,08
5	14,20	0,70	4,32	5,17	3,99
	14,30	0,70	4,33	5,21	4,05
6	13,50	0,70	4,01	4,92	3,87
	13,53	0,70	4,03	4,96	3,84
7	14,72	0,71	4,52	5,34	4,15
	14,73	0,71	4,51	5,34	4,17

Laits de femmes (analyses de M. Courtois).

	Normal	10 jours	6 mois	2 mois	1 mois	Malade tuberculeuse	Malade albuminurique	L'enfant nourri avec ce lait augmente de poids d'une façon anormale 400 gr. par jour	Enfant état stationnaire	8 mois	Enfant à la couveuse	Enfant à la couveuse
Extrait . . .	12,82	12,56	12,91	13,7	14,86	16,54	17,5	13,84	13,65	14,85	12,3	14,20
Cendres . . .	0,49	0,48	0,49	0,48	0,48	0,49	0,48	0,48	0,48	0,48	0,49	0,48
Lactose et autres mat. solubles . .	7,69	7,62	7,72	7,74	7,70	7,03	7,15	7,82	7,77	7,65	7,68	7,72
Beurre	3,30	2,72	2,5	3,80	4,36	7,24	7,15	3,38	3,00	4,83	2,64	4,25
Albuminoïdes	1,64	2,04	2,5	1,98	2,62	2,28	3,02	2,46	2,70	2,17	1,79	2,05
Examen microscopique						riche en colostrum	riche en colostrum					

Dans le lait de femme, le poids des matières solubles dans l'eau, après insolubilisation des albuminoïdes, défalcation faite des matières minérales, est beaucoup plus élevé que celui du lactose dosé au polarimètre ; il dépasse également le chiffre moyen donné par la plupart des auteurs pour le lactose dosé à la liqueur cupropotassique. Ce fait tendrait à donner créance à cette affirmation, de certains savants que le lait de femme renferme un principe non déterminé, de nature non albuminoïde et optiquement actif. Cependant les chiffres ci-dessus se rapprochent de la moyenne obtenue par C. Michel sur 58 laits de 2 à 12 mois, moyenne de lactose égale à 7,352 et concordant très bien avec

celles 7,008-7,727 de 2 analyses de laits données par le Dr Barthe, professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (4).

Recherches sur l'action exercée par différents agents physiques et chimiques sur le gluten des farines de blé; conditions du dosage de cet élément,

PAR M. E. FLEURENT,
Professeur au Conservatoire des Arts et-Métiers.

(Suite) (2).

IV. — ACTION DU LAVAGE PROLONGÉ.

S'il est établi que l'extraction mécanique du gluten, normalement conduite, n'entraîne qu'une perte de substance incapable de nuire aux résultats analytiques, il est inutile d'insister longuement pour faire comprendre que, si l'opération est prolongée au delà des limites nécessaires, cette perte s'exagère de telle sorte qu'on ne peut plus compter sur l'exactitude des chiffres obtenus. Il n'est pas contestable qu'on ne peut comparer entre eux que des résultats obtenus dans des conditions identiques et que, dans le cas qui nous occupe, comme d'ailleurs dans tous les cas de la chimie analytique, les experts doivent se mettre d'accord sur un mode opératoire parfaitement défini.

En attendant que cet accord se fasse, il m'a paru intéressant de rechercher comment se répartit, sur les éléments constitutifs principaux du gluten, la perte occasionnée par le lavage prolongé de la masse élastique. Les résultats obtenus dans cette voie ont été communiqués à M. Lindet, qui les a vérifiés par des expériences personnelles et qui en a fait état dans le *Froment et sa mouture* (3), publié en collaboration avec Aimé Girard. Il me paraît utile, pour compléter cette étude, de les mentionner ici.

Je rappelle, tout d'abord, que j'ai montré que l'élasticité du gluten est maxima lorsqu'il renferme 75 parties de gliadine pour 25 parties de gluténine.

Cela étant, je me suis adressé à des farines contenant, d'après des essais faits d'avance : 1° une quantité normale de gliadine ; 2° un excès de gliadine ; 3° un excès de gluténine. Dans chaque cas, le gluten a été extrait normalement et soumis au procédé

(1) *Revue de la Société scientifique d'hygiène alimentaire*, 1904, p. 860.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 129, 195 et 238.

(3) AIMÉ GIRARD et LINDET. *Le froment et sa mouture* (Librairie Gauthier-Villars).

d'analyse immédiate que j'ai fait connaître antérieurement; puis, dans une autre série d'opérations, le gluten a été extrait d'abord, soumis ensuite à un malaxage prolongé sous le courant d'eau et enfin analysé. Les résultats comparatifs de cette étude sont consignés dans le tableau suivant :

	Gluten normal	Pour 100 du gluten	Gluten malaxé longtemps	Pour 100 du gluten
Gluten.	7,44	—	5,87	—
Gliadine	6,13	82,2	4,57	77,8
Gluténine . . .	1,31	17,8	1,30	22,2
Gluten.	11,9	—	10,47	—
Gliadine	8,48	76,5	7,87	75,2
Gluténine . . .	2,61	23,5	2,60	24,8
Gluten.	10,18	—	9,78	—
Gliadine	6,54	64,3	6,54	74,5
Gluténine . . .	3,64	35,8	3,24	25,5

Ce tableau montre que, lorsque le gluten est riche en gliadine, c'est cette substance qui disparaît, et qu'inversement, c'est la gluténine qui est entraînée lorsque c'est cette dernière substance qui existe en excès dans le gluten. En tout cas, la disparition de ces matières azotées par un lavage prolongé a toujours lieu de façon à ramener le gluten à la solidité la plus grande, c'est-à-dire à le rapprocher de la composition correspondant à 75 p. 100 de gliadine pour 25 p. 100 de gluténine.

V. — ACTION DE L'ACIDITÉ DES FARINES.

Ainsi que je l'ai fait remarquer au début, la présente étude se rapporte à des farines normales, c'est-à-dire à des farines de fabrication récente, les seules qui intéressent le plus généralement les commerçants et les industriels. Pour ces farines, l'acidité est toujours très faible et ne nuit en rien à l'extraction du gluten. Mais, au fur et à mesure que l'ancienneté des farines augmente, on voit, ainsi que M. Balland l'a montré, leur matière grasse s'oxyder et donner naissance à des acides gras divers, dont la quantité va en augmentant pendant une période déterminée de la conservation. Pendant ce temps, le gluten subit des modifications importantes, sur lesquelles je ne veux pas insister aujourd'hui, me réservant d'y revenir dans un travail ultérieur destiné à faire connaître le résultat des recherches que je poursuis, depuis la fin de l'année 1902, sur la conservation des farines.

Je veux seulement faire remarquer aujourd'hui qu'il arrive

un moment où le gluten des échantillons mis en réserve ne peut plus être extrait et que cette impossibilité correspond à une acidité, variable avec les échantillons, mais toujours très élevée. M. Balland a montré que cette acidité empêche l'extraction du gluten en étudiant des farines anciennes brutes comparative-ment avec les mêmes farines débarrassées de leur excès d'acidité par un lavage à l'éther. Un moyen plus simple consiste à ajouter, à l'eau qui sert à faire le pàton nécessaire au malaxage, une proportion de bicarbonate de soude calculée de manière à ramener l'acidité existante à ce qu'elle était primitivement ; on obtient, dans ce cas, une quantité de gluten égale à celle qu'on avait constatée lorsque la farine sortait de la mouture. Voici quelques chiffres à l'appui de cette affirmation ; ils se rapportent à des farines de deuxième qualité :

	Acidité au début 25 nov. 1902	Acidité au moment où le gluten ne s'extrait plus 25 avril 1904	Gluten au début	Gluten après saturation
1. . .	0,089	0,220	13,65	13,12
2. . .	0,085	0,177	9,80	10,20

VI. -- ACTION DU REPOS DU PATON DE FARINE.

Certains auteurs ont soutenu qu'en lavant le pàton de farine immédiatement après sa préparation, on obtient toujours une quantité de gluten plus faible que lorsque le lavage est opéré après un certain temps de repos. M. Balland, prenant comme base le gluten humide, a fixé à 5 heures la limite de la période d'accroissement.

Dans le travail auquel j'ai fait allusion précédemment, M. Arpin a fait justice de ces affirmations et montré qu'en réalité, le poids du gluten sec n'augmente pas par le repos, le gluten humide retenant seulement une proportion d'eau plus élevée. Voici quelques chiffres qui confirment les expériences de M. Arpin et qui montrent qu'au lieu d'augmenter, le poids du gluten sec obtenu dans les conditions ci-dessus indiquées tend plutôt à diminuer :

	Lavage du pàton	Gluten
Instantané		7,65 p. 100
Après 1/2 heure de repos		7,62 —
— 1 heure —		7,38 —
— 1 heure 1/2 —		7,50 —
— 2 heures —		7,51 —
— 2 heures 1/2 —		7,50 —
— 3 heures —		7,41 —
— 4 heures —		7,31 —

Dans chaque cas, le repos du p^âton a eu lieu à la température de 15 degrés.

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

L'Iconogène, nouveau réactif du potassium. — M. PINERUA ALVAREZ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1^{er} mai 1905, p. 4186) — Le réactif proposé par l'auteur est une solution saturée (5 0/0) d'iconogène ou amide-naphtol-sulfonate sodique 1. 2, 6, qu'on prépare, au moment de s'en servir, avec de l'eau distillée, bouillie et froide. On peut conserver cette solution en flacons de verre noir bien bouchés.

Tous les sels de potassium en solution neutre précipitent ce réactif.

Comme réactif microchimique, il donne des résultats très nets, l'amide-naphtol-sulfonate potassique cristallisant en belles lames nacrées orthorhombiques.

On ajoute le réactif à la solution neutre du sel de potasse, et l'on agite; on observe la formation d'un précipité blanc, cristallin, très brillant, peu soluble dans l'eau et complètement insoluble dans l'alcool absolu. La réaction n'est pas très rapide. Dans les solutions contenant 5 à 10 0/0 de KCl, le précipité se forme au bout de peu d'instants; dans les solutions contenant 3 à 5 0/0 de KCl, il apparaît au bout de 10 minutes, et, dans les solutions à 1 0/0, on ne voit le précipité qu'au bout de quelques heures.

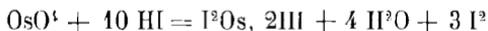
Les sels d'ammonium et de magnésium n'empêchent pas la réaction de se produire.

Les sels ferriques et manganéux précipitent par ce réactif; les sels de cuivre, de bismuth, de nickel, de cobalt donnent un précipité; le précipité que donne le cuivre est soluble dans un excès de réactif.

Réaction de l'osmium. — M. PINERUA ALVAREZ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 8 mai 1905, p. 1254). — Cette réaction est basée sur la formation d'un nouvel iodacide osmieux (I²O₈, 2HI), qui possède, en solution, une belle couleur vert-émeraude.

Pour obtenir la réaction, on verse avec une pipette, dans un tube à essai, 2 cc. de solution d'iodure de potassium à 1 0/0, 1 cc. d'HCl pur à 28° B ou d'acide phosphorique sirupeux (D = 1,7); on agite le mélange, et l'on y verse immédiatement une goutte de solution aqueuse de peroxyde d'osmium. Au bout de 1 à 2 minutes d'agitation, on voit apparaître la coloration

vert-émeraude du composé osmieux. La réaction est la suivante :



Lorsqu'on opère sur des solutions très étendues, il est bon d'ajouter un peu d'éther, dans lequel l'iodure vert d'osmium est soluble.

En employant une goutte de solution contenant 0gr.0005 d'acide osmique par centimètre cube, soit 0gr.000025 d'acide osmique, on obtient la teinte vert-émeraude dans l'éther.

Réaction du rhodium. — M. PINERUA ALVAREZ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 15 mai 1905, p. 1341). — L'auteur met à profit la réaction indiquée par Claus : liqueur bleue qui se produit avec le précipité vert d'hydrate orthorhombique $[\text{Rh}(\text{OH})^4]$ en oxydant indirectement par le chlore ou un hypochlorite une solution alcaline d'un sel de rhodium.

A une solution aqueuse diluée d'un sel de rhodium, on ajoute un excès de soude, et l'on fait agir sur le liquide alcalin, placé dans un tube à essai, le mélange gazeux produit par la réaction à froid d'HCl sur le chlorate de potasse. Voici ce qu'on observe : le liquide, d'abord presque incolore, devient successivement jaune-rougeâtre, puis rouge intense ; il louchit ensuite, et il se forme un faible précipité vert, qui se dissout finalement en donnant un liquide d'une belle couleur bleue, due à la formation du perrhodate de sodium de Claus (RhO^4Na^2).

En faisant agir une solution de SO^2 sur ce liquide, celui-ci est décoloré et devient légèrement jaune.

Le peroxyde et le persulfate de sodium décolorent aussi la solution bleue.

Le chloroforme, l'éther et la benzine ne dissolvent pas le composé bleu.

L'aniline se colore en rouge, et le liquide se décolore.

Dosage du vanadium dans les produits métallurgiques. — M. E. CAMPAGNE (*Moniteur scientifique* de mai 1905, p. 353). — *Aciers* — Dans un ballon à fond plat et à bec, on attaque 5 gr. d'acier en tournures par 60 cc. d' AzO^3H ($D = 1,2$). Pour éviter une attaque trop vive, il est bon de recouvrir le métal de quelques cc. d'eau, de n'ajouter l'acide que par petites portions, et même de refroidir le fond du ballon en le plaçant dans un vase plein d'eau ; on complète l'attaque à une douce chaleur ; on amène à siccité au bain de sable ; après refroidissement, on dissout les oxydes dans 50 à 60 cc. d'HCl pur ; on concentre ensuite à 40 cc. environ.

La liqueur refroidie est versée dans l'entonnoir d'un appareil

Carnot (1), afin d'appliquer la méthode de Rothe ; on amène son volume à 60 cc., en ajoutant HCl ($D = 1,12$) ; en ouvrant le robinet supérieur, on fait passer cette liqueur dans la partie inférieure de l'appareil ; on lave ensuite le ballon à l'éther ; on verse ce liquide dans l'entonnoir ; on complète son volume à 100 cc., et on le fait passer dans l'appareil ; on ferme alors le robinet supérieur, et l'on agite fortement à plusieurs reprises ; la liqueur s'échauffe assez fortement ; on refroidit en plongeant dans l'eau froide. La solution éthérée renferme la majeure partie du fer et seulement de très faibles traces de vanadium.

On décante la couche aqueuse ; on l'évapore à un faible volume ; on reprend le résidu par 50 cc. d'HCl pur et concentré, et l'on évapore de nouveau à un faible volume ; on répète ce traitement une seconde fois ; on est alors certain d'avoir tout le vanadium à l'état de sel hypovanadique bleu (VOCl^2) ; le résidu est additionné de 5 cc. de SO^4H^2 pur, et l'on chauffe au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches ; on laisse refroidir ; on reprend par 250 à 300 cc. d'eau chaude, de manière à redissoudre les sulfates de fer et de divanadyle ; on chauffe au besoin pour hâter la dissolution.

Le titrage de cette solution s'effectue au moyen du permanganate de potasse à la température de 60° environ ; le point final est très net, et la coloration rose due à l'excès de permanganate persiste au moins pendant une demi-heure.

Si l'acier renferme plus de 2 0/0 de vanadium, on n'opère que sur 2 gr. 5 au lieu de 5 gr., car, en présence de trop fortes proportions de vanadium, la liqueur à titrer est colorée en jaune vers la fin du titrage, ce qui diminue la sensibilité du point final.

Ferrovandium. — On opère sur 1 gr. seulement ; on amène la liqueur à un volume connu, et l'on n'en prend que le quart. Dans le cas de ferrovandiums très riches (25 0.0 et plus de vanadium), on peut même se dispenser d'éliminer le fer. La solution des chlorures est évaporée à plusieurs reprises en présence d'un grand excès d'HCl, transformée en sulfates, puis titrée. En raison de la porportion de sulfate ferrique présent, le point final du titrage est seulement un peu moins net.

Si l'on veut, à titre de contrôle, doser le fer, on réduit, au moyen d'un courant d' H^2S , la liqueur ayant servi au dosage du vanadium ; au bout de quelques heures de repos, on fait bouillir, afin de chasser H^2S , et l'on titre à l'aide du permanganate de potasse. Le chiffre qu'on obtient correspond à fer + vanadium. Par différence avec le résultat obtenu dans le premier titrage, on a le fer.

La silice est insolubilisée pendant la transformation des chlo-

(1) CARNOT, *Analyses des fers, aciers et fontes*, Librairie Dunod, 1896.

rures en sulfates ; pour la doser, il suffit de la recueillir sur un filtre.

L'alumine est dosée sur une prise d'essai spéciale de 1 gr. ; on opère sur la solution des chlorures ne contenant que très peu d'acide libre. On précipite l'alumine sous forme de phosphate, en présence d'un grand excès d'hyposulfite de soude.

Cuprovanadium. — On attaque 1 gr. de métal par AzO^2H ; on électrolyse la liqueur, afin de séparer et de doser le cuivre ; on évapore à siccité, et l'on chauffe le résidu, de manière à transformer les nitrates en oxydes. On reprend à plusieurs reprises par HCl concentré, puis on transforme les chlorures en sulfates, et l'on dose le vanadium à l'aide du permanganate de potasse.

Aluminovanadium. — L'auteur a examiné un alliage contenant 72,9 0/0 de vanadium, obtenu sans doute par réduction de l'anhydride vanadique au moyen de l'aluminium (procédés Goldschmidt). Pour doser le vanadium, on opère sur 0 gr. 1, sans séparation préalable du fer, comme dans le cas du ferovanadium.

Pour doser le fer et l'aluminium, on élimine, d'abord, la plus grande partie du vanadium ; pour cela, la solution renfermant les métaux à l'état de chlorures ou de sulfates est peroxydée à une douce chaleur par H^2O^2 , puis additionné de Na^2CO^3 , jusqu'à réaction légèrement alcaline. Le fer et l'alumine se précipitent en entraînant que des traces de vanadium ; on les redissout dans HCl , et on les reprécipite de la même manière. On pèse le mélange $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3$.

Minerais de fer vanadifères. — On opère comme pour les aciers, mais en attaquant 10 gr. au moins de minerai.

Dosage colorimétrique de l'adrénaline par l'iode.

— MM. ABELOUS, SOULIE et TOUJAN (*Comptes rendus de la Soc. de biologie* du 18 février 1905, p. 304). — Le procédé est basé sur l'appréciation de la teinte rose qui se produit lorsqu'on ajoute une solution d'iode très étendue à une solution d'adrénaline.

On prend 10 cc. de solution d'adrénaline contenant 1 milligr. de ce corps ; on ajoute 5 cc. de solution d'iode N/10 ; on laisse réagir pendant 1/4 d'heure à la température ordinaire ; on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, et l'on élimine l'excès d'iode par une solution N/10 d'hyposulfite de soude. Lorsque la teinte bleue de l'iodeure d'amidon a disparu, on voit apparaître la teinte rose ; on étend la solution à 50 cc., et on la compare avec un étalon obtenu dans les mêmes conditions. L'intensité de la teinte rose n'est pas proportionnelle à la teneur en adrénaline ; elle augmente avec celle-ci. Les solutions types pâlissent à la longue, et il est bon d'avoir un étalon artificiel, à base de tournesol, par exemple.

Pour doser l'adrénaline dans les glandes surrénales, on broie

10 gr. de glandes avec du sable; on ajoute peu à peu de l'eau salée à 7 0/0, préalablement bouillie et maintenue à 40-50°; on amène à 100 cc.; on ajoute quelques gouttes d'HCl à 10 0/0, de manière à rendre légèrement acide, et l'on fait bouillir pendant quelques secondes; on filtre et on lave, de manière à obtenir 150 cc. On opère sur 10 cc. de ce liquide pour faire le dosage. Les auteurs ont constaté, en opérant ainsi, que 1 gr. de capsule sur-rénale de mouton contient 1 milligr. 47 d'adrénaline.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Réaction colorée des sels de cobalt. — M. BACOVESCO (*Bulletin de pharmacie et de chimie de Roumanie*, 1905, p. 14) — Les sels de cobalt se colorent en bleu au contact d'HCl concentré. L'auteur a recherché la limite de sensibilité de cette réaction. Après quelques essais, il a constaté qu'elle est surtout sensible dans les conditions suivantes: si, à une solution diluée d'un sel de cobalt, on ajoute HCl concentré, de manière à obtenir deux couches superposées, il se développe, au point de contact des deux liquides, une belle coloration bleue.

La réaction est plus sensible si l'on plonge l'éprouvette dans l'eau chauffée à 70°.

La coloration est sensible même avec une solution d'un sel de cobalt au 1/4000°. La présence des sels de nickel n'empêche pas la réaction.

Dosage de l'uranium. — M. GIOLITTI (*Gazzetta chimica italiana*, 1904, II, p. 166). — Le dosage de l'uranium, facile dans les composés qui ne contiennent pas d'autre substance fixe (puisque, par simple calcination, on obtient l'oxyde salin U³O⁸), devient difficile en cas contraire.

La méthode généralement employée consiste à traiter par l'ammoniaque la solution de sel d'uranyle (forme à laquelle on peut ramener les autres en oxydant par AzO³H) et à transformer ensuite en oxyde salin, par calcination, le précipité d'uranate ammonique formé.

Il est difficile d'obtenir un lavage complet du précipité d'uranate d'ammoniaque, même en suivant scrupuleusement les divers procédés indiqués à cet effet.

Exemple: faire la précipitation par l'ammoniaque dans la solution bouillante, laver plusieurs fois par décantation et sur le filtre avec de l'eau contenant du chlorure ammonique, ne pas interrompre la filtration (Rose), etc.

Le lavage par décantation est rendu difficile par la lenteur avec laquelle le précipité assez volumineux se rassemble au fond du vase, et le lavage sur filtre est à peu près impossible, parce que le précipité obstrue facilement les pores.

Des autres méthodes en usage, la méthode volumétrique de Beholoubek n'est pas toujours applicable; il en est de même de celle de Kohlschutter, basée sur la précipitation à l'état d'oxalate uraneux. La précipitation par le sulfure ammonique présente autant de difficultés, sinon plus, que celle par l'ammoniaque; l'auteur a obtenu de bons résultats en précipitant par la solution d'acide fluorhydrique à l'état de fluorure uraneux (UF^4).

Ayant l'uranium en solution de la forme UX^4 , on ajoute de la solution d' HFl en petit excès, pour obtenir un précipité vert, pulvérulent, lourd, facilement lavable par décantation et sur filtre avec de l'eau légèrement acidulée par HFl . Si l'on a une solution en UX^6 , il faut la réduire en UX^4 .

On avait déjà obtenu le fluorure vert (à côté du fluorure jaune d'uranyle soluble dans l'eau), en traitant l'oxyde salin $U^3O^8(2UO^3, UO^2)$ par la solution aqueuse d' HFl . Hermann le considère comme un hexafluorure; plus tard, Bolton lui attribue la formule UF^4 . C'est une poudre verte, insoluble dans l'eau et les acides dilués, difficile à laver, soit par décantation, soit sur filtre, et cependant MM. Gmelin et Krant disent, dans leur *Traité de chimie inorganique*, que, si l'on fait bouillir la solution jaune de fluorure d'uranyle UO^2Fl^2 (préparée en traitant par HFl le carbonate double d'uranyle et d'ammonium ou d'oxyde salin U^3O^8) avec du chlorure stanneux, dans une capsule de platine, et en ajoutant peu à peu HFl pendant l'ébullition, tout l'uranium est précipité sous forme de poudre verte, qui, ainsi préparée, peut être lavée facilement.

Sans discuter maintenant la formule à attribuer à ce fluorure vert, il résulte de recherches déjà faites et que l'auteur publiera prochainement, qu'il n'a pas la formule UF^4 admise par Bolton, ni UO^2Fl^2 , comme le suppose Ditte, mais il est certain que, par son mode de formation (réduction des sels du type UX^6) ou par sa stabilité, il appartient à la série des composés dans lesquels l'uranium se comporte comme tétravalent.

Comme la majeure partie des sels d'uranium à acide volatil, lorsqu'il est calciné fortement au contact de l'air, il se transforme en oxyde salin U^3O^8 , et, s'il est chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, il donne l'oxyde UO^2 . L'ensemble des caractères de ce composé et la facilité avec laquelle on l'obtient l'indiquent comme devant être utilisé pour séparer l'uranium de la solution de ses sels.

En tous cas, le précipité (qui se forme toujours dans une solution contenant HFl) a été lavé plusieurs fois par décantation dans la capsule de platine où il s'était formé, recueilli sur un filtre

dans un entonnoir en gutta ; calciné au rouge vif à poids constant avec les cendres du filtre dans un creuset ouvert, il se transforme complètement en oxyde salin UO^2 . Comme contrôle, la calcination était continuée dans un courant d'H sec à poids constant, jusqu'à transformation d' U^3O^8 en UO^2 . Il y a concordance parfaite.

I. — Dans la solution de sel d'uranyle (acétate d'uranyle ou carbonate double d'uranyle et d'ammonium, $UO^2CO^3, 2(AzH^+)^2CO^32H^2O$), additionnée de 3 à 4 cc. d'HCl concentré, on ajoute quelques grains de zinc pur, jusqu'à ce que la coloration jaune primitive devienne vert foncé ; on précipite alors par HFl ; on lave le précipité, pour le débarrasser du sel de zinc formé.

Acétate d'uranyle $UO^2(C^2H^3O^2)^2, 2H^2O$	U^3O^8	U trouvé	U calculé	Diff.
0,4527	0,2990	0,2536	0,2543	— 0,0007
0,2894	0,4910	0,1620	0,1624	— 0,0004
0,3249	0,2138	0,1813	0,1825	— 0,0012
0,5167	0,3423	0,2903	0,2902	+ 0,0004
Carbonate double d'uranyle et d'ammonium				
0,7120	0,3574	0,3032	0,3041	— 0,0009

II. — Solution de sel d'uranyle réduite par le chlorure stanneux en présence d'HFl (voir ci-dessus Gmelin).

Acétate d'uranyle	U^3O^8	U trouvé	U calculé	Diff.
0,4203	0,2773	0,2352	0,2361	— 0,0009
0,2634	0,1731	0,1468	0,1480	— 0,0012
0,3094	0,1742	0,1742	0,1738	+ 0,0004
0,1880	0,1050	0,1050	0,1056	— 0,0006
Carbonate double d'uranyle et d'ammonium				
0,5305	0,2258	0,2268	0,2266	+ 0,0002

III. — Solution de sel d'uranyle additionnée de 4 à 5 cc. de solution concentrée de HFl, contenue dans une capsule électrolytique de Classen à surface polie, étendue d'eau à 100-150 cc. ; en faisant fonctionner comme d'habitude la capsule à l'électrode négative, avec un courant de 0,8 ampère par décimètre carré, le fluorure vert insoluble se rassemble au fond de la capsule, à laquelle il n'adhère pas et d'où l'on peut la faire facilement tomber sur filtre. Cette méthode est préférable aux autres, surtout parce qu'elle évite l'introduction de matières étrangères qui rendent le lavage long et difficile.

Acétate d'uranyle	U ³ O ⁸	U trouvé	U calculé	Diff.
0,2653	0,1750	0,1484	0,1491	— 0,0007
0,2270	0,1497	0,1270	0,1275	— 0,0005
0,1932	0,1267	0,1073	0,1085	— 0,0010
Carbonate d'uranyle et d'ammonium				
0,5690	0,2850	0,2417	0,2430	— 0,0013
0,6172	0,3165	0,2685	0,2678	+ 0,0007
0,3897	0,1969	0,1670	0,1664	— 0,0006

L'auteur fait remarquer que le sel vert insoluble obtenu du carbonate double d'uranyle et d'ammonium renferme toujours du fluorure ammonique, qui, par calcination, se volatilise sans influence sur les résultats.

A. D.

Analyse des scories basiques (*Journ. of Iron and Steel Institute*, 1903, p. 733). — Il est actuellement reconnu que la méthode Böttcher n'est pas tout à fait satisfaisante.

Kellner et Böttcher ont remarqué que certaines scories basiques commerciales contiennent une forte quantité de silice, qui est partiellement précipitée avec l'acide phosphorique.

Pour éliminer cette cause d'erreur, ils emploient une solution contenant 110 gr. d'acide citrique par litre et 400 gr. d'ammoniaque à 24 0/0. 50 cc. de l'extrait citrique sont soumis à l'ébullition avec une égale quantité de cette solution ammoniacale pendant une minute ; on laisse déposer pendant 5 minutes, et l'on voit s'il se forme un précipité incomplètement soluble dans HCl. Si un précipité se forme, il est nécessaire de séparer la silice avant la précipitation de l'acide phosphorique.

M. Passon considère cette méthode comme inexacte et propose de traiter 100 cc. de l'extrait citrique par 20 cc. d'AzO³H et 10 à 15 cc. de SO²H² concentré ; on ajoute une goutte de mercure, et l'on fait bouillir dans un ballon de Kjeldahl jusqu'à éclaircissement ; on ajoute un peu d'eau et de chlorure de sodium ; on dilue à 200 cc. ; on filtre, et l'on mélange la moitié de ce volume avec 50 cc. de solution de citrate d'ammoniaque et 20 cc. d'ammoniaque ; on laisse reposer pendant 5 minutes ; le phosphate ammoniaco-magnésien se précipite après addition de mélange magnésien et agitation pendant 5 minutes, et l'on filtre sur un creuset de Gooch. W. Naumann recommande une méthode semblable.

R. Woy propose de faire bouillir 50 cc. de la solution citrique avec 30 cc. d'AzO³H (D = 1,153) et 45 cc. de solution de nitrate d'ammoniaque contenant 340 gr. de sel par litre ; on ajoute ensuite 100 cc. d'une solution bouillante de molybdate d'ammo-

niaque à 6 0/0 ; après 15 minutes, on décante à travers un creuset de Gooch ; le résidu est agité avec une solution diluée d'AzO³H et de nitrate d'ammoniaque, et l'on décante de nouveau. Le précipité jauné est dissous dans 10 cc. d'AzH³ ; on ajoute 20 cc. de solution de nitrate d'ammoniaque, 30 cc. d'eau et 1 cc. de solution molybdique ; on fait bouillir, et l'on reprécipite avec 20 cc. d'AzO³H ; on filtre sur le même creuset de Gooch ; on lave à l'alcool et à l'éther ; on sèche, et le creuset, introduit dans un creuset de nickel, est calciné pendant 15 minutes. Le poids du précipité (MoO³. P²O⁵), multiplié par 7,8934, donne la quantité d'acide phosphorique (P²O⁵).

H. Neubauer a remarqué que, si la précipitation par le molybdate est trop retardée, la silice est aussi précipitée.

M. J. César titre le précipité de phosphomolybdate obtenu à l'aide d'une solution de soude caustique à 20 gr. par litre, pure de carbonate.

M. Weibull propose d'éviter l'inconvénient dû à la présence de la silice en ajoutant une quantité convenable de perchlorure de fer (environ 0 gr. 1 pour 0 gr. 5 de phosphate).

P. T.

Détermination des poussières des gaz. — L. MARTIUS (*Journ. of Iron and Steel Institute*, 1903, p. 739). — L'auteur a construit un appareil pour déterminer rapidement et avec certitude les poussières contenues dans les gaz.

L'analyse suivante est celle des poussières d'une chambre de mélange pour machine à gaz aux usines et fonderies Kladno, en Bohême :

Silice	24,56 p. 100
Alumine	12,31 »
Fer	4,40 »
Zinc	2,19 »
Manganèse.	0,40 »
Chaux	29,04 »
Magnésie	8,83 »
Acide phosphorique	4,49 »
Soufre	0,73 »
Chlore	1,29 »
Résidu soluble	4,00 »
Perte à la calcination.	11,61 »

L'examen microscopique montre que les poussières des hauts fourneaux sont de telle nature que les substances tamisantes les plus fines doivent être employées pour retenir tout. Le coton ne convient pas. Il est trop hygroscopique. Des petits canaux s'y forment, à travers lesquels les poussières s'échappent. L'au-

teur, dans son appareil, emploie un disque de papier-filtre, qui donne d'excellents résultats.

Cet appareil consiste en une boîte métallique munie d'un tube en T. Une des extrémités de ce tube sert à l'admission du gaz, et l'extrémité verticale arrive au fond d'un petit réservoir, dont le sommet est relié avec un entonnoir métallique recouvert d'un filtre en papier maintenu par un anneau de caoutchouc. Le gaz est aspiré à travers ce disque, qui est supporté par une toile métallique. Les poussières adhèrent au filtre et peuvent en être séparées facilement. Le filtre peut être pesé avant et après l'expérience, ou bien le filtre peut être incinéré dans une capsule de platine à basse température.

P. T.

Dosage du soufre dans les combustibles. — M. NOWICKI (*Journ. of Iron and Steel Inst.*, 1903, p. 736). — M. Nowicki a modifié la méthode d'Eschka de la façon suivante : 1 gr. de coke ou de charbon finement pulvérisé est mélangé à 2 gr. du mélange de carbonate de soude et de magnésie ; on presse le mélange dans un creuset de platine ; on pratique au centre, à l'aide d'un fil de platine, un petit conduit vertical ; on chauffe, de manière à rougir faiblement le fond du creuset ; à l'aide du couvercle perforé de l'appareil de Rose, on envoie un courant d'oxygène, en agitant toutes les cinq minutes et maintenant le petit conduit central ; au bout de trente minutes, la combustion est complète ; on reprend par l'eau ; on chauffe, et l'on filtre ; on acidule ; on fait bouillir, et l'on précipite avec le chlorure de baryum.

C.-W. Stoddart élimine la silice avant la précipitation par le chlorure de baryum.

M. C. Sundstrom fond la houille ou le coke à analyser avec du peroxyde de sodium et reprend la masse fondue par un acide dilué.

Dans le cas de la houille, la réaction est très violente.

Pour la houille, il emploie une bombe de construction spéciale, dans laquelle il introduit 0 gr. 7 de houille, mélangée avec 13 gr. de peroxyde de sodium, et ce mélange est explosé à l'aide d'une étincelle électrique ; on reprend par HCl, et l'on précipite comme de coutume.

M. Fritz von Konek emploie un procédé semblable pour le dosage du soufre dans les houilles, pétroles, bitumes et substances organiques. La combustion a lieu dans une bombe avec du peroxyde de sodium. Pour le pétrole ou les liquides semblables, on couvre le mélange avec un peu d'acide tartrique, de façon à assurer une combustion complète.

P. T.

Essai de l'acétate d'ammoniaque. — M. G.-F. MERSON (*Pharmaceutical Journal*, 1905, I., p. 70). — Sur une goutte de la solution officinale, on place un petit cristal de bicarbonate de potasse, qui ne doit pas produire d'effervescence. Sur une autre goutte, un cristal d'acide tartrique doit être aussi sans action.

Pour le dosage de l'ammoniaque, on distille un volume déterminé de la solution avec un volume mesuré de soude normale ; le produit de la distillation est reçu dans un flacon contenant 9 cc. de SO_4H^2 normal, le tube abducteur étant, dans le goulot du récipient, entouré d'un collier de coton qu'on mouille avec 1 cc. d'acide normal ; le titrage du produit distillé donne la quantité d'ammoniaque et celui du contenu du ballon la quantité d'acide acétique.

Cette méthode peut s'appliquer au citrate d'ammoniaque.

A. D.

Liqueur hydrotimétrique glycinée. — M. J. PIERAERTS (*Annales de pharmacie de Louvain* de février 1905). — Dans la liqueur hydrotimétrique préparée, d'après la formule de Boutron et Boudet, avec le savon de Marseille ou le savon amygdalin (100 gr.), alcool à 90° (1.600 gr.) et eau distillée (1 litre), un volumineux dépôt ne tarde pas à se former.

La liqueur de Courtonne, préparée par saponification de l'huile d'amandes douces ou d'olives (33 cc.) et la lessive de soude à 36° Baumé ($D = 1,33$) (20 cc.), en présence d'alcool à 90° (10 cc.), et addition d'alcool à 60° (q. s. pour compléter 1 litre), est plus stable que la liqueur de Boutron et Boudet, mais elle laisse encore à désirer.

L'auteur propose une nouvelle formule : il prend 35 cc. d'huile d'amandes douces, qu'il additionne de 50 cc. de glycérine ($D = 1,26$) et de 8 cc. 5 d'une solution de soude à 50 p. 100 ; on porte à l'ébullition ; après saponification, on attend que la température soit abaissée à 85-90° ; on ajoute 100 à 125 cc. d'eau distillée bouillante, et, après refroidissement, on porte à 500 cc. avec de l'eau ; on transvase dans un flacon jaugé d'un litre, et l'on complète le litre avec q. s. d'alcool à 94° ; on laisse reposer pendant deux mois ; ce temps écoulé, on filtre.

Cette liqueur hydrotimétrique se conserve plusieurs mois sans formation de dépôt.

20 degrés hydrotimétriques de cette solution provoquent l'apparition d'une mousse persistante d'un centimètre d'épaisseur dans 40 cc. d'une solution de chlorure de baryum contenant 0 gr. 55 de ce sel par litre.

Modifications à l'appareil de Rose pour la détermination des alcools supérieurs. — M. J. GRAFTAU

(*Bull. de la Soc. chimique de Belgique*, 1903, p. 28). — Le tube à boule de Röse-Herzfeld, modifié par Windisch, est bien connu des chimistes s'occupant de l'essai des alcools. Sa graduation part du trait de jauge de 20 cc. jusqu'à une division extrême variant avec le calibre et la longueur du tube. La graduation des appareils de Röse construits d'après Windisch s'étend de 20 à

Fig II

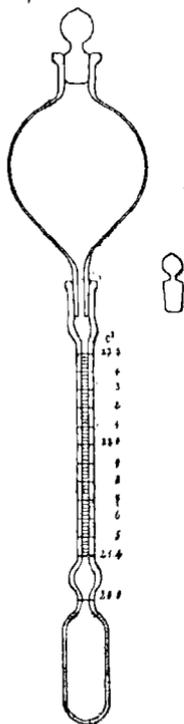
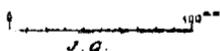


Fig. I



22 cc., et les divisions correspondent à $\frac{1}{50}$ de cc., avec un écartement d'environ 1 millim. 5. La lecture de ces instruments peut être faite au $\frac{1}{100}$ de cc., mais avec quelque difficulté.

Pour arriver à ce résultat, il a fallu donner au tube gradué une longueur qui rend l'appareil peu commode et qui exige, pour la réfrigération, une cuve très profonde.

En pratique le minimum d'augmentation de volume constaté pour 20 cc. de chloroforme agités avec 100 cc. d'alcool pur à 30° est de 1 cc. 4.

Toute la graduation comprise entre les divisions 20 et 21,4 est, par conséquent, inutile, et cette partie peut être remplacée par un espace élargi d'une capacité exacte de 1 cc. 4.

C'est cette modification qui est réalisée dans l'appareil représenté par la figure I. Il comprend :

1° un réservoir A, jaugé à 20 cc. ; 2° une boule B, jaugé à 1 cc. 4 ; 3° un tube gradué C, portant les divisions 21 cc. 4 à 22 cc. 7. Les traits écartés de 2 millimètres correspondent au $\frac{1}{50}$ de cc. et permettent la lecture facile du $\frac{1}{100}$ de cc. ; 4° une boule pyriforme D, d'environ 200 cc., bouchée à l'émeri.

Ce nouvel appareil présente, sur l'ancien, les avantages suivants :

1° Il est plus maniable, car sa longueur n'est que de 37 centim., tandis que l'ancien en mesurait 44.

2° L'écartement des divisions est de 2 millim., tandis qu'il n'était auparavant que de 1 millim. 5.

3° L'échelle est augmentée de 22 cc. 5 à 22 cc. 7.

La figure II montre une autre modification de l'appareil de Röse.

La partie jaugée et graduée de l'appareil est séparée de la boule à agitation. Elle s'y raccorde par un joint à l'émeri. La boule à agitation étant enlevée, le tube se ferme à l'aide d'un bouchon à l'émeri. La graduation est la même que celle de l'appareil I, sauf qu'elle ne va que jusqu'à 22 cc. 5.

Le but de cette modification est de permettre de contrôler ou de remplacer les mesures des volumes par des pesées.

Les deux appareils sont construits par la maison Ströhlein et Cie, à Düsseldorf.

Dosage volumétrique de l'acide urique et des bases puriques dans l'urine. — MM. RUDISH et KLEEBERG (*Journal of american chemical Society*, 1905, p. 44). — *Dosage de l'acide urique.* — On prend 100 cc. d'urine, qu'on additionne de 55 cc. d'une solution de nitrate d'argent N/50, et l'on dilue à 220 cc. avec de l'ammoniaque ($D = 0,90$); on filtre; on prend 100 cc. du filtratum, correspondant à 50 cc. d'urine; on ajoute rapidement, et par 2 cc., à la fois, une solution d'iodure de potassium N/50; après chaque addition, on prélève, avec une pipette, une petite quantité de la liqueur (pas plus d'un demi-cc.), qu'on dépose, avec précaution, en vue de ne pas mélanger le liquide, au fond d'un tube contenant environ 1 cc. d'un mélange de 2 parties d'acide sulfurique nitreux et de 1 partie d'empois d'amidon (pour ces essais successifs, on a eu soin de préparer six tubes comme celui-là); la fin de la réaction est indiquée par la formation d'un anneau bleu à la ligne de séparation des deux couches de liquide superposées.

1 cc. de solution argentique correspond à 0 gr. 0036 d'acide urique.

Dosage des bases puriques. — On procède de la même façon, si ce n'est qu'on dilue les 100 cc. d'urine avec de l'eau, au lieu de prendre de l'ammoniaque.

1 cc. de solution de nitrate d'argent correspond à 0 gr. 00152 de bases puriques, calculées en xanthine.

Essai du sulfate de quinine. — M. W. DUNCAN (*Pharmaceutical Journal*, 1905, I, p. 438). — Une solution saturée à froid de sulfate de quinine pur exige, par 10 cc., 20 cc. d'eau de chaux pour redissoudre le précipité de quinine et obtenir un liquide limpide.

Avec le sulfate de cinchonidine, il faut, pour obtenir le même résultat, 120 cc. d'eau de chaux, et le liquide obtenu perd rapidement sa limpidité.

D'autre part, 20 cc. de solution saturée de sulfate de quinine, additionnés de phénolphtaléine, donnent la coloration rose avec 2 cc. d'eau de chaux, tandis qu'il en faut 13 cc. 7 avec le sulfate de cinchonidine.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse. — Le numéro du *Bulletin scientifique et industriel* de la maison Roure-Bertrand d'avril 1905 est le premier de la seconde série. Comme les précédents, il est divisé en trois parties. La première partie, relative aux travaux scientifiques, contient l'exposé des recherches poursuivies par MM. Charabot et Hébert sur la végétation des plantes à parfums. Ces recherches donnent des renseignements sur la formation, la distribution et la circulation des produits odorants dans les plantes.

La seconde partie est une revue industrielle ; enfin, la dernière partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles industrielles.

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, 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^e).

INGÉNIEUR-CHIMISTE 30 ans, 10 ans dans laboratoire d'analyses et d'essais industriels, bon analyste, français lisant parfaitement anglais et allemand, demande situation analogue ou dans une industrie chimique, en France ou à l'étranger. — Ecrire au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales R. A.

CHIMISTE ayant fait son doctorat à Rome, ayant travaillé à Berlin et s'étant occupé des matières agricoles et des essences, cherche un emploi en France. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales A. H.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNEAUD & C^{ie}.

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparation du platine et de l'iridium,

Par M. L. QUENNESSEN.

La méthode que j'indique a pour but de séparer rapidement le platine et l'iridium ; de plus, on peut l'appliquer au traitement des résidus de fils, de lames et d'ustensiles de laboratoires, en vue d'obtenir des réactifs purs. J'ai été conduit à ce nouveau mode de séparation pour obvier aux difficultés que présentent certains procédés et à l'inexactitude d'autres. Je vais, d'abord, retracer toutes les méthodes précédemment décrites, en faisant ressortir brièvement les parties concernant le platine et l'iridium, et j'indiquerai, pour chaque procédé, la critique que je crois utile de faire. Il est bien entendu qu'il ne s'agit nullement d'un dosage de ces métaux dans les minerais, mais seulement dans leurs alliages.

C'est Berzélius (1) qui, le premier, a indiqué un procédé analytique pour doser les métaux contenus dans la mine de platine, à l'exception toutefois du ruthénium, qui ne fut connu que par les travaux postérieurs de Claus et surtout, en ces derniers temps, par les remarquables recherches de Joly.

Après avoir attaqué le platine et l'iridium par l'eau régale et après avoir chassé les vapeurs nitreuses à l'aide de HCl , Berzélius les transformait en chloroplatinate et chloro-iridate de potassium. Après avoir été desséchés, ces sels étaient mélangés avec deux fois leur poids de carbonate alcalin ; la masse, mise dans un creuset et portée à haute température, donnait, en fin d'opération, du platine à l'état métallique et du sesquioxyde d'iridium insoluble dans les acides et dans l'eau régale ; après lavage du résidu de la calcination, en vue d'éliminer les chlorures alcalins, on reprenait par un mélange d'acides chlorhydrique et azotique dilués de leur volume d'eau, qui ne dissolvait que le platine, et l'on précipitait ce dernier métal de la solution au moyen du chlorure d'ammonium.

L'objection à faire à ce procédé est d'abord la grande quantité de sels alcalins employée et surtout la difficulté qu'on éprouve à en priver le sesquioxyde d'iridium, qui, en outre, ainsi que je le démontrerai plus loin, est soluble dans les acides étendus.

(1) BERZÉLIUS, *Traité de chimie*, 1846, t. II, p. 429.

Claus (1), en 1854, conseilla l'emploi de l'acide sulfureux pour réduire IrCl_4 en Ir^3Cl_6 , qui, transformé en chlorure double d'ammonium ou de potassium, est soluble dans un excès de ces chlorures en solution. L'inconvénient de cette méthode est que, si l'on exagère l'action de l'acide sulfureux, il se forme un sulfite double dont le traitement est laborieux.

Muckle et Woehler (2), en 1857, traitaient le chloroplatinate et le chloro-iridate de potassium par le cyanure de potassium; ils ont eux-mêmes reconnu que ce procédé n'était pas quantitatif.

En 1867, Voldemar de Schneider (3) traitait par la soude la solution chlorhydrique des sels de platine et d'iridium; il réduisait ainsi le chlorure iridique en sesquichlorure, puis en sesquioxyle. En reprenant par HCl , il avait alors en solution du sesquichlorure d'iridium et du chloroplatinate de sodium, et il précipitait ce dernier par le chlorure d'ammonium. Mais, comme la réduction opérée par la soude n'est jamais totale, le bioxyde d'iridium qui reste reforme, lors de la reprise par HCl , du tétrachlorure, qui se sépare avec le platine sous forme de sel double insoluble. De plus, la précipitation du platine n'est jamais totale lorsqu'on traite son chlorure double sodique par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce fut réellement en 1877 que, par leur travail magistral, Sainte-Claire Deville et Stass (4) opérèrent d'une façon radicale la séparation du platine et de l'iridium. Leur procédé, devenu classique, consiste à traiter ces deux métaux par le plomb fondu; le platine donne un alliage (PtPb^2), soluble dans l'eau régale faible, tandis que l'iridium ne s'allie pas au plomb et reste absolument insoluble. Ce mode analytique est malheureusement long à exécuter et nécessite certains tours de main employés avec succès par la maison Matthey, de Londres, qui furent communiqués à Sainte-Claire Deville et Stass et que ces deux savants, par discrétion, ne crurent pas devoir publier.

Heraeus (5), en 1873, proposa d'attaquer l'alliage par l'eau régale sous pression, d'évaporer l'acide et de chauffer le résidu entre 150° et 200° , afin de transformer le chlorure iridique en chlorure irideux.

(1) *Beiträge zur Chemie des Platine-Metalle*. Dorpat, 1854.

(2) MUCKLE et WOEHLE, *Ann. chem. Liebig*, t. CIV, 1857, p. 368.

(3) VOLDEMAR DE SCHNEIDER, *Ann. chem. Liebig*, sup. bd. 5, 1867, p. 261.

(4) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et STASS, *De l'analyse du platine iridié* (Procès-verbaux des séances de 1877 du Comité international des poids et mesures, Chap. V, p. 163.

(5) *Heraeus Dingler's Journal*, t. CCXX, p. 95.

L'attaque sous pression fut indiquée, en 1861, comme pratiquement possible par Sainte-Claire Deville et Debray (1) en se servant des appareils industriels alors en usage pour l'attaque du minerai. A. Quennessen leur avait montré que ces appareils en platine fortement iridié jouissaient de la propriété d'être inattaquables, lorsque, après les avoir chauffés avec l'eau régale, qui enlevait la majeure partie du platine de l'alliage superficiel, on martelait la couche métallique poreuse qui formait ainsi un revêtement très riche en iridium.

Quant au tétrachlorure d'iridium, il ne peut être transformé dans les conditions ci-dessus indiquées en sesquichlorure.

Vinrent ensuite les travaux de Seubert (2), qui détermina, en 1884, le poids atomique du platine; il employa alors le procédé donné par V. de Schneider, et il reconnut lui-même que ce n'était qu'un mode de purification.

Mylius et Dietz (3), en 1899, conseillèrent l'emploi du chlorhydrate d'hydroxylamine, pour opérer la réduction du chlorure iridique, et précipitèrent ensuite le platine par le chlorure d'ammonium. Or IrCl_4 , traité à chaud par ce réducteur, prend une coloration jaune, et non la teinte verte que doit avoir Ir^2Cl_6 ; quant au chlorure platinique, de jaune qu'il était, il devient légèrement rougeâtre et ne précipite plus par le chlorure d'ammonium. Ces auteurs, qui avaient cru utile d'introduire une variante à la méthode de Deville et Stass, qui est la base de leur procédé, n'apportèrent donc aucune amélioration.

Le dernier procédé, qui date de 1901, est dû à Leidié (4). Sa publication en est trop récente pour que j'aie à revenir sur le mode opératoire. C'est le seul procédé convenable pour séparer les métaux communs de ceux de la mine de platine, de même que pour effectuer une purification de ces derniers; mais cette méthode n'est pas quantitative pour la séparation du platine, de l'iridium et du rhodium, car il arrive fréquemment que, lorsque la solution des azotites doubles est chargée en chlorure alcalin, du platine est précipité avec le rhodium et l'iridium par l'action du chlorure d'ammonium sous forme d'azotite double d'ammonium, et, lors de la reprise du mélange salin de ces métaux par l'eau régale, une partie du platine précipité est

(1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY, *De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent*, p. 77 (*Extrait des Ann. des Mines*, 5^e série, t. XVII).

(2) SEUBERT, *Deuts. chem. Gesell.*, t. XIV, 1884, p. 865.

(3) MYLIUS et DIETZ, *Deuts. chem. Gesell.*, t. XXI, p. 348.

(4) LEIDIÉ, *Bul. Société chim.* (3), t. XXV, 1901, p. 9, et *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 54.

transformée en sel nitrosylé insoluble, qui sera décrit lorsque les recherches relatives à ce sel seront terminées. Je propose donc d'opérer de la façon suivante :

L'alliage à analyser est attaqué par l'eau régale de composition déterminée : acide azotique ($D = 1,32$) 1 volume, acide chlorhydrique ($D = 1,18$) 2 volumes ; la solution faite, on chasse d'abord avec soin l'excès d'acide azotique, et l'on termine à l'étuve à 120° , dans le but d'éliminer le restant de l'acide libre ; on reprend ensuite par l'eau, et l'on précipite par le magnésium les métaux en solution. Le précipité est desséché, puis calciné et porté au petit rouge dans un courant d'hydrogène ; après refroidissement, on enlève l'excès de magnésie par une solution de $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$ dilué au $1/10$ par exemple, et l'on traite le résidu par l'eau régale faible, étendue de trois fois son volume d'eau ; le platine seul est dissous, puis transformé en chlorure double d'ammonium et calciné à la température la plus basse possible ; afin d'éviter une perte sensible du métal possible sous forme de PtCl^2 (1) ; l'emploi d'un réducteur (acide oxalique ou glucose) est à recommander. Le moyen le plus simple, à mon avis, consiste à renverser la pointe en l'air, dans le creuset, le filtre contenant le précipité parfaitement sec et de chauffer au moufle le creuset muni de son couvercle ; le papier, transformé en charbon, agit alors comme réducteur ; on achève sa combustion, lorsque l'opération est terminée, en le mettant en contact avec l'air.

Dans cette opération, j'ai constaté que l'iridium, précipité par le magnésium et encore humide, est soluble dans $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$ dilué, ainsi que dans l'acide acétique, qu'il conserve cette propriété si on le sèche à 100° et même au petit rouge ; c'est donc vraisemblablement un oxyde, qui prend d'ailleurs une teinte bleue après dessiccation à 100° et dont les solutions ont des colorations différentes, suivant la température à laquelle il a été porté.

Humide ou séché à 100° , il communique à $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$ dilué une coloration jaune, virant au violet à la longue, et à l'acide acétique une coloration verte ; elle est violette avec $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$, si on l'a chauffé à l'air à 440° , et enfin bleue si l'on est allé jusqu'à 800° .

Je me réserve d'étudier ultérieurement ces oxydes, qui pré-

(1) On peut aussi opérer à nouveau la réduction de PtCl^4 par le magnésium, reprendre l'excès de ce métal réducteur par une solution de $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$ dilué, filtrer, sécher et peser le platine.

sèntent des caractères bizarres en contradiction avec ce que l'on sait sur les oxydes d'iridium.

Travail exécuté au Laboratoire de recherches de l'École normale supérieure.

Recherche de l'huile de lin dans l'huile de noix,

Par M. G. HALPHEN.

Les falsifications de l'huile de noix, grossières au début, se sont peu à peu perfectionnées, rendant à la fois longue et délicate l'étude de ce produit. Les deux plus récentes fraudes consistent en l'addition soit d'huile d'œillette, soit d'huile de lin, que les réactions chromatiques sont impuissantes à déceler et qui, d'autre part, se rapprochent assez par leurs constantes chimiques de l'huile de noix pour qu'il soit souvent difficile de prouver leur présence.

Dans un travail précédent (1), j'ai montré que la formation d'hexabromoglycérides insolubles permet à la fois de rechercher les huiles siccatives et les huiles de poissons dans les huiles non siccatives. En même temps, j'ai observé que les quantités de dérivés bromés insolubles sont fort différentes selon la nature des huiles siccatives, et en particulier bien plus considérables avec l'huile de lin qu'avec les autres.

Cette remarque m'a permis de déterminer un procédé exact de recherche qualitative qui est susceptible de déceler, en quelques minutes, moins de 5 p. 100 d'huile de lin dans l'huile de noix.

Mode opératoire. — On prépare, au moment de l'emploi, une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, en ajoutant à ce solvant assez de brome pur pour augmenter son volume de moitié; 10 cc. de solvant seront, par suite, amenés à 15 cc.

D'autre part, au moyen d'un tube effilé, dont on connaît le débit en gouttes d'huile de noix par centimètre cube, on fait tomber, dans un tube à essai, un demi-centimètre cube d'huile; on y ajoute 10 cc. d'éther sulfurique à 66°; on bouche le tube, et l'on agite pour dissoudre l'huile; on brome ensuite le mélange en y versant, au moyen d'une burette graduée et à robinet, 1 cc. de la solution de brome; on bouche à nouveau; on *renverse une fois le tube*, pour en rendre le contenu homogène, et on l'abandonne dans un bain d'eau à 25°.

La présence de l'huile de lin est caractérisée par ce fait qu'en moins de 2 minutes, l'essai qui en renferme se trouble et devient

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903 p. 5 et 54.

opaque. Ce n'est que bien plus tard que l'huile de noix pure se trouble. La présence de l'huile d'œillette ne contrarie pas la réaction. Voici les temps nécessaires à la production d'un trouble appréciable à une distance de quelques centimètres :

Huile de noix de 1 ^{re} pression et ancienne	7 minutes
Huile de noix de 2 ^e —	11 —
Huile de noix de 2 ^e pression + 6 o/o d'huile de lin.	de suite
Huile de noix + 12 o/o d'huile d'œillette.....	9 minutes
Huile de noix + 12 o/o d'huile d'œillette + 6 o/o d'huile de lin	moins de 2 minutes
Huile de noix + 20 o/o d'huile d'œillette	11 minutes

Procédé pour déterminer la pureté de l'huile de coprah,

PAR M. ERNEST MILLIAU.

La consommation de l'huile de coprah ou de coco s'élève à plus de cent millions de kilogrammes par an, pour la France seulement. Elle est liée au développement, si considérable aujourd'hui, de la savonnerie elle-même, car elle représente la moitié environ des huiles employées dans cette industrie, et à celui, non moins grand, de la fabrication des graisses alimentaires végétales, dont elle constitue l'unique base, sous les termes commerciaux les plus variés.

On la mélange souvent à d'autres huiles moins chères (sésame, coton, arachide, huiles hydrocarburées, etc.), au risque d'altérer ses propriétés et de causer un grave préjudice aux industries qui l'utilisent.

Caractères analytiques actuellement employés. — *Saturation alcaline.* — Elle s'opère sur 5 gr. d'acide gras de coprah, purs et secs, qui exigent 24 cc. 1 de liqueur normale de soude ; il n'en faut que 17,7 pour saturer les huiles de graines (Koestorfer, Ferrier).

Solubilité dans l'alcool absolu. — (Procédé Milliau, présenté à l'Académie des sciences par M. L. Troost, 1892). L'huile de coprah neutre est la seule qui se dissolve complètement dans 2 volumes d'alcool absolu à la température de 32°. L'huile de ricin, qui fait exception à cette règle, peut être facilement caractérisée par ses réactions spéciales.

Indice d'iode. — Aucune huile ne possède un indice d'iode aussi faible que celle de coprah ; cet indice est de 9 seulement, tandis que celui des huiles de graines oscille entre 84 et 105. C'est donc un caractère très précieux.

Saponification sulfurique. — Appliquée à l'huile de coprah (17°-18°) suivant le procédé Maumené (Milliau 1888), elle peut donner de bonnes indications, car elle dépasse 50° pour les huiles de graines. Il est même curieux de constater que cette application la plus nette de la saponification sulfurique n'est généralement pas utilisée.

Acides volatils. — Le dosage des acides volatils solubles et insolubles (Müntz et Coudon) peut aussi servir à la détermination de la pureté du coprah.

Acide azotique. — Une simple agitation de l'huile avec son volume d' AzO^3H à 40° donne d'utiles indications, le coprah restant inaltéré lorsqu'il est pur et limpide, tandis qu'il brunit déjà sensiblement par une addition de 5 p. 100 d'huile de graines (Milliau).

Acides sulfurique et azotique. — Employés simultanément dans les proportions indiquées par Gailletet pour la pureté de l'huile d'olive (1^{er} procédé), ils fournissent des indications beaucoup plus nettes avec l'huile de coprah (Milliau).

Observations. — Grâce à ces moyens d'investigation, l'analyse de l'huile de coprah, qui paraissait impossible autrefois, a pu être tentée avec succès, et la fraude a sensiblement diminué. Elle ne se pratique plus habituellement que dans des proportions beaucoup plus faibles et par suite plus difficiles à déceler. Avec un mélange de 5 p. 100 par exemple, la saturation, qui est l'indice le plus employé, exige 23 cc. 8 au lieu de 24,4. Mais, comme on peut extraire, au laboratoire même, des huiles de coprah dont la saturation n'atteint que 23 cc. 8, le doute existe dans ce cas, et pourtant, le bénéfice qui résulte d'un tel mélange est encore considérable et peut tenter le vendeur peu scrupuleux.

Les réactions spéciales qui caractérisent certaines huiles de graines donnent, dans d'aussi faibles proportions, des indications à peine sensibles ou mêmes nulles, si ces huiles ont subi un traitement chimique approprié, car la fraude, suivant la loi du progrès, devient chaque jour plus savante et plus habile. Le dosage de l'arachide est particulièrement délicat, la cristallisation de quelques milligr. d'acide arachidique s'effectuant difficilement dans cette masse concrète.

Il faut remarquer également que ces diverses opérations ont l'inconvénient d'être longues et minutieuses, alors qu'il est indispensable d'attirer rapidement l'attention de l'industriel, afin qu'il puisse prendre une décision et recevoir ou refuser la livraison avant qu'elle soit entrée définitivement dans ses magasins et par suite légalement agréée.

Le procédé proposé à cet effet est basé sur l'action simultanée de la phloroglucine et de la résorcine en milieu acide. On diminue la sensibilité et la sûreté de la réaction en n'employant qu'un seul de ces deux corps.

M. Kreiss a préconisé l'emploi de la phloroglucine, et M. Bellier celui de la résorcine pour reconnaître la pureté de l'huile d'olive. Mais les résultats obtenus n'offrent pas, pour cette recherche, une certitude assez grande, l'huile d'olive ayant une composition trop voisine des huiles de graines et donnant souvent elle-même des réactions douteuses, tandis que les huiles de graines vieilles ou altérées par une épuration préalable ne produisent plus aucune coloration.

L'huile de coprah ne présente pas les mêmes inconvénients, car elle ne contient qu'un dixième environ de glycérides fluides, non saturés, les huiles de graines et d'olive en renfermant les neuf dixièmes environ et étant, par conséquent, beaucoup plus sensibles à l'action des réactifs.

Mode opératoire. — Température des réactifs et de l'huile : 40° à 42°. L'huile doit être limpide et exempte d'eau ; on peut la filtrer en cas de besoin.

L'acide azotique pur à 40° ne doit pas contenir de vapeurs nitreuses. Employer un flacon fraîchement débouché.

La phloroglucine et la résorcine doivent être bien pures, de préparation récente et tenues à l'abri de la chaleur et des vapeurs du laboratoire. Les solutions doivent être faites le jour même et à saturation. L'éther et la benzine employés doivent être parfaitement purs.

Inutile d'ajouter que la propreté absolue des éprouvettes et des tubes à essai doit être rigoureusement vérifiée.

Ces précautions prises, on verse 4 cc. d'huile de coprah dans une éprouvette graduée de 15 cc. ; on ajoute 2 cc. de la solution de phloroglucine dans l'éther à saturation ; on dissout ; on met 2 cc. de la solution de résorcine dans la benzine à saturation, et l'on dissout.

On plonge l'éprouvette pendant quelques instants dans l'eau à 40° environ, en évitant soigneusement qu'il en pénètre la moindre goutte à l'intérieur.

On retire alors l'éprouvette, et, après l'avoir essuyée, on ajoute 4 cc. d' AzO^3H à 40° ; on transvase le tout dans un tube à essai parfaitement propre, et l'on agite vivement pendant 5 secondes. Si la réaction ne se produit pas, on donne encore, par saccades, quelques secousses espacées, tout en observant l'huile attentivement.

L'huile de coprah parfaitement pure reste sensiblement inaltérée.

Des traces négligeables d'impuretés peuvent lui donner une teinte rosée à peine perceptible et disparaissant rapidement.

L'addition d'une huile de graines quelconque (arachide, sésame, coton, œillette, colza, ricin, etc.), dans la proportion de 5 p. 100 et au-dessous, fait naître une teinte franchement groseille et absolument caractéristique, qui se maintient pendant quelques instants.

Le suif et les oléonaphtes donnent les mêmes colorations.

La réaction est provoquée, quoique moins sensiblement, par l'huile d'olive, et ce procédé ne peut par conséquent servir à la détermination de sa pureté.

Le beurre et le saindoux purs ne sont pas affectés ; on peut donc déceler dans ces corps, par cet essai, la présence du suif ou des huiles de graines, mais avec moins de netteté et de sensibilité que dans l'huile de coprah.

La vieillesse des huiles ne modifie pas la réaction.

Avec les huiles parfaitement limpides et reposées, la coloration est retardée de quelques secondes, mais elle se manifeste ensuite avec intensité.

L'huile de palmiste donne les mêmes résultats que l'huile de coprah.

Il ne faut pas tenir compte des réactions qui se produisent ultérieurement, sous l'influence prolongée de AzO^3H pur.

En résumé, ce procédé permet d'analyser rapidement l'huile de coprah et répond ainsi aux besoins des industries nombreuses qui en font une consommation si considérable. Il est précis, sensible et peut être exécuté en quelques minutes. La détermination des constantes a toujours concordé avec les indications qu'il a données.

Il est bon d'avoir un terme de comparaison et d'opérer simultanément sur un deuxième échantillon d'huile de coprah additionnée de 5 p. 100 d'huile d'arachide.

Remarque. — *Action de l'acide chlorhydrique pur et de l'huile de sésame fraîche* (Bishop). — On sait que les huiles de graines vieilles ou altérées ne donnent pas les mêmes réactions que les huiles fraîches. L'huile de coton surchauffée, par exemple, ne réduit plus l'azotate d'argent. Le procédé qui vient d'être indiqué conserve la même valeur dans tous les cas.

Si le mélange est fait dans des proportions sensibles, on peut s'en convaincre en traitant l'huile de coprah mélangée à une huile altérée, par HCl pur, après addition d'huile de sésame fraîche.

On prend une huile de coton insensible aux réactifs ordinaires;

on la mélange à de l'huile de coprah, et l'on constate, d'abord, que la réaction de la phoroglucine-résorcine a conservé toute son intensité.

On ajoute alors au même mélange de l'huile de sésame fraîche, et l'on agite le tout avec un égal volume d'HCl pur.

Au bout de quelques instants, la partie acide prend une belle couleur verte caractéristique.

L'huile de sésame vieille ou altérée, qui ne rougit plus par l'action de HCl et du sucre ou du furfuroï, donne la coloration verte par addition d'huile de sésame fraîche et d'HCl pur.

L'huile de coprah pure, vieille ou altérée, n'est pas sensible à ce réactif.

Méthode de dosage du pyramidon,

PAR MM. A. ASTRUC ET G. PÉGUIER.

On sait que l'acide picrique précipite de leur solution aqueuse un certain nombre de corps, tels que l'antipyrine, le pyramidon, etc., en donnant des picrates peu solubles.

Ayant remarqué que le sel de pyramidon formé est constitué par l'union d'une molécule d'acide à une molécule de base, nous avons pensé qu'un titrage du pyramidon pouvait être effectué en tenant compte de cette réaction, qui a été déjà utilisée par M. Lemaire (1) pour le dosage de l'antipyrine.

Le principe de l'opération est le même : on précipite le pyramidon par un excès de solution titrée d'acide picrique ; on dose cet excès, et, de la quantité d'acide combiné, on déduit la proportion de pyramidon, sachant qu'à une molécule d'acide picrique correspond une molécule de ce corps.

Pratiquement, et afin de simplifier autant que possible les calculs, voici comment nous proposons d'opérer : dissoudre 0 gr. 231 de pyramidon (poids moléculaire du pyramidon pur = 231) dans 10 cc. d'eau ; ajouter 40 cc. de solution N/20 d'acide picrique (à 11 gr. 45 d'acide pur pour 1.000) ; agiter pendant quelques minutes, afin de faciliter la formation du précipité ; filtrer ; recueillir 25 cc. de filtratum et les placer dans un vase à précipité avec 4 à 5 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine ; titrer l'excès d'acide picrique non combiné au pyramidon au moyen d'une solution N/10 de potasse ou de soude (à 5 gr. 6 de KOH ou 4 gr. de NaOH pour 1.000), jusqu'à virage au rose-rouge.

(1) *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1904, p. 225, et *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 433.

Soit n le nombre de cc. d'alcali ajouté ; la quantité x de pyramidon pur contenu dans 100 parties de l'échantillon à analyser est donnée par la formule :

$$x = (40 - 4n) \times 5$$

Ce mode opératoire, aussi simple que la formule à adopter, rend praticable l'essai du pyramidon par tous les praticiens. Nous le signalons pour prendre date. Il sera développé et complété dans une étude pharmaceutique du pyramidon que l'un de nous poursuit en ce moment.

Essai des marcs de vendange,

PAR M. P. CARLES.

Depuis que les chimistes tartriers ont attiré l'attention des viticulteurs sur la présence de produits utiles dans tous les déchets vinicoles, on s'est mis dans tous les pays à en tirer meilleur parti qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, surtout lorsqu'on s'est aperçu qu'ils représentaient souvent une valeur importante.

Si, depuis bien longtemps, on recueille le tartre du vin dans les contrées où la capacité des vaisseaux vinaires rend sa récolte facile, si l'on s'est mis plus tard à recueillir toutes les lies, ce n'est que plus récemment qu'on s'est décidé à exploiter les marcs de vendange. Il y a même des pays où la culture de la vigne est très récente qui sont, sous ce rapport, en avance sur beaucoup d'autres où la viticulture est archi-séculaire.

Les matières tartriques de ces marcs sont : le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux. Dans la Gironde et le Sud-Ouest, les proportions du second composé sont négligeables. Dans le bassin méditerranéen, la quantité des deux tartrates est souvent en équilibre ; enfin, dans certaines provinces d'Espagne, le tartrate de chaux l'emporte presque toujours sur le bitartrate de potasse.

Pour enlever ces tartres aux marcs, on emploie des procédés physiques ou chimiques. La dissolution par l'eau bouillante représente les premiers ; elle ne peut s'appliquer qu'au tartrate de potasse. Les moyens chimiques usent d'acides ou de bases. Les bases ou alcalis peuvent encore séparer les deux tartrates, en ne dissolvant que celui de potasse ; mais l'opération marche généralement mal. Les acides, au contraire, les acides minéraux bien entendu, dissolvent à la fois et avec la même facilité les deux tartrates. Le tartrate de potasse étant aisément séparable par

l'eau bouillante, on a, dans l'emploi successif de l'eau et des acides, le moyen d'entraîner et de doser isolément chacune des combinaisons tartriques.

Cette connaissance préalable de la nature et de la proportion individuelle des deux tartrates a l'avantage d'indiquer quel est le mode de traitement le plus avantageux à appliquer aux marcs de vendange. Seule, elle permet d'affirmer que les marcs sont épuisés, que les rendements sont ou non en rapport avec la teneur de la matière en produits tartriques.

Il y a deux ans (1), nous avons déjà fait connaître un premier mode d'essai des marcs de vendange, mais son application fréquente nous a appris qu'avec certains cépages, surtout les cépages rouges, ses indications ne sont pas concordantes. La pratique nous a appris que le procédé suivant est bien préférable.

Dans le poëlon en cuivre qui sert aux essais de cristallisation des matières tartriques, on introduit 200 gr. de marc représentant un échantillon bien moyen ; on l'arrose avec un demi-litre d'eau, et l'on fait bouillir pendant 10 minutes ; on passe le liquide sur une passoire à bouillon ou à thé bien serrée, et l'on recommence une seconde fois de façon identique.

Les deux décoctés, réunis dans une capsule à essais ordinaires, sont à leur tour portés à l'ébullition ; à ce moment, on ajoute 100 cc. d'acétate de chaux liquide (2), mais lentement, par 10 cc. seulement à la fois, de façon à ne pas arrêter l'ébullition ; on retire du feu et on laisse refroidir pendant 12 heures au moins. Nous allons terminer l'opération dans un moment.

Sur le marc deux fois bouilli, on ajoute un demi-litre d'eau aiguisée avec une quantité d'HCl qui varie de 5 à 8 gr., suivant la richesse présumée du marc ; on maintient l'ébullition durant 10 minutes ; on passe, et l'on recueille le liquide comme ci-devant. Enfin, pour ne rien perdre, on ajoute un dernier demi-litre d'eau douce, et, après une dernière décoction d'un demi-litre, on mélange le liquide passé avec le précédent, qui est acide.

Ici, pareillement, on porte à l'ébullition, et l'on ajoute 100 cc. d'acétate de chaux liquide avec les précautions indiquées. Comme plus haut, on laisse refroidir et reposer pendant 12 heures au moins.

Dans les deux opérations, tout l'acide tartrique s'est transformé en tartrate de chaux, si peu soluble dans l'eau acétique

(1) *Dérivés tartriques du vin*, 3^e édition, p. 20. Fèret et fils, éditeurs, Bordeaux.

(2) Voir *Dérivés tartriques*, p. 139.

froide que les quantités retenues sont négligeables; mais, à 100°, dans ce même milieu, le coefficient de solubilité est sensible, surtout à l'état naissant; si bien que les parties qui prennent corps à ce moment-là sont cristallisées, relativement lourdes et de séparation facile par lévigation. Il suffit, dans les deux cas, le lendemain, de décantier, d'abord, les eaux mères et d'agiter le dépôt avec un goupillon de crin à tubes ou à bouteilles ou un pinceau un peu rude, afin de diviser toutes les impuretés légères. A ce moment, on reporte le liquide sur le dépôt; on agite le tout, afin de mettre les impuretés en suspension, et on les entraîne par lévigation. Tant qu'on n'a pas le tour de main pour cela, il est prudent de faire passer successivement ces eaux mères dans deux ou trois casseroles, terrines ou capsules, afin de retenir au passage le tartrate de chaux entraîné. Si ces eaux sont trop visqueuses, on les mélange avec autant d'eau de fontaine avant de les décantier.

En tout état de choses, le tartrate de chaux recueilli est lavé à deux reprises avec 100 gr. d'eau froide chaque fois, puis égoutté et desséché à 60° au plus (1).

Le tartrate de chaux, quoique noir parfois, surtout lorsqu'il provient de la liqueur acide, ne renferme que des proportions légères d'impuretés, atteignant au plus 5 p. 100 avec les matières les plus impures et les plus difficiles à travailler. Elles compensent les pertes inévitables.

Avec les poids de tartrate recueillis, on calcule les deux tartrates selon cet exemple :

Matière première 200 gr. — 1° Tartrate de chaux de l'eau douce 4,25. — 2° Tartrate de chaux de l'eau acide 6,42.

$$4,25 \times 0,723 (2) = 3,07 \text{ de bitartrate de potasse pour } 200.$$

Soit p. 100 : Bitartrate de potasse, 1,53.

Tartrate de chaux, 3,21.

C'est en agissant de la sorte que nous avons pu constater : 1° que les proportions de ces tartrates varient dans les marcs des diverses régions viticoles dont il est parlé plus haut; 2° que, dans la plupart des marcs, il y a davantage de tartrate dans les rapes que dans les résidus des grains du raisin, ce qui intéresse les pays où l'on égrappe les raisins; 3° que, dans les moûts bouillis du Midi, on laisse une proportion sensible de tartrate; 4° que, dans les marcs ayant servi à faire des piquettes, il persiste encore des matières tartriques, susceptibles d'être entraî-

(1) Voir *Dérivés tartriques*, p. 109.

(2) Voir *Dérivés tartriques*, p. 161.

nées aisément par les agents chimiques. Lorsqu'on suppose la quantité considérable de produits tartriques qui existe dans les marcs de vendange de l'univers viticole, et que l'on perd encore dans la très grande majorité des cas, on ne peut que formuler le désir de trouver une méthode qui permette de les extraire aisément pour en faire bénéficier à la fois la viticulture et l'industrie.

Dosage de la glycérine dans les vins de liqueur,

Par M. X. ROCQUES.

Le dosage de la glycérine dans les vins de liqueur présente un grand intérêt, lorsqu'on se propose d'établir la nature de ces vins et surtout lorsqu'on veut les différencier d'avec les mistelles. On sait, en effet, que, tandis que les mistelles résultent du mûtage par l'alcool des moûts de raisins et n'ont, par conséquent, pas subi la fermentation alcoolique, les vins de liqueur ont subi au moins partiellement cette fermentation. La glycérine étant, comme l'a montré Pasteur, un produit constant de la fermentation alcoolique, les vins de liqueur doivent contenir une quantité de glycérine proportionnelle à la quantité d'alcool résultant de la fermentation qu'ils ont subie ; les mistelles, au contraire, n'ayant pas fermenté, ne doivent pas contenir de glycérine. M. Riche, dans son rapport au Comité consultatif des arts et manufactures, admet qu'on doit considérer comme mistelles les liquides dans lesquels l'analyse décèle moins de 1 gr. de glycérine par litre.

Malheureusement, le dosage de la glycérine dans les mistelles et les vins de liqueur est une opération fort délicate en raison de la dose massive de sucre que renferment généralement ces boissons. Ayant eu assez fréquemment l'occasion d'effectuer ce dosage, nous croyons intéressant de décrire la méthode à laquelle nous nous sommes arrêté. Dans cette méthode, hâtons-nous de le dire, nous ne faisons qu'appliquer les principes indiqués par les divers savants qui se sont occupés de la question ; mais, comme on rencontre de grandes difficultés pratiques lorsqu'on effectue le dosage sur des vins très riches en sucres, nous croyons rendre service à nos confrères et leur éviter des tâtonnements, ainsi que des pertes de temps, en entrant dans les détails de la technique que nous a suggérée l'expérience.

On introduit 200 cc. de vin dans une capsule de porcelaine d'une capacité de 300 cc. environ ; on place cette capsule sur le bain-marie, et l'on évapore jusqu'à ce que le résidu soit siru-

peux, tout en coulant encore très facilement ; on laisse refroidir ; on verse le contenu de la capsule dans un mortier d'une capacité d'un demi-litre au moins (1) ; on rince à trois reprises la capsule avec une petite quantité d'eau, et les liquides provenant de ces lavages sont versés dans le mortier ; on ajoute peu à peu, et en agitant continuellement avec le pilon, une quantité de chaux vive, pulvérisée finement, égale à la quantité de sucre que renferment les 200 cc. de vin employés. Quelles que soient les précautions prises, une certaine quantité de chaux adhère au pilon, et il est nécessaire de l'en détacher au moyen d'une lame de couteau arrondie à l'extrémité. Lorsque la totalité de la chaux a été ajoutée, on râcle le pilon, puis on malaxe avec la lame du couteau le contenu du mortier, de manière à le diviser ; on laisse ensuite en repos pendant 20 à 30 minutes, de manière que la formation des sucrates de chaux soit complète, et l'on malaxe à nouveau avec le couteau ; on ajoute alors peu à peu, et en malaxant avec le pilon, 50 à 200 cc. d'alcool pur à 96-97°. Dès qu'on a ajouté une petite quantité d'alcool, le mélange semi-solide contenu dans le mortier se divise d'une manière parfaite, et, sous l'action du pilon, on obtient une masse d'aspect crémeux et homogène ; on continue à ajouter l'alcool, et l'on mélange le tout. Si le mortier qu'on a employé n'est pas muni d'un bec, on fait passer son contenu dans un verre à pied, et on le rince avec un peu d'alcool.

On laisse reposer pendant 20 à 30 minutes le mélange alcoolique, puis on filtre, en se servant d'un entonnoir poulie ou de deux entonnoirs si le volume des sucrates est trop considérable ; on lave le filtre ou les filtres à l'alcool.

La solution alcoolique présente une réaction alcaline. On l'additionne d'une petite quantité de solution alcoolique d'acide tartrique, de manière à rendre la réaction acide. On ajoute une trace de pierre ponce pulvérisée (2), et l'on distille, de manière à éliminer la majeure partie de l'alcool. Le résidu de la distillation (15 à 20 cc.) est versé, après refroidissement, dans un vase à évaporation à fond plat ; on ajoute 3 à 5 gr. de chaux vive pulvérisée et 40 gr. de sable fin ; on mélange le tout au moyen d'une baguette de verre, et l'on évapore dans le vide. L'évaporation est terminée en 12 heures environ. On broie le résidu au moyen d'une baguette aplatie à l'une de ses extrémités, puis on fait passer la poudre dans une fiole bien sèche de 200 cc. de

(1) Nous nous servons d'un mortier en bronze d'une capacité de 700 cc. environ, mais on peut faire usage d'un mortier de porcelaine.

(2) Cette addition est indispensable pour régulariser l'ébullition.

capacité environ ; on nettoie le vase à évaporation en y passant un peu de sable fin.

On ajoute dans la fiole un mélange composé de :

Ether acétique pur (1).	80 cc.
Alcool pur	20 cc.

L'éther acétique, qui a été indiqué comme dissolvant de la glycérine par M. Trillat, présente l'avantage de ne pas dissoudre les impuretés que dissout le mélange éthéro-alcoolique indiqué par Pasteur. Malheureusement, la glycérine, qui est très soluble dans l'éther acétique chaud, est peu soluble à froid. Nous avons constaté qu'un litre d'éther acétique, à la température de 20 degrés, ne dissout que 13 gr. 4 de glycérine. Si l'on additionne l'éther acétique d'une petite quantité d'alcool, on augmente très notablement la solubilité de la glycérine. Voici, en effet, les résultats que nous avons obtenu en opérant à la température de 20 degrés :

				Glycérine dissoute par litre	
Ether acétique	100 parties	Alcool	0 parties		13 gr. 4
—	95 —	—	5 —		23 gr. 8
—	90 —	—	10 —		35 gr. 5
—	80 —	—	20 —		80 gr. 6
—	70 —	—	30 —		111 gr. 3

Le mélange renfermant 80 parties d'éther acétique et 20 parties d'alcool dissout 8 p. 100 de glycérine, sans dissoudre une proportion sensible d'impuretés ; c'est pourquoi nous avons employé ce mélange pour extraire la glycérine.

La fiole contenant la poudre et le mélange dissolvant est solidement bouchée et agitée pendant deux heures ; on laisse reposer ; on filtre sur un filtre Joulic, disposé au-dessus d'une éprouvette graduée ; on recueille une partie aliquote du liquide filtré (75 cc. par exemple) ; on verse ce liquide dans un vase à évaporation taré, qu'on place dans une cloche à vide contenant de l'acide sulfurique, et l'on relie la cloche à une trompe à vide. En laissant celle-ci fonctionner pendant quelque temps, l'évaporation du dissolvant se fait assez promptement. Le résidu est laissé dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, pendant trois jours. Au bout de ce temps, on pèse la glycérine. La glycérine ainsi obtenue est très peu colorée ; elle ne renferme

(1) L'éther acétique pur du commerce est mis en digestion avec du carbonate de potasse sec, puis distillé,

pas de matières sucrées et ne contient qu'une très faible proportion de substances minérales ; on peut la considérer comme pure.

Cette méthode, appliquée à l'analyse d'un assez grand nombre de vins de liqueur ou de mistelles, nous a donné de bons résultats.

Recherches sur l'action exercée par différents agents physiques et chimiques sur le gluten des farines de blé ; conditions du dosage de cet élément,

Par M. E. FLEURENT,

Professeur au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

(Suite et fin) (1).

VII. — ACTION DE LA TEMPÉRATURE DE L'EAU.

C'est un fait maintenant établi avec la plus grande netteté que l'élasticité du gluten, la possibilité de l'extraire en totalité, sont dues aux propriétés plastiques de la gliadine et à l'action que certains sels, et plus spécialement les sels de chaux, exercent sur ces propriétés. A cette action des sels de chaux, il convient d'ajouter celle de la température de l'eau, telle que je l'ai définie dans le travail auquel j'ai fait allusion précédemment et dans une étude plus récente publiée, en 1903, dans le journal *La Meunerie française*. L'expérience montre qu'à la température de 0 degré, les propriétés agglutinatives de la gliadine sont nulles, puisqu'elles vont s'éveillant et s'affirmant au fur et à mesure que la température s'élève, conférant ainsi, au gluten qui la contient, une cohésion variable avec cette température elle-même et aussi avec la quantité de gluténine qui lui est associée. De là est venue l'idée de rechercher si la quantité de gluten qu'on peut extraire d'une farine est la même, à la température de 16 degrés, fixée comme moyenne, qu'à la température de 35 degrés par exemple.

J'ai, par avance, répondu à cette objection en montrant, ainsi qu'on peut le voir précédemment : 1° que la quantité de gluten extraite à la température de 16 degrés est la même que celle que le dosage chimique permet de déterminer, et que la perte par usure mécanique est au maximum de 0,09 p. 100, c'est-à-dire absolument négligeable ; 2° que, à cette même température, on ne retrouve, dans l'eau de lavage, que la proportion de matière azotée soluble que la farine contient, ce qui démontre une fois de

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 129, 195, 238 et 276.

plus que, dans les conditions précisées plus haut, on obtient bien la totalité du gluten.

J'ai néanmoins recherché les raisons qui font que certains auteurs ont indiqué, pour la température de 35 degrés, une élévation du gluten variant de 0,3 à 0,4 p. 100. Des expériences répétées, sur des farines diverses, ont montré que, dans certains cas, il y a augmentation, tandis que dans d'autres, au contraire, il y a diminution, et que souvent on trouve des quantités égales; de plus, l'observation des chiffres montre que, si parfois la différence en moins atteint 0,4 p. 100, la différence en plus s'élève quelquefois à 0,7 et même 1 p. 100. Cela prouve péremptoirement qu'aucune loi ne présidant à cette variation, celle-ci est réglée tout entière par les soins plus ou moins grands qu'on apporte au lavage final du gluten et par la qualité de celui-ci. L'expérience montre, en effet, que les glutens qui tendent à donner une augmentation sont durs et compacts, accusant ainsi un excès plus ou moins grand de gluténine, tandis que ceux qui tendent à faire accuser une diminution sont mous et peu élastiques, comme les glutens riches en gliadine. Or, les premiers prennent, avec l'eau tiède, une solidité qui les aide à retenir facilement l'amidon et quelques débris, tandis que les seconds tendent à couler entre les doigts et à perdre facilement leur gliadine en excès.

La température de 35 degrés n'est donc, en aucune façon, recommandable pour le dosage du gluten, et, si l'on surveille attentivement le lavage final du pâton de farine à cette température, il est à remarquer qu'on n'obtient pas plus de gluten qu'à la température de 16 degrés, quel que soit l'échantillon auquel on s'adresse, ainsi que le montrent les exemples suivants :

	Gluten	
	16°	35°
Echantillon 1. . .	8,70 p. 100	8,73 p. 100
— 2. . .	8,62 —	8,65 —
— 3. . .	8,37 —	8,50 —
— 4. . .	8,21 —	8,40 —

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

De ce long exposé, on peut déduire les conclusions suivantes :

1° L'analyse chimique montre que le gluten est bien un élément défini des farines de blé et que son extraction mécanique,

faite dans des conditions convenablement choisies, se fait intégralement et sans perte ;

2° L'eau distillée, le chlorure de calcium et le sulfate de chaux provoquent une perte dans le dosage du gluten, et cette perte s'atténue au fur et à mesure que l'eau s'enrichit en bicarbonate de chaux ; le chlorure de sodium se comporte pour la perte en gluten, comme le chlorure de calcium ;

3° La matière azotée soluble de la farine est seule entraînée pendant le lavage du pâton et il n'y a pas, par conséquent, de gluten perdu ; on retrouve, dans l'eau de lavage chargée de chlorure de calcium et de sulfate de chaux, la quantité de gluten entraîné, quantité qui correspond vraisemblablement à la proportion de globuline contenue dans la farine ;

4° Le lavage prolongé du gluten cause une perte dans la pesée de celui-ci, et cette perte a toujours lieu de façon à ramener la composition à 25 de gluténine pour 75 de gliadine ;

5° L'acidité qui correspond au vieillissement de la farine tend à diminuer la facilité d'extraction du gluten, et, jusqu'à une certaine limite, la saturation de cette acidité en excès par le bicarbonate de soude permet d'extraire la totalité de la matière azotée insoluble ;

6° Le repos du pâton, avant le malaxage, tend plutôt à abaisser qu'à relever la proportion du gluten ;

7° La proportion de gluten qu'on peut extraire d'une farine est la même à toutes les températures, à condition que le lavage final du pâton soit exécuté avec le plus grand soin.

De ces conclusions, il est permis d'en tirer une beaucoup plus générale et dont la portée pratique n'échappera à aucun des intéressés.

On a pu penser, en effet, que le dosage de l'azote, par l'une des méthodes chimiques actuellement connues, était tout indiqué pour servir de base au contrôle des farines. Par malheur, ainsi que je l'ai montré (*La Meunerie française*, 1903), ce dosage, qui comprend à la fois l'azote soluble et l'azote insoluble, ne répond pas aux préoccupations industrielles des meuniers ; il ne se prête pas à une manipulation rapide, et il ne permet pas, vu l'incertitude du coefficient 6,25, de remonter, avec la sûreté qu'exigent les expertises, au calcul de la matière azotée correspondante ; de plus, la concordance des résultats, avec 0,2 de différence en plus ou en moins, n'est pas supérieure à celle qu'on obtient, dans de bonnes conditions, avec la détermination du gluten sec.

C'est donc cette dernière détermination qui doit rester la base

des transactions dans le commerce des farines, à cause de sa rapidité, de son exactitude et des renseignements qu'elle apporte sur la valeur boulangère des produits soumis au contrôle du chimiste. L'expérience de quatorze années, renfermée dans le présent travail, montre que, si l'on emploie de l'eau à la température de 16 degrés, contenant 80 à 90 milligr., soit les 8 ou les 9 dixièmes de la chaux totale à l'état de bicarbonate, et que, si la manipulation est faite en comptant 10 à 11 minutes pour l'extraction, 2 à 3 minutes pour le lavage, on trouve toujours, pour le gluten séché à 105 degrés, des résultats qui ne diffèrent pas de plus de 0,20 p. 100, différence qui ne fait pas exception à celle qu'on observe dans l'application des autres méthodes de la chimie analytique.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réactif de Frémy au pyroantimoniade de potassium pour la caractérisation des sels de soude. — M. J. BOUGAULT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mai 1905, p. 437). — Le réactif au pyroantimoniade de potassium se prépare en chauffant au rouge de l'antimoine pulvérisé avec du nitrate de potasse ; on lave à l'eau le produit obtenu, qui constitue l'oxyde blanc d'antimoine des pharmacies ; on fond cette poudre avec du carbonate de potasse, et, lorsque le mélange est refroidi, on lave à l'eau froide, afin de le séparer de l'excès de carbonate de potasse.

Si l'on prend un peu de cette poudre, qu'on la fasse bouillir avec un peu d'eau, qu'on refroidisse et qu'on filtre, on obtient une solution qui donne, avec les solutions de sels de sodium, un précipité de pyroantimoniade de sodium, formé de cristaux prismatiques ou octaédriques lorsque la précipitation a été lente, et formé de fines aiguilles ou de prismes allongés lorsque la précipitation est rapide.

D'après les chimistes, ce réactif n'est pas très fidèle, et, d'après M. Bougault, cela tient, d'abord, à ce que la formule donnée par Frémy n'indique pas les proportions de substances à employer, ni la durée de l'ébullition ; d'autre part, les manipulations nécessaires pour la préparation du réactif sont assez longues, et beaucoup de chimistes achètent le réactif tout préparé dans le commerce ; or, ces réactifs pris dans le commerce contiennent du nitrite de potassium et du carbonate de potassium, qui influent sur la sensibilité de la réaction en présence des sels de sodium. Les réactifs du commerce peuvent aussi contenir de

la soude provenant du carbonate de potasse impur employé pour leur préparation.

M. Bougault propose de préparer le réactif de Frémy par le procédé suivant, qui n'est pas compliqué : on prend 1 gr. de chlorure d'antimoine, qu'on ajoute dans un mélange de 45 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes et de 10 cc. d'une solution de potasse pure au tiers en poids ; on chauffe doucement ; il se forme un précipité qui se dissout un peu, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène ; après qu'on a chauffé pendant 5 à 10 minutes, la solution est à peu près complète ; on décante ou l'on filtre.

Pour employer cette liqueur comme réactif, il faut prendre les précautions suivantes :

1° Employer peu de réactif (1/2 cc.) ; il n'y a pas à redouter qu'un excès de sel de sodium redissolve le précipité de pyroantimoniate de sodium ;

2° La solution de sel de sodium doit être ramenée à un aussi faible volume que possible ; elle doit être neutre ou alcaline, jamais acide ;

3° Après avoir mélangé le réactif avec la solution à essayer, il faut faire bouillir pendant quelques instants ; l'ébullition favorise la formation du précipité ;

4° Après refroidissement, il est utile d'amorcer en traçant un trait sur les parois du tube avec un agitateur portant une trace de pyroantimoniate de sodium. Le dépôt de pyroantimoniate de sodium se forme aux endroits où le trait a été tracé sur le verre.

Ainsi employé, le réactif préparé d'après le procédé de M. Bougault donne un précipité très visible et immédiat avec 4 dixièmes de milligr. de chlorure de sodium.

La présence des sels de potassium dans la solution à essayer diminue beaucoup la sensibilité du réactif ; en présence de 1 gr. de carbonate de potassium, on décèle avec peine 2 centigr. de chlorure de sodium ; en présence de 1 gr. de bromure de potassium, on ne retrouve pas un centigr. de bromure de sodium. Pour avoir une réaction sensible, il faut éliminer le potassium au moyen de l'acide tartrique, et, pour cela, il faut commencer par convertir les sels de potassium en sels acides volatils facilement déplaçables par l'acide tartrique (carbonates, nitrites, sulfures, etc.).

Si l'on a affaire à un mélange de sulfates, on précipite SO_4H^2 par l'acétate de baryum ; après filtration, on calcine ; le résidu, filtré à nouveau, est alors traité par l'acide tartrique. On opère sur le plus petit volume d'eau possible, afin de dissoudre peu de bitartrate de potasse ; après séparation de ce dernier sel, les eaux-mères qui contiennent la presque totalité du sodium sont

é vaporées et calcinées ; puis le résidu est repris par 1 cc. d'eau et additionné du réactif.

Avec les chlorures, bromures et iodures, on élimine les halogènes par l'acétate d'argent.

Avec les nitrates, une simple calcination suffit pour les ramener à l'état de nitrites.

En opérant ainsi, M. Bougault a réussi à caractériser 0 gr. 0063 de carbonate de sodium dans 4 gr. de carbonate de potassium ; 0 gr. 004 de chlorure de sodium dans 2 gr. de bromure de potassium ; 0 gr. 005 de sulfate de sodium dans 2 gr. de sulfate de potassium.

Les sels de lithium constituent un obstacle plus sérieux encore que ceux de potassium à la sensibilité de la réaction, attendu qu'ils donnent du pyroantimoniate de lithium presque aussi insoluble que celui de sodium. On distingue le pyroantimoniate de lithium de celui du sodium en ce qu'il cristallise en lamelles hexagonales semblables à celles de l'iodoforme, sauf la couleur.

M. Bougault ne peut se prononcer encore sur le point de savoir si le réactif au pyroantimoniate de potassium préparé par son procédé peut se conserver longtemps ; il a simplement constaté qu'au bout de quinze jours, il n'a pas perdu sa sensibilité.

Recherche du silicate de soude dans les savons.

— AHMED-HUSSEIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mai 1905). — M. Ahmed-Hussein a eu l'occasion, comme chimiste des douanes de Constantinople, d'analyser des savons qui contenaient du silicate de soude. Cette fraude est doublement profitable à ceux qui la commettent, en ce sens que, d'une part, le silicate de soude est vendu pour un même poids de savon, et que, d'autre part, la présence de ce sel permet d'obtenir un savon contenant une proportion d'eau assez considérable, tout en présentant l'aspect d'un savon parfaitement sec.

Pour reconnaître le silicate de soude dans un savon, on râpe ce dernier, et on le dissout dans l'alcool chaud ; on filtre ; il reste sur le filtre un résidu qu'on lave à l'alcool chaud et qu'on fait sécher.

Pour savoir si le résidu est du silicate de soude, on ne peut recourir à la méthode classique, qui consiste à en dissoudre une portion dans l'eau et à traiter la solution obtenue par l'acide chlorhydrique, dans le but de précipiter la silice ; on ne peut procéder ainsi, attendu que l'action de la chaleur a rendu le silicate de soude insoluble dans l'eau.

On opère alors de la manière suivante : on prend une petite portion du résidu obtenu en traitant le savon par l'alcool ; on l'introduit dans un tube ; on ajoute quelques cc. d'eau distillée, et l'on chauffe légèrement ; si, à l'aide du tournesol, on constate

que le liquide est alcalin, on peut soupçonner que le savon devait contenir du silicate de soude ; on s'en assure en ajoutant de la soude caustique dans le mélange et en chauffant ; on filtre, et l'on ajoute au filtratum de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide ; on sait qu'en liqueur acide, la silice ne précipite pas ; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline ; alors la silice se présente avec son aspect caractéristique.

Sur la signification du bacillus coli dans les eaux potables.— M. H. VINCENT (*Annales de l'Institut Pasteur*, avril 1905). — Après avoir été considérée pendant longtemps comme une preuve irrécusable de contamination par les matières fécales ou par les substances organiques en décomposition, la présence du colibacille dans les eaux destinées à l'alimentation paraît avoir perdu toute signification, certains n'hésitant pas à voir dans ce microbe un saprophyte banal, qu'on peut déceler dans toutes les eaux. Or, c'est entre ces deux opinions extrêmes que se trouverait la vérité, d'après l'auteur.

En effet, M. Vincent a pu s'assurer qu'un assez grand nombre d'eaux de source, bien captées en échappant à toute contamination, sont absolument indemnes de colibacille, et il serait inexact de soutenir, avec Duclaux, que les eaux sont l'habitat naturel de ce germe ; bien loin qu'il en soit ainsi, le colibacille, ensemencé dans l'eau distillée et stérilisée, disparaît au bout de six jours environ. C'est donc dans le sol, et surtout dans l'intestin de l'homme ou des animaux, qu'il faut chercher l'origine de la contamination des eaux par ce microorganisme, dont la présence ne saurait, dès lors, être regardée comme sans intérêt au point de vue de la santé publique.

Mais, à cet égard, ce qui importe, c'est moins la présence même du colibacille dans l'eau que son abondance ; pour M. Vincent, toute la question se résume en ces deux propositions : 1^o les *eaux souillées* renferment le colibacille en proportion élevée ; 2^o lorsque ce microbe existe dans les *eaux pures*, on ne l'y trouve qu'en très minime quantité. L'examen d'une eau potable, au point de vue du colibacille, doit donc comprendre non-seulement la recherche de ce germe, mais aussi, et surtout sa numération ; d'après les analyses de l'auteur, une eau donnant de 10 à 50 colonies colibacillaires par centimètre cube doit être considérée comme profondément souillée ; de 1 à 10, comme mauvaise ou très mauvaise ; s'il faut ensemencer 1 litre d'eau pour obtenir 100 à 1.000 colonies, cette eau sera tenue pour suspecte ; elle sera passable ou médiocre si elle renferme de 50 à 100 colibacilles par litre, assez bonne ou bonne si elle n'en contient que de 10 à 50.

Enfin, à côté de la constatation et de la numération du colibacille, M. Vincent accorde une valeur toute particulière à la recherche de certains autres microorganismes qui sont comme

les satellites de celui-ci ; parmi eux, figurent, en première ligne, les microbes de la putréfaction, et surtout les anaérobies stricts trop souvent négligés ; ces derniers, en effet, extrêmement rares dans les eaux pures, s'élèvent au nombre de 5, 10 et même 30 par centimètre cube dans les eaux soumises aux infiltrations de matières fécales, de purin, de fumier, de substances organiques en décomposition, etc., et c'est là une donnée qui permettra bien souvent de rejeter, pour l'alimentation, des eaux qu'on aurait cru passables à s'en tenir aux méthodes classiques d'examen bactériologique.

Nouveau réactif de l'aconitine. — M. PINERUA ALVAREZ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 juin 1903). — Les essais faits par M. Pinerua Alvarez ont porté sur l'aconitine pure cristallisée de Gehe, de Dresde. Cet alcaloïde fond à 194° et se transforme en un liquide jaune-rougeâtre, restant longtemps en surfusion.

Avec SO^{H}_2 concentré, il prend une coloration orangé peu intense, et la solution en est incolore.

En ajoutant à cet alcaloïde du saccharose et SO^{H}_2 , on ne voit pas apparaître la couleur rouge que donnent certaines aconitines commerciales. Il se saponifie facilement, avec une solution alcoolique de potasse, en aconine et acide benzoïque, sans production sensible de vératrine.

Si l'on met l'alcaloïde en contact avec AzO^{H} ($D = 1,42$), qu'on évapore à siccité au bain-marie et qu'on ajoute de la solution alcoolique de potasse, on n'observe pas la couleur pourprée de la réaction vératrique de la pseudo-aconitine (*aconitum ferox, anthora, etc.*) En chauffant légèrement avec l'acide phosphorique médicinal ou sirupeux, on n'observe ni couleur rouge, ni couleur violette.

Avec les réactifs généraux des alcaloïdes, M. Pinerua Alvarez n'a constaté aucune réaction caractéristique.

Jusqu'à présent, on manque de réactions permettant de caractériser nettement l'aconitine pure, attendu que la forme cristalline, la réaction microchimique proposée par A. Jurgens, de Dorpat, consistant à produire de l'iodhydrate d'aconitine, et enfin l'action physiologique constituent des caractères peu certains.

Après de nombreuses recherches, M. Pinerua Alvarez a obtenu des résultats en opérant de la manière suivante : il prend dans une capsute de porcelaine environ 1 milligr. de l'alcaloïde à essayer ; il ajoute 5 à 10 gouttes de brome ; il chauffe au bain-marie ; il ajoute 1 à 2 cc. d' AzO^{H} fumant ; il évapore jusqu'à siccité au bain-marie, en ajoutant un peu de brome lorsque l'acide se décolore laissant un produit d'oxydation de couleur jaune ; il ajoute de 1/2 à 1 cc. de solution saturée de potasse

dans l'alcool pur, et il évapore à siccité ; il obtient ainsi un résidu rouge ou brun, suivant la quantité d'aconitine ; après refroidissement, il verse 3 à 6 gouttes d'une solution aqueuse au 1/10 de sulfate de cuivre ; il se produit alors une coloration verte très intense.

Cryoscopie des eaux de fleur d'oranger. — M. GOUTAL (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* d'avril 1905). — Les réactions chimiques ne permettant pas de distinguer facilement les eaux de fleur d'oranger préparées avec les feuilles, M. Goutal a essayé de voir si la cryoscopie ne donnerait pas de meilleurs résultats. Il a expérimenté sur des échantillons préparés par lui-même et sur d'autres dont l'authenticité n'était pas douteuse. Ses essais ont porté sur des eaux préparées avec 2 parties de fleurs, pour obtenir 1 litre d'eau ; sur d'autres préparées avec une partie de fleurs pour obtenir une partie d'eau ; sur d'autres préparées d'après la formule du Codex (1 partie de fleurs pour obtenir 2 parties de distillatum) ; enfin sur de l'eau de feuilles, qu'on appelle eau de brouth.

Le point cryoscopique de l'eau préparée avec 2 parties de fleurs pour 1 de produit est de $-0^{\circ}155$.

Celui de l'eau préparée avec parties égales de fleurs = $-0^{\circ}085$.

Celui de l'eau préparée d'après le Codex = $-0^{\circ}05$.

Celui de l'eau de feuilles = $-0^{\circ}035$, chiffre se rapprochant beaucoup du point cryoscopique de l'eau préparée avec les proportions du Codex.

L'ancienneté de l'eau ne modifie pas son point cryoscopique.

M. Goutal émet le vœu que le futur Codex prescrive, sinon l'eau préparée avec 2 kilos de fleurs pour obtenir 1 litre de distillatum, du moins celle préparée à parties égales.

Il demande même que, si l'on maintenait au Codex l'eau préparée de telle sorte qu'on distille 2 parties d'eau pour 1 partie de fleurs, on autorise le mouillage d'une eau plus concentrée. Le pharmacien pourrait acheter une eau à 2 parties de fleurs pour 1 partie de distillatum, et, à l'aide du cryoscope, il aurait le moyen de s'assurer de la qualité de cette eau ; au fur et à mesure des besoins, il allongerait cette eau avec une quantité d'eau distillée suffisante.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation du nickel et du cobalt. — MM. ROSENHEIM et HULDSCHINSKY (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 220).

— Le cobalt forme, avec les sulfocyanures alcalins, des sels

doubles de la formule $R^2Co(CAzS)^4 + H^2O$; le nickel fournit des composés analogues, mais moins stables.

Les sulfocyanures doubles de cobalt sont solubles dans plusieurs dissolvants organiques, tandis que les composés du nickel se dissolvent seulement dans l'eau et un peu dans l'alcool bouillant. Le meilleur agent, pour la séparation des deux sels, est un mélange de 25 volumes d'éther et de 1 volume d'alcool amylique. Le $CoR^2(CAzS)^4$ est précipité en solution aqueuse diluée ; il faut faire une solution aqueuse concentrée et ajouter un grand excès de $RCaZS$.

Pour appliquer la méthode, on prend une solution renfermant 0gr. 3 à 0gr. 5 de métal ; on ajoute au moins 12 gr. de AzH^4CAzS , et l'on concentre jusqu'à 15 à 20 cc. On extrait alors, par agitations successives, avec le mélange indiqué, jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus.

La solution aqueuse, qui renferme le nickel, est évaporée ; le résidu est calciné pour chasser AzH^4CAzS ; on dissout dans AzO^3H ; on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate ammonique, et l'on soumet à l'électrolyse. La solution éthéro-alcoolique du cobalt peut être distillée ; mais il est plus pratique de l'agiter avec une solution aqueuse de SO^4H^2 à 10-15 p. 100, qui extrait le cobalt. Cette solution aqueuse acide de cobalt est alors additionnée d'ammoniaque et d'oxalate ammonique ; puis elle est électrolysée.

On arrive à des résultats aussi exacts que ceux obtenus par la méthode au nitrite.

Dosage de la chaux. — M. F.-H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1904, p. 544). — Le carbonate de chaux, précipité par un procédé quelconque, est transformé en azotate, évaporé à siccité et chauffé légèrement, d'abord jusqu'à fusion, puis jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses. Les résultats sont exacts.

A. D.

Progrès de l'analyse électrolytique aux Etats-Unis. — M. F.-J. MOORE (*Comptes rendus du V^e Congrès de chimie appliquée*, vol. 1, p. 461). — Aux Etats-Unis, la plupart des progrès réalisés dans ce genre d'analyse proviennent du Laboratoire John Harrison, de l'Université de Pensylvanie.

Argent. — Le dosage électrolytique, sous forme de cyanure, est étudié par Fulweiler et Smith (*J. am. chem. Soc.*, 23, p. 1582), en présence du cuivre (1 partie d'argent pour 2 ou 5 parties de cuivre).

Dans chaque cas, 0gr. 4 d'argent dans 125 cc. en solution, avec 2 gr. de cyanure. Densité du courant $D_{100} = 0,02$ à $0,03$ amp. ; voltage 1,2, à 1,35 volts. Température 65°.

Dans ces conditions, la séparation est complète en 6 heures.

De bonnes séparations ont été aussi effectuées en présence du cadmium, du zinc et du nickel. Pour le cadmium, on chauffait à 75°. Le nickel retarde un peu la précipitation de l'argent.

Mercure. — La séparation du cuivre et du mercure en solution de cyanure a été étudiée par Smith et Frankel (*Am. chem. J.*, 11, p. 264). Cette méthode a été critiquée par Gœcke, qui trouve du cuivre dans le mercure déposé.

Spare et Smith (*J. am. chem. Soc.*, 23, p. 579), dans un grand nombre de déterminations, avec des quantités variables de métal, n'ont jamais constaté cet inconvénient.

La densité du courant $D_1 = 0,01$ à $0,05$ ampère et voltage : 1 à 2. Température : 60°. Le dépôt est terminé en 5 heures. De bons résultats sont obtenus aussi en présence du cadmium et du zinc.

Uranium. — Lily Gavitt Kollock et E. Smith (*J. am. chem. Soc.*, 23, p. 607) séparent ce métal du baryum, du calcium, du magnésium et du zinc. $D_{107} : 0,01$ à $0,04$ ampère. Voltage : 2 à 8. Volume de la solution : 125 cc. Quantité d'oxyde d'urane : 0 gr. 1. Les autres métaux étaient en quantités égales. La séparation est complète en moins de 6 heures, en solution de sulfate, de nitrate ou d'acétate. En solution acétique, il faut séparer le fer, lequel retarde la précipitation de l'uranium, et la présence de petites quantités de sels de chrome l'entrave.

Kern (*J. am. chem. Soc.*, 23, p. 685), a critiqué diverses méthodes de dosage de l'uranium, y compris la méthode électrolytique. Il est d'accord avec Smith pour constater son exactitude, quoiqu'il propose des conditions différentes. Pour une solution de 0 gr. 1 à 0 gr. 5 U^3O^8 dans 125 à 200 cc., il ajoute 2 cc. d'acide acétique à 50/0, et il électrolyse avec un courant $D_{140} = 0,06$ à $0,07$ amp. et 6 à 8 volts à 65°. Lorsqu'il y a plus de 0 gr. 15 d'oxyde d'urane, on emploie 0,7 à 1 ampère.

Molybdène. — Précipite à la cathode sous forme d'hydrate de sesquioxyde, comme l'uranium. Smith (*am. chem. Journ.*, 1, p. 329) a essayé, il y a vingt ans, d'analyser ainsi le molybdate d'ammoniaque. Lily Gavitt Kollock et Smith (*J. am. chem. Soc.*, 23, p. 669) additionnent la solution d'un peu de SO^4H^2 ou de $C^2H^4O^2$ et obtiennent un très bon précipité. Le dépôt est complet en 4 heures, lorsque la quantité d'acide molybdique ne dépasse pas 0 gr. 15 dans 125 cc. Le courant employé $D_{107} = 0,022$ à $0,025$ amp. et 2,5 à 7 volts à 70-80°.

Le dépôt ne peut pas être pesé directement; on le dissout dans AzO^3H ; on évapore à siccité, et l'on pèse à l'état de MoO^3 . On peut appliquer cette méthode au dosage du molybdène dans la molybdénite. Pour cela, on fond avec du mélange oxydant; on reprend par l'eau; on acidule par SO^4H^2 et l'on électrolyse.

Zinc. — Edgar F. Smith (*J. am. chem. Soc.*, 24, p. 1073) précipite en présence d'un acétate alcalin; il recouvre la cathode

d'une couche d'argent. Les conditions sont les suivantes : sulfate double de potassium et de zinc, 0gr 2; acétate de soude, 1 gr.; acide acétique, 0cc. 2; volume total = 150 cc.; $D_{100} = 0,36$ à 0,7 amp., 4 à 5 volts à 65°. L'électrolyse dure 2 heures. L'auteur applique cette méthode à l'analyse des minerais de zinc.

Bismuth. — Kammerer (*J. am. chem. Soc.*, 23, p. 83) emploie une solution nitrique de bismuth, à laquelle il a ajouté un peu de SO^2H^2 . La présence d'un sulfate alcalin en solution est nécessaire. La cathode est en platine poli. Les conditions sont les suivantes : 0gr.1 à 0gr.15 de bismuth dissous dans 1 cc. d' AzO^3H ($D = 1,42$), 2 cc. de SO^2H^2 ($D = 1,84$) et 1 gr. de sulfate de potasse. Volume de la solution = 150 cc. et le courant $D_{100} = 0,02$ ampère, avec 1,8 volt, à la température de 45 à 50° pendant 8 à 9 heures. On sépare ainsi le bismuth du zinc, du cadmium, du chrome, du nickel, du cobalt et du fer. Lorsque les sels de fer sont à l'état ferreux, il faut employer un courant de 0,03 ampère. S'ils sont à l'état ferrique, le courant doit être de 0,5 ampère.

Plomb. — Une des méthodes d'électrolyse des sels de plomb consiste à précipiter le plomb sous forme de phosphate, à redissoudre le précipité dans la soude caustique ou dans AzO^3H et à électrolyser. A.-F. Lynn (*J. am. chem. Soc.*, 24, p. 425) obtient de meilleurs résultats en dissolvant le précipité de phosphate de plomb dans l'acide phosphorique et électrolysant. Les conditions sont les suivantes : 0gr.1 de plomb dans 130 cc. de solution. Le plomb est précipité par 10 cc. de solution de phosphate de soude et redissous dans 10 à 14 cc. d'acide phosphorique ($D = 171$). Densité du courant : $D = 0,003$ amp. et 3 volts. Temps de dépôt : 12 à 14 heures.

L'auteur obtient des résultats satisfaisants dans l'emploi de cette méthode pour la séparation du manganèse.

La cathode rotative. — Gooch et Wodnay (*Am. J. Sc.* 165, p. 320) ont appliqué avec succès la rotation de la cathode à l'analyse électrolytique.

La solution à électrolyser, ayant un volume de 50 cc., est introduite dans un vase cylindrique de 150 cc. Une feuille de platine, placée contre les parois du vase, sert d'anode. La cathode tournante consiste en un creuset ordinaire en platine de 20 cc., immergé aux deux tiers de sa hauteur dans le liquide, de façon à avoir environ 30 centimètres carrés de surface mouillée. Le creuset est bien bouché à l'aide d'un bouchon de caoutchouc à un trou, lequel est fixé sur l'arbre vertical d'un petit moteur électrique. Cet arbre métallique en contact avec le creuset forme une partie du circuit. Le moteur tourne à 600 ou 800 tours par minute.

En solution sulfurique, 0gr.25 de cuivre peuvent être dépo-

sés en 15 minutes et le dépôt est adhérent. La densité du courant $ND_{100} = 13,3$ ampères. En une demi-heure, la précipitation de l'argent et du nickel ont lieu.

M. E.-F. Smith, dans une note lue devant la Société chimique de Washington le 9 avril 1903, décrit un certain nombre de dosages effectués avec une anode tournante. Les dépôts obtenus (cuivre, argent, nickel, etc.) sont très bons.

P. T.

Recherche toxicologique du chlorate de potasse.

— M. OTTO MEIER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1903, p. 152). — Dans les empoisonnements par le chlorate de potasse, on peut examiner le sang, dans lequel on observe les raies de la méthémoglobine, mais il est nécessaire de déceler la présence du chlorate de potasse, surtout si la victime a succombé.

L'auteur propose de recourir au procédé suivant, qui permet de reconnaître qualitativement le chlorate de potasse ; on prend un peu de l'urine de la victime, qu'on additionne d'une solution faible d'indigo dans SO^2H^2 jusqu'à coloration bleue ; on ajoute ensuite SO^2H^2 goutte à goutte ; si l'urine contenait des chlorates, la coloration bleue disparaît, et le liquide prend une couleur jaune ou jaune-verdâtre. Cette décoloration se produit dans les cas où l'on se trouve en présence d'un liquide ne contenant pas plus de 1 centigr. de chlorate de potasse

Pour le dosage de ce sel, on opère de la manière suivante : on commence par soumettre à la dialyse le contenu stomacal et les organes dans lesquels on soupçonne la présence du chlorate de potasse ; le liquide dialysé est divisé en deux parts ; dans l'une de ces parts, on dose les chlorures à l'aide du nitrate d'argent, après acidulation par AzO^3H .

Quant à la deuxième part, on l'additionne de 4 à 5 fois son volume d'eau ; on ajoute à la liqueur ainsi obtenue du zinc en poudre et SO^2H^2 , afin de réduire le chlorate de potasse en chlorure de potassium ; on dose de nouveau les chlorures, et, du résultat ainsi obtenu, on retranche le premier résultat ; la différence correspond au chlorate de potasse.

Si l'analyse ainsi faite donnait un résultat négatif, on ne pourrait nier d'une façon absolue l'empoisonnement par le chlorate de potasse, attendu que le chlorate de potasse est rapidement éliminé et qu'il peut avoir disparu de l'organisme.

Dosage du soufre dans les pyrites. — M. PATTINSON (*Journ. of Soc. Chem. Ind.*, t. XXXV, p. 7). — Les causes d'erreur dans le dosage du soufre par la méthode ordinaire au chlorure de baryum sont :

1° L'entraînement d'un peu de fer par le sulfate de baryte précipité ;

2° La solubilité du sulfate de baryte dans le filtratum et les eaux de lavage ;

3° L'entraînement du chlorure de baryum.

Lunge précipite le fer à l'état d'hydrate par AzH^3 ; il filtre ; il lave, puis il sature l'excès d' AzH^3 par HCl .

L'auteur dit qu'en procédant ainsi, Lunge introduit une quatrième cause d'erreur par la formation possible de sulfate basique de fer.

L'auteur a fait de nombreuses expériences, afin de déterminer les quantités d' AzH^3 et d' HCl nécessaires pour obtenir les meilleurs résultats par l'emploi de la méthode Lunge.

La présence ou l'absence du chlorure d'ammonium n'influe pas sur l'entraînement des chlorures, ni sur la nature du sulfate de baryte, mais le degré d'acidité a une grande importance.

La quantité d' HCl en excès, dans un volume de 100 cc., doit être au minimum de 0 cc. 3 pour que le précipité soit dense et qu'il n'y ait presque pas de chlorure de baryum entraîné.

Les expériences de l'auteur ont montré que, dans la méthode de Lunge, même avec un excès appréciable d' AzH^3 et en opérant à froid, le précipité peut contenir une grande quantité de sulfate basique de fer ; que cette quantité augmente avec la température ; qu'elle diminue avec l'excès d' AzH^3 ; qu'à la température de l'ébullition, l'oxyde de fer hydraté réagit sur le sulfate d'ammoniaque, en donnant du sulfate basique de fer ; enfin, qu'il est nécessaire que l'excès d'ammoniaque soit supérieur à 5 cc.

L'auteur modifie donc la méthode de Lunge de la façon suivante, disant qu'à la suite de nouvelles expériences, Lunge est arrivé aux mêmes conclusions :

Mode opératoire. — L'hydrate ferrique est précipité à la température de 70°, maintenue pendant 10 minutes. L'excès d' AzH^3 ($D = 0,88$) à ajouter est de 5 cc., et, après lavage, le volume étant de 340 cc., on neutralise immédiatement la solution par HCl , en ajoutant un excès de 1 cc. d' HCl ($D = 1,17$) ; puis on porte à l'ébullition. Le volume peut être de 400 à 450 cc.

P. T.

Le réactif vanilline-acide chlorhydrique pour caractériser les ferments solubles. — M. MAX WINCKEL (*Apotheker Zeit.*, 1905, p. 209). — Le réactif vanilline-acide chlorhydrique peut être employé à rechercher la phloroglucine dans les végétaux ; mais il peut encore servir à caractériser les ferments solubles. Si l'on fait agir ce réactif sur la coupe d'une graine, on constate la formation d'une coloration violette à laquelle ne participe pas la matière grasse. Afin d'isoler le corps qui donne lieu à cette coloration, l'auteur traite les graines par la glycérine et par l'eau, après les avoir privées de la matière grasse qu'elles contiennent ; il précipite les liquides aqueux et

glycérinés par l'acide acétique, et, dans le filtratum, il ajoute de l'alcool, qui précipite la substance donnant, avec le réactif vanilline-acide chlorhydrique, la coloration violette. Cette coloration diffère de celle que donnent les tannins et les phénols, qui est rougeâtre.

M. Winckel se demande si la réaction est due aux enzymes eux-mêmes ou aux albuminoïdes avec lesquels ces ferments sont mélangés ; il opte pour la première hypothèse, parce qu'il a obtenu la même coloration avec des ferments de différentes provenances.

La caséine du lait donne aussi la coloration violette, et l'on peut se demander si cette coloration est due aux ferments du lait. On pourrait se servir de cette réaction pour rechercher la caséine dans le beurre.

Nous avons dit plus haut que M. Winckel avait constaté que le réactif vanilline-acide chlorhydrique ne colore pas les matières grasses contenues dans les végétaux ; il a observé une exception : les gouttelettes huileuses du café se colorent en violet.

Couleurs d'aniline et acide salicylique dans les aliments. — M. G.-H. LAWALL (*American Journ. of pharm.*, 1904, p. 477).

— *Couleurs d'aniline.* — Il faut d'abord préparer des brins de laine bien dégraissés, en les faisant bouillir pendant quelques minutes dans une solution de soude et en lavant ensuite jusqu'à départ complet de l'alcali ; la substance à analyser est délayée ou étendue d'eau et filtrée ; on prend 100 cc. environ de liquide filtré ; on y ajoute 4 cc. d'HCl à 1/10 et un brin de laine ; on porte à l'ébullition pendant cinq minutes ; la laine est alors lavée à l'eau froide, puis on la fait bouillir dans l'eau légèrement acidulée ; en présence des couleurs d'aniline, la laine est colorée ; la couleur est soluble dans l'ammoniaque et reparaît en acidulant, tandis que les couleurs végétales passent au rouge, au vert ou au jaune sous l'influence de l'ammoniaque.

Acide salicylique. — Traiter la substance par l'eau et SO_4H^2 ; reprendre le liquide par l'éther ; évaporer l'éther sur un verre de montre et traiter le résidu par le chlorure ferrique ; une coloration violette indique l'acide salicylique ; un précipité chair indique l'acide benzoïque. Dans le cas où il y aurait en même temps du tannin, il faut, au préalable, le précipiter par le sous-acétate de plomb.

A. D.

Dosage de l'alcool méthylique dans le produit de la distillation du bois. — MM. STRITAR et ZEIDLER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1904, p. 738).

— Zeisel a proposé une bonne méthode pour le dosage de l'alcool méthylique ; cette méthode consiste à transformer cet alcool en iodure de méthyle

à l'aide de l'acide iodhydrique, à traiter l'iodure de méthyle par le nitrate d'argent et à peser l'iodure d'argent formé.

Les auteurs ont fait des essais ayant pour but de se rendre compte de l'influence que peuvent exercer, sur ce procédé de dosage, les corps qui accompagnent l'alcool méthylique dans les produits de la distillation du bois. L'aldéhyde formique, l'aldéhyde éthylique et l'acétone sont sans action ; le gaïacol et les autres éthers phénoliques sont retenus par les alcalis dont on additionne les liqueurs avant la distillation de l'alcool méthylique ; on en trouve encore des traces dans le distillatum, mais on peut les séparer par une agitation avec le charbon animal.

On évalue l'acétate de méthyle en prenant l'indice de saponification de l'alcool méthylique essayé.

Quant à l'alcool éthylique, il distille en même temps que l'iodure de méthyle ; il y a donc lieu de tenir compte de ce corps au moyen d'une correction.

Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique. — MM. Th.-E. THORPE et J. HOLMES (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 48). — *Principe.* — En faisant réagir l'acide chromique sur un mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique, le premier est transformé intégralement en acide carbonique, tandis que le deuxième est transformé en acide acétique.

On dissout dans l'eau le produit à essayer, de manière que 50 cc. ne renferment que 1 gr. d'alcool méthylique ou 4 gr. de mélange ; on introduit ces 50 cc. dans un ballon ; on ajoute 20 gr. de bichromate de potassium et 80 cc. de SO^4H^2 au $1/4$; le ballon est mis en communication avec un tube taré contenant de la soude ; on laisse reposer pendant 18 heures ; on ajoute de nouveau 10 gr. de bichromate de potassium et 50 cc. de SO^4H^2 au $1/4$; on porte à l'ébullition, qu'on continue pendant 10 minutes ; on fait passer un courant d'air dans le ballon, afin de chasser CO^2 qui peut s'y trouver, et enfin on pèse le tube. Une partie de l'alcool éthylique se trouve aussi transformée en CO^2 et H^2O , mais cette quantité ne dépasse généralement pas 0,5 p. 100, de sorte que, si l'on a pris 1 gr. de produit, on retranche 0 gr. 01 de CO^2 pour l'alcool éthylique, et le reste est calculé en alcool méthylique.

Dans le cas où, en dehors du mélange mentionné, il se trouve d'autres produits, tels que l'acétone, la pyridine, l'alcool allylique, etc., qui, par oxydation, donneraient aussi CO^2 , il faut, avant de procéder à l'oxydation, les séparer au moyen de l'éther de pétrole.

L. G.

Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de belladone. — M. FORSBERG (*Pharmaceutische Post*, 1905, p. 2). —

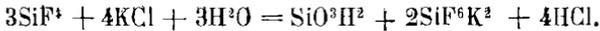
Le procédé inscrit dans la Pharmacopée allemande, pour doser les alcaloïdes dans les feuilles de belladone, ne peut être employé lorsqu'on a à doser les alcaloïdes dans un liquide contenant de la chlorophylle. M. Forsberg recommande la méthode suivante : on commence par humecter la feuille de belladone pulvérisée avec quantité suffisante d'une solution de carbonate de soude à 1/5 ; on dessèche au bain-marie, afin d'éliminer l'ammoniaque existant dans les feuilles ; on prend 20 gr. de poudre sèche, qu'on introduit dans une fiole avec 90 gr. d'éther et 30 gr. de chloroforme ; on agite fortement ; au bout d'une demi-heure, on ajoute 10 cc. de lessive de soude diluée (2 p. de lessive pour 1 d'eau) ; on agite de nouveau ; au bout de deux heures, on ajoute 20 cc. d'eau, de façon à agglomérer les feuilles, qui se séparent du liquide éthéro-chloroformique ; au bout d'une heure, on prélève 60 gr. de liquide limpide, correspondant à 10 gr. de feuille, qu'on introduit dans un petit ballon ; on distille 15 cc. environ ; le liquide restant dans le ballon est introduit dans une boule à robinet, en même temps que les eaux de lavage du ballon ; on agite avec 25 cc. d'HCl normal ; après addition à la liqueur d'un peu d'éther, on ajoute 5 gouttes de solution alcoolique d'éosine, et l'on titre l'excès d'acide au moyen de la solution N/100 de soude caustique, jusqu'à production de coloration rose : on calcule la quantité d'alcaloïde en faisant usage du coefficient de l'atropine 0,00289. Les chiffres obtenus sont toujours plus élevés que ceux obtenus par les autres méthodes.

Dosage du fluor dans le vin et dans la bière. — MM. TREADWELL et KOCH (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1904, t. XLIII, p. 469-506). — *Vin.* — 100 cc. de vin sont alcalinisés faiblement par la soude et additionnés de nitrate d'argent, afin d'éliminer l'acide phosphorique ; on amène à 250 cc. ; on filtre ; on prend 200 cc. de liquide filtré ; on ajoute du chlorure de sodium pour précipiter l'excès d'argent ; on amène à 250 cc. et l'on filtre ; on prend 175 cc. de liqueur filtrée, qu'on additionne de 3 à 4 cc. de soude normale, puis d'un excès de chlorure de calcium ; on fait bouillir pendant 5 minutes ; le précipité est recueilli, lavé ; séché, calciné, mis en digestion avec l'acide acétique, qui ne laisse indissous que le fluorure de calcium. En appliquant cette méthode à des vins authentiques, l'auteur n'y a pas trouvé trace de fluor, mais il a trouvé 11 gr. de fluorure de sodium par hectolitre dans un vin de Samos et 13 gr. dans un vin de liqueur italien.

Bière. — La méthode précédente n'est pas applicable à la bière, car le sel d'argent est réduit par le maltose et le liquide mousse abondamment.

100 cc. de bière sont alcalinisés par la soude ; on ajoute un excès de chlorure de calcium, et l'on fait bouillir ; le précipité, renfermant du fluorure et du phosphate de calcium, ainsi que des

matières organiques, est calciné, puis mélangé intimement avec du quartz en poudre; on traite par SO^2H^2 , et l'on recueille SiF^4 produit dans une solution de chlorure de potassium dans l'alcool à 50° (méthode de Penfield); il se produit SiF^6K^2 et HCl est mis en liberté, comme le montre l'équation :



HCl , mis en liberté dans cette réaction, est titré volumétriquement; on en déduit le fluor.

Pendant la calcination du précipité calcique, la présence des matières organiques provoque une perte de fluor de 6 0/0 environ.

Dosage de la morphine dans l'opium. — M. L. VALÉNTI (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1904, p. 289). — L'examen comparatif des divers procédés de dosage de la morphine dans l'opium a conduit l'auteur à préférer celui de Fluckiger (précipitation en liquide éthéro-alcoolique), qui donne de la morphine cristallisée, suffisamment pure et à peine colorée en jaune. Le seul inconvénient est la solubilité d'une petite quantité de morphine dans le liquide alcoolique; cette quantité, qui est de 0,118 p. 100, doit être ajoutée au poids de morphine obtenu par pesée.

A. D.

Nouvelle réaction colorée de la cholestérine. — M. L. TSCHUGGERN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1904, p. 724). — Lorsqu'on chauffe une solution acétique de cholestérine avec du chlorure d'acétyle et du chlorure de zinc, il se forme, après une ébullition de 5 minutes, une coloration rose, qui passe au rouge et qui présente une fluorescence d'un vert jaunâtre.

L. G.

Analyse de l'huile de ricin. — M. MYDDELTON NASH (*Chemist and druggist*, 1904, p. 1023). — Densité minima à 15° , 0,9626; maxima 0,9640; moyenne 0,9635.

Rotation au tube de 100 millim. = $4^\circ 30'$.

Indice de réfraction $N_D + 20^\circ = 1,4785$.

L'acidité exprimée en acide oléique varie de 0,5 à 1,7 p. 100.

A. D.

Nouvelle réaction de l'acide formique. — M. E. COMANDUCCI (*Pharmaceutische Zeit.*, 1904, n^o 89). — Le liquide à essayer (formol, glycérine, alcool méthylique, vinaigre) est étendu de son volume d'eau, s'il y a lieu; à 5 cc. on ajoute 15 gouttes d'une solution concentrée de bisulfite de soude (100 gr. dans 100 cc. d'eau); on agite, et l'on chauffe légèrement. En présence de l'acide formique, il se produit une coloration jaune-rouge. Une ébullition prolongée fait disparaître cette coloration.

Composition du curcuma. — M. A.-E. LEACH (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 702).

	VARIÉTÉS			
	Chine	Pubna	Alépi	Moyenne
Eau	9,03	9,08	8,07	8,73
Cendres	6,72	8,52	5,99	7,07
— solubles à l'eau	5,20	6,14	4,74	5,36
— insolubles dans HCl	0,11	—	—	—
Azote total	1,73	0,97	1,56	1,42
Matières azotées	10,81	6,08	9,75	8,88
Extrait étheré total	10,86	12,01	10,66	11,17
— — volatil	2,01	4,42	3,16	3,19
— — fixe	8,84	7,60	7,51	7,98
— alcoolique	9,22	7,28	4,37	6,96
Cellulose brute	4,45	5,84	5,83	5,37
Sucre réducteur par acide	48,69	50,08	50,44	49,73
— — par diastase	40,05	29,56	33,03	34,21

A. D.

Huile de laurier. — M. MORPURGO (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1904, p. 353). — Cette huile est souvent falsifiée. L'huile pure, agitée avec 2 parties d'alcool, donne, par filtration, un liquide vert, dont la coloration ne doit pas être modifiée par l'ammoniaque.

HCl fait passer la coloration au jaune verdâtre. L'indice de saponification varie de 197 à 210. L'indice d'iode va de 66 à 78. Point de fusion 32 à 36°.

En traitant l'huile par 2 parties d'alcool, chauffant au bain-marie et laissant refroidir lentement, la masse blanche insoluble qui se sépare, vue au microscope, est amorphe.

En versant quelques gouttes de solution étherée d'huile de laurier dans l'alcool absolu, le mélange est limpide, si l'huile est pure.

A. D.

Sinacldbutyromètre, appareil pour le dosage du beurre dans le lait. — M. SICHLER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1904, p. 1073). — Le *Sinacldbutyromètre* est un appareil qui rappelle l'acidbutyromètre de Gerber; il sert à doser la matière grasse dans le lait, dans les fromages, les petits-laits, les laits concentrés, etc.

Pour faire le dosage, on introduit dans l'appareil 10 cc. d'une solution de phosphate disodique (150 gr. pour un litre d'eau) avec 10 cc. de lait et 1 cc. d'alcool butylique coloré avec une matière colorante insoluble dans l'eau et soluble dans les matières grasses; on maintient pendant cinq minutes à 60-70°; on agite l'instrument; le phosphate disodique, sel à réaction alcaline, dissout la caséine et précipite l'albumine; le beurre mis en liberté surnage en entraînant une quantité fixe d'alcool butylique et forme à la surface une colonne limpide.

Cire d'abeilles des Indes anglaises. — M. D. HOOPER (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 505). — Ce produit provient de trois espèces d'abeilles : *Apis dorsata*, *A. indica*, *A. florea*, mais surtout de la première espèce. On trouve aussi de la cire d'abeilles Dammar ou *Kota Melipona (Trigona)*.

Les constantes de ces divers produits sont les suivantes :

	A. dorsata			A. indica			A. florea			Trigona
	max.	min.	moy.	max.	min.	moy.	max.	min.	moy.	moy.
Point de fusion..	67°	60°	63.1	64°	62°	63.25	68°	63°	64.2	70.5
Acide.....	10.2	4.4	7.0	8.8	5.0	6.8	8.9	6.4	7.5	20.8
Ether.....	97.8	69.0	89.4	95.9	84.0	89.6	123.6	80.8	95.61	89.6
Indice d'iode...	9.9	4.3	6.7	9.2	5.3	7.4	11.4	6.0	8.0	42.2

La cire de *Trigona* diffère des cires d'abeilles et ressemble plutôt à la propolis.

A. D.

Moyen de conserver les objets en caoutchouc. — (*Pharmaceutische Zeit.*, 1903, p. 124). — Pour empêcher les objets en caoutchouc de devenir cassants, on les plonge dans la paraffine fondue, maintenue à 100°; on les retire au bout de 2 à 3 minutes, et on les laisse égoutter. Le caoutchouc absorbe de la paraffine et résiste à l'action de l'air et de la lumière, sans perdre son élasticité.

Pour éviter leur fendillement, on les plonge dans l'eau ammoniacale ou bien dans l'eau phéniquée additionnée de 5 p. 100 de glycérine.

On doit éviter d'exposer les objets en caoutchouc à une trop grande chaleur; on ne doit pas les plier lorsque la température est basse; on ne doit pas les mettre en contact avec une matière grasse végétale ou minérale; les graisses et les huiles le ramollissent.

Résistance du cyanure de potassium à la décomposition. — M. W.-H. JOLLYMAN (*Apotheker Zeit.*, 1905, p. 270). — L'auteur a constaté que le cyanure de potassium se conserve assez longtemps dans l'estomac des cadavres.

Six mois après la mort d'un nègre par le cyanure de potassium, le contenu de son estomac a donné la réaction de l'acide cyanhydrique.

M. Jollyman a administré 2 gr. de cyanure de potassium à un cheval, et cet animal n'en a été nullement incommodé; l'animal fut sacrifié; le contenu de l'estomac ne dégagait pas l'odeur de l'acide cyanhydrique, et l'analyse chimique n'en a pas révélé la présence au bout de deux jours.

Le cheval est peut-être réfractaire à l'action de l'acide cyanhydrique.

M. Jollyman a expérimenté sur un lapin, qui, après avoir absorbé 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium, succomba

au bout de vingt-deux minutes. Seize jours plus tard, l'acide cyanhydrique put être caractérisé dans le contenu stomacal.

Chez un porc, on retrouva l'acide cyanhydrique au bout de sept semaines.

BIBLIOGRAPHIE

Le four électrique, par A. MINET. 1^{er} fascicule, 1 vol. de 76 pages (Hermann, éditeur, 6 et 12, rue de la Sorbonne). — Prix : 5 fr. — Ce volume comprend deux parties : une partie qui est descriptive et une autre qui est théorique. Après avoir donné la définition du four électrique, l'auteur montre qu'il peut y avoir une grande variété de ces appareils, qu'on peut ramener à deux groupes généraux : 1^o les fours dans lesquels la résistance opposée au courant est solide ou liquide (fours à résistance) et les fours dans lesquels la résistance est gazeuse (fours à arc).

L'auteur, étudiant ensuite l'histoire des fours électriques, est conduit à établir trois périodes bien distinctes : 1^{re} période : fours de laboratoire (1808 à 1886); 2^e période : fours industriels (1886 à 1890); 3^e période : développement des applications industrielles du four électrique (depuis 1890).

Dans le fascicule actuel, l'auteur n'étudie que les fours de la 1^{re} période; il donne une classification très complète et très intéressante de ces fours, et il les décrit en donnant les applications auxquelles chaque système a donné naissance.

La seconde partie est consacrée, comme nous l'avons dit, à une étude théorique. L'auteur décrit successivement les unités et grandeurs physiques, les systèmes et cycles électriques et les lois fondamentales de l'électrochimie.

Les fascicules II à V, qui paraîtront ultérieurement, seront consacrés aux fours électriques de la 2^e et de la 3^e période.

Fabrication et raffinage des huiles végétales, par J. FRISCH, ingénieur-chimiste. 1 vol. de 575 pages (Desforges, éditeur, 39, quai des Grands-Augustins, Paris). — Prix : 12 fr. — Cet ouvrage est divisé en deux parties, dont l'une est technique et la deuxième analytique. Cette dernière ne présente rien d'original pour nos lecteurs, en ce sens qu'elle se borne à reproduire la méthode officielle élaborée par MM. Müntz, Durand et Milliau, mais la partie technique, qui est, d'ailleurs, de beaucoup la plus importante du volume, est, au contraire, de nature à intéresser les industriels et les chimistes.

L'auteur étudie successivement la conservation, le nettoyage, le décorticage et l'analyse des graines oléagineuses, puis l'extraction de l'huile. Cette partie est bien documentée; l'auteur passe en revue les modes d'extraction par pression et par les dissolvants.

Vient ensuite une monographie des diverses huiles.

Enfin, dans un dernier chapitre, M. Frisch passe en revue les modes de raffinage des huiles; il y a là un très grand nombre de procédés décrits et analysés, et les chimistes appelés à s'occuper de ces questions y trouveront assurément d'utiles renseignements.

Les nouveautés chimiques pour 1905, par C. POULENC, docteur ès sciences. — 1 vol. in-8 de 342 pages, avec 180 figures. (J.-B. Baillièrre et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). — Prix : 4 francs. — M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons, en particulier, l'appareil pour déterminer acoustiquement la densité des gaz et vapeurs, les ingénieux appareils d'optique de M. Chabrié, le galvanomètre de Le Chatelier.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouve décrits les nouveaux brûleurs à gaz, les réfrigérants de M. Vigneux, les nouveaux appareils et dispositifs de M. Moissan, l'appareil de M. Verneuil pour la fabrication du rubis artificiel, les nouvelles pompes à faire le vide.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général. Dans ce chapitre, ont été réunis tous les appareils et dispositifs employés par M. Curie pour l'étude des corps radio-actifs.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouve la description d'ingénieux appareils destinés à déterminer l'acidité volatile des vins, la cryoscopie du lait, un nouvel uréomètre et un hémocalimètre.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils intéressant la bactériologie, où l'auteur décrit en particulier de nouveaux types d'autoclaves.

Guide pratique pour l'essai des médicaments chimiques, par P. GOURIL et L. BROQUIN pharmaciens de 1^{re} classe. 1 vol. in-8, de 360 pages avec 28 figures : (J.-B. Baillièrre et fils éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). — Prix : 6 francs.

L'essai des médicaments comprend à la fois l'analyse qualitative et l'analyse quantitative, la première ayant pour but de découvrir la nature de tous les éléments qui constituent un corps composé, la seconde, d'en déterminer la quantité.

Pour obtenir de bons résultats dans un tel travail, il faut posséder les connaissances théoriques et avoir une certaine habileté manuelle.

Aux connaissances théoriques, qui s'acquièrent dans les Ecoles de pharmacie, il faut ajouter ce qu'on est convenu d'appeler le *tour de main*; il faut savoir combien on doit ajouter de gouttes de tel réactif dans telle liqueur pour voir apparaître tel précipité, savoir dans quel ordre ces réactifs doivent être versés pour obtenir un précipité d'une coloration ou d'une composition déterminée.

L'enseignement des Ecoles, en donnant une très grande place aux manipulations, a comblé cette lacune qui existait autrefois; mais, à la sortie de l'Ecole, le pharmacien muni de son diplôme sait et peut faire une analyse ou un essai de médicament, au bout de quelques années de pratique dans une officine, il aura oublié un certain nombre de détails opératoires; il sera embarrassé dans le choix des

méthodes à employer: il reculera peut-être devant tel ou tel essai qui lui semblera difficile à exécuter.

L'ouvrage de MM. Goupil et Broquin est destiné aux pharmaciens qui, se voyant chaque jour envahis par des produits plus ou moins purs, dus à la concurrence, ne veulent acheter qu'en connaissance de cause et ne livrer aux malades que des médicaments dont ils soient sûrs et dont la pureté soit une garantie de leur action.

Une 1^{re} partie comprend les généralités sur l'analyse chimique (réactifs employés et opérations usitées dans l'analyse qualitative et quantitative), les essais physiques et les procédés généraux d'analyse et de dosage.

La 2^e partie, de beaucoup la plus importante, comprend l'essai de chaque médicament chimique et donne, pour chacun d'eux, sous forme de tableaux et de résumés, la synonymie, la consistence, la couleur, l'odeur, la saveur, l'aspect, le point de fusion, la densité, la volatilité, la solubilité, puis les réactions d'identité, l'essai et le dosage.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Dosage de l'alcool dans les vins. — Depuis que la vente des vins ordinaires se fait au degré alcoolique, il s'élève souvent des contestations entre vendeurs et acheteurs à ce sujet. On emploie généralement, pour cet usage, l'ébullioscope Mallingand, mais, l'échelle de cet instrument étant arbitraire, il arrive souvent qu'il y a entre deux appareils une différence assez grande.

Cette question a fait l'objet, à la Chambre de commerce d'Alger, le 5 avril 1905, d'un rapport de M. Savignon, qui a fait émettre le vœu suivant :

— Que, lorsque, dans une vente de vins, les degrés d'alcool ou leurs divisions servent d'unité pour l'établissement du prix ou lorsqu'il est fait état de la richesse alcoolique pour en établir le prix, il ne soit désormais dérogé aux lois en vigueur et aux pratiques usitées par les différentes administrations de l'Etat.

— Que, par voie de conséquence, soient seuls reconnus légaux et valables les instruments d'essai des vins par distillation avec alcoomètre centésimal contrôlé.

— Que, comme mode d'application, toutes les communes viticoles d'Algérie et toutes les sociétés des courtiers inscrits soient pourvues à leur siège de l'un de ces instruments dûment contrôlés, qui sera tenu à la disposition des intéressés pour la vérification de leurs pesées alcoométriques.

Decret nommant des membres de la Commission chargée d'unifier les méthodes d'analyse applicables aux produits à base d'alcool et au sucre dans les laboratoires du ministère des finances. — Par décret du 9 juillet 1905, M. le Ministre des finances a désigné MM. Boudenoot, sénateur, en remplacement de M. Macherez, décédé ; Denis de Lagarde, inspecteur général des finances, en remplacement de M. Jobert ; Brunet, directeur général des douanes ; Martin,

directeur général des contributions indirectes; Privat-Deschanel, directeur du contrôle des administrations financières et de l'ordonnement, et Bordas, chef du service des laboratoires du ministère des finances, pour être adjoints à la Commission chargée d'unifier, dans les laboratoires du ministère des finances, les méthodes d'analyse applicables aux produits à base d'alcool et au sucre, et d'étudier les diverses questions se rattachant à la dénaturation de l'alcool.

Ecole nationale des industries agricoles de Douai.

— Les examens d'admission à l'Ecole nationale des industries agricoles de Douai auront lieu, au siège de cet établissement, le 2 octobre 1905.

Cette Ecole donne un enseignement théorique et pratique très complet de la Sucrierie, de la Distillerie et de la Brasserie. Elle possède, pour compléter ses cours proprement dits, une grande usine, où les élèves font industriellement du sucre, de l'alcool et de la bière; elle est, en outre, pourvue de laboratoires très complets, dans lesquels sont enseignés les manipulations de chimie et le contrôle détaillé des industries ci-dessus indiquées.

Les élèves, à la fin de leurs études, sont engagés par les fabricants comme chimistes, puis ils deviennent chefs de fabrication et peuvent parvenir aux postes de directeurs.

Tous les élèves de la promotion sortante sont déjà placés.

Pour tous les renseignements, s'adresser, au Directeur de l'Ecole.

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^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.

CHIMISTE 23 ans, diplômé de l'Université de Paris, licencié es-sciences, demande emploi dans les industries chimiques. — Adresser les offres à M. ROBERT FREY, 179, avenue du Maine, Paris 14^e.

ON DEMANDE pour l'Amérique du Nord, un *chimiste*, ayant de préférence quelque expérience de l'analyse des matières entrant dans la composition du coton-poudre, de la poudre sans fumée et du celluloid. — S'adresser à M. ALBERT OCHSÉ, 5, rue Etienne Marcel, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Caractérisation des huiles d'olives extraites au sulfure de carbone, dans leur mélange avec les huiles d'olives,

PAR M. G. HALPHEN.

Cette recherche est aujourd'hui particulièrement difficile, en raison du double traitement à l'air chaud sous pression et à la soude qu'on fait subir aux huiles extraites au sulfure de carbone. De semblables produits, essayés par le procédé classique à la lame d'argent, ne donnent aucune réaction, et la recherche du sulfure de carbone aboutit, avec eux, à des résultats négatifs.

Il n'a été publié, à l'heure actuelle, aucun procédé sensible pour déceler le soufre qui reste, malgré tout, dans ces huiles ; toutefois, il résulte d'une communication verbale que m'a faite M. Deiss (de Marseille) qu'on peut, par un titrage à l'iode des produits de saponification, déceler les hyposulfites produits par la réaction de l'alcali. Ce procédé, qui conduit à de bons résultats, présente l'inconvénient d'indiquer, même avec les huiles d'olives ordinaires, une petite absorption d'iode, qu'on constate surtout lorsque, pour rendre la méthode plus sensible, on opère avec une liqueur d'iode centinormale.

Le procédé que j'ai été amené à établir est basé sur les faits suivants : les huiles extraites au sulfure de carbone renferment toujours, à défaut de sulfure de carbone résiduaire, du soufre ou des composés sulfurés qu'un chauffage avec la lessive de soude transforme partiellement en hyposulfites. Les solutions de savon, traitées par le sulfate de soude ou le sel marin, abandonnent à l'état insoluble le savon, tandis que les hyposulfites restent dissous.

Ceux-ci, traités en liqueur acide et à chaud par le nitrate d'argent, fournissent un dépôt brun de sulfure d'argent.

Toutefois, l'expérience m'ayant montré que des huiles d'olives non sulfurées fournissaient ainsi des liquides dans lesquels il se formait un faible précipité brun, j'ai dû chercher à éviter cette cause d'erreur, qui semble due à la formation de sels d'argent facilement réductibles et provenant de substances non insolubilisées par le sel. J'ai réussi à éliminer ces impuretés en les transformant, par addition de sulfate de cuivre, en sels de cuivre en partie insolubles et sans action sur le nitrate d'argent.

Voici comment il convient d'opérer :

Dans une capsule de porcelaine de 15 centim. de diamètre, on place 50 cc. de l'huile à essayer, et on la chauffe sur une toile métallique, au moyen d'un bec Bunsen ouvert environ à la moitié de son débit ; lorsqu'on atteint la température de 110°, on y verse, en agitant, 12 cc. d'une solution obtenue en dissolvant 100 gr. de soude pure à l'alcool dans 75 cc. d'eau ; on continue à chauffer en agitant constamment, jusqu'à ce que la masse, qui a moussé et augmenté de volume, se soit affaissée complètement ; la température doit être, à ce moment, de 160° environ, et la durée de chauffe n'a pas dû s'éloigner sensiblement de 7 à 10 minutes ; on retire la capsule ; on la place sur un valet, et l'on continue à agiter la masse jusqu'à ce que sa température soit revenue à 110° et que le savon soit bien divisé en petits grumeaux.

On ajoute à ce savon 200 cc. d'eau chaude, et l'on agite fréquemment jusqu'à refroidissement, ce qui produit un empatement dans lequel il ne doit rester que peu de grumeaux de savon insoluble ; on verse par-dessus 100 cc. d'eau saturée de sulfate de soude ; on agite ; puis, dans la masse laiteuse, homogène et *froide*, on verse encore, en agitant, 20 cc. de sulfate de cuivre à 100 gr. dans 300 cc. d'eau ; la bouillie est jetée sur un grand filtre à plis ; le filtratum est, suivant les cas, ou jaune ou légèrement teinté d'une pointe de vert, due aux sels de cuivre. Dans le premier cas seulement, on ajoute 0 cc. 2 de sulfate de cuivre, et l'on filtre, de façon à avoir une solution aussi limpide que possible et verdâtre.

A 100 cc. de ce liquide vert, on ajoute 5 cc. d'une solution composée de 1 volume de nitrate d'argent à 1 p. 100 et 5 vol. d'acide acétique cristallisable, et l'on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition ; après refroidissement, on sursature par l'ammoniaque. Dans ces conditions, si l'huile essayée a été extraite au sulfure de carbone, il se produit un précipité noir ou brun, selon son importance ; souvent il se réunit spontanément au fond du vase, mais, d'autres fois, il est indispensable de filtrer le liquide pour constater sa présence sur le filtre. Un grand nombre d'huiles d'olives non extraites au sulfure de carbone ont été essayées par ce moyen ; elles n'ont jamais fourni de précipité de sulfure noir, alors que, mélangées à de petites quantités d'huiles extraites au sulfure, elles ont toujours fourni le précipité noir caractéristique, qu'on ne trouve parfois qu'à l'état de traces qui cependant colorent nettement le papier. La conclusion ne peut nécessairement avoir de valeur qu'en l'absence d'huiles de crucifères qui, chacun le sait, renferment du soufre.

Sur un nouveau mode de caractérisation de la pureté du lait basé sur la recherche de l'ammoniaque,

Par MM. A. TRILLAT et SAUTON.

En appliquant au lait la méthode de recherche de l'ammoniaque basée sur la réaction de l'iodure d'azote, méthode déjà décrite par l'un de nous (1), nous avons pu constater un fait intéressant : c'est que, parmi les laits que nous avons prélevés à Paris, un certain nombre contenaient de l'ammoniaque. Nous nous sommes demandé quelle était la cause de cette formation d'ammoniaque, et nous avons examiné si l'on pouvait en tirer un parti pour caractériser la pureté du lait. Nous donnons dans cette note le résumé des travaux concernant l'étude de cette question, qui n'avait pas encore fixé l'attention.

Nous avons, tout d'abord, été amenés à créer un procédé pratique pour la recherche de l'ammoniaque dans le lait, les méthodes usuelles n'ayant pu être utilisées. La méthode à l'iodure d'azote, telle qu'elle a été décrite pour la recherche de l'ammoniaque dans l'eau, n'est pas applicable directement sur le lait, par suite de l'abondance de la matière albuminoïde, mais la réaction se produit si l'on a soin de déféquer préalablement le lait. Plusieurs façons d'opérer se présentent : on peut, dans ce but, employer, par exemple, soit un acide, pour provoquer la séparation du coagulum, soit de l'acétate de plomb, dont on se débarrasse ensuite. Nous préférons la méthode suivante, qui est à la fois plus rapide et plus sensible et qui est une modification de la méthode décrite.

Elle repose sur la propriété que possède le trichlorure d'iode de déféquer le lait et de former, en présence de traces d'ammoniaque, la coloration noire de l'iodure d'azote, lorsqu'on alcalinise le liquide à examiner. On procède de la manière suivante : on met 10 cc. de lait dans un tube à essai ; on ajoute 10 cc. d'une solution de trichlorure d'iode à 40 p. 100 (2). La défécation est instantanée ; on filtre ; on ajoute peu à peu dans le filtratum un lait de chaux pure (3 parties de chaux pour 100 d'eau), jusqu'à apparition d'un précipité noir intense, provenant de la formation de l'iodure d'azote, qui disparaît par un excès de réactif (3).

(1) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 179.

(2) On trouve le trichlorure d'iode dans le commerce. La solution aqueuse se décompose peu à peu.

(3) Il est nécessaire d'employer la chaux comme agent de saturation, au lieu de la soude et de la potasse, parce que ces deux dernières substances contiennent presque toujours des traces d'ammoniaque.

Cette méthode permet facilement de trouver l'ammoniaque à la dose de $\frac{1}{100.000}$ et de l'évaluer colorimétriquement en se servant de types de comparaison.

Nous avons d'abord constaté, sur un grand nombre de cas, que les laits provenant de vaches saines et traités avec soin n'ont jamais fourni la réaction de l'ammoniaque. Cette notion étant acquise, pour rechercher sous quelles influences elle se manifestait, nous avons ensemencé des laits purs avec divers germes, et nous avons examiné dans quelles conditions il y avait apparition d'ammoniaque. Les ensemencements avaient lieu sur 200 cc. de lait, dans de nombreux flacons stérilisés qu'on plaçait à l'étuve à 35°. Après un nombre d'heures variable, on recherchait l'ammoniaque dans le lait, jusqu'au moment d'une coagulation bien accentuée. Les essais ont porté, non-seulement sur les laits crus naturels ou étendus, mais sur les mêmes laits stérilisés.

Il n'y a pas eu production d'ammoniaque dans les laits ensemencés par les germes suivants : ferments acétique, butyrique, lactique ; bacilles typhique, diphtérique ; *B. coli commune*, streptocoque, staphylocoque, charbon, vibrion cholérique. Par contre, l'apparition de l'ammoniaque s'est manifestée et son dosage colorimétrique a pu être effectué lorsque les laits ont été ensemencés par le *Micrococcus ureæ*, par divers *Tyrophrix* et par les bacilles de Flügge. Le lait ensemencé au fil de platine par la salive humaine, l'urine putréfiée, l'eau dégout, fournit également de l'ammoniaque.

Selon les cas, l'apparition de l'ammoniaque peut se manifester déjà après 2 à 3 heures, et elle peut atteindre la dose de 60 milligr. par litre lorsque le lait est franchement coagulé, alors que les laits purs n'en fournissent aucune trace au même degré de coagulation.

Nous avons observé, au cours de nos essais, que la formation de l'ammoniaque, comme pour l'augmentation de l'acidité, se manifeste plus lentement dans les laits stérilisés que dans les laits crus ; dans les laits étendus, elle est plus rapide.

L'ensemencement au fil de platine de ces germes ammoniacaux ne suffit généralement pas à provoquer la formation de l'ammoniaque dans les laits qui ne sont pas portés à l'étuve, le lait étant un très médiocre bouillon de culture. Mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on procède par larges ensemencements : l'ammoniaque se forme à froid, et quelquefois abondamment, bien avant la coagulation du lait.

Il était à prévoir, à la suite de cette observation, que les laits additionnés d'eau malpropre ou ayant été traités ou conservés dans des conditions défectueuses de propreté, devaient fournir la réaction de l'ammoniaque. C'est ce que nous avons vérifié en additionnant un lait pur de 10 p. 100 d'eau de Seine ou d'une trace d'eau d'égout ; l'apparition de l'ammoniaque se manifeste généralement au bout de 12 à 15 heures. Ce résultat a été, en outre, confirmé par l'analyse des laits prélevés par le Laboratoire municipal et manifestement mouillés ; la formation de l'ammoniaque s'explique donc par l'ensemencement apporté par les germes de l'eau servant au mouillage.

D'autres causes peuvent encore expliquer la présence de l'ammoniaque dans le lait ; telles sont, par exemple, la traite du lait effectuée dans une étable mal aérée, le dépôt du lait dans des récipients y ayant séjourné, la sueur tombant accidentellement dans le lait, etc.

En résumé, les conclusions qui se dégagent de notre travail sont que le lait de vaches saines, traité dans des conditions suffisantes de propreté, dans une étable bien aérée, ne doit pas contenir de l'ammoniaque. L'absence de l'ammoniaque n'est évidemment pas une preuve que le lait n'est pas contaminé, mais sa présence, surtout si elle est abondante, doit être, à notre avis, considérée, non pas comme une certitude, mais comme une présomption de pollution et de mouillage. A ce titre, notre procédé analytique pourra donc permettre de s'assurer de la pureté du lait.

Un nouveau mode d'essai du pyramidon,

Par M. G. PATEIN.

La grande différence qui existe entre le prix de l'antipyrine et celui du pyramidon ou diméthylamidoantipyrine a incité des individus peu scrupuleux à mélanger au second une proportion plus ou moins considérable de la première. Un certain nombre de procédés ont été préconisés pour découvrir cette fraude ; le plus récent est le moyen indiqué par M. Paul Bourcet et publié dans le *Bulletin de la Société chimique* et dans le *Bulletin des sciences pharmacologiques* : « Dans un tube à essais, dit ce chimiste, on prend 1 ou 2 centigr. de la diméthylamidoantipyrine « à essayer, qu'on fait dissoudre dans 4 à 5 cc. d'eau distillée « froide ; on ajoute 2 gouttes de SO^2H^2 à 66° et 2 gouttes de solution saturée à froid de nitrite de soude, ou, à défaut, quelques parcelles de ce sel cristallisé ; on agite ; dans le cas de la

« diméthylamidoantipyrine pure, on obtient immédiatement
 « une coloration bleu-violet intense, qui, surtout en présence
 « d'un excès de nitrite, disparaît rapidement, en laissant une
 « liqueur incolore. Au contraire, si la diméthylamidoantipyrine
 « contient de l'antipyrine, on perçoit, d'abord, la coloration
 « bleu-violet, qui disparaît peu à peu par l'agitation, surtout
 « par une nouvelle addition d'un peu de nitrite de soude, pour
 « faire place à une coloration bleu-vert très stable, dont l'in-
 « tensité augmente avec la teneur en antipyrine de la matière
 « essayée.

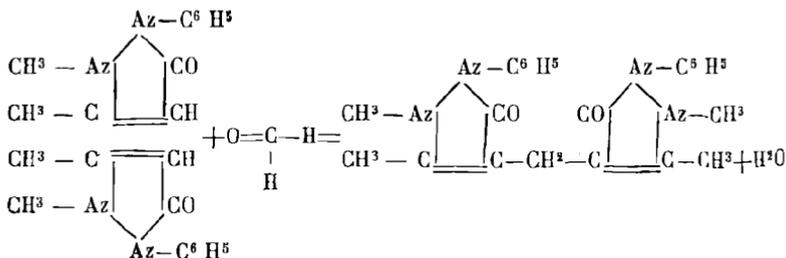
« Dans le cas d'une addition faible d'antipyrine, cette coloration
 « bleu-vert est facile à apprécier en tenant le tube debout
 « sur du papier blanc et en examinant la surface du liquide sous
 « un certain angle.

« Dans les conditions ci-dessus décrites, on peut très facile-
 « ment déceler 2 p. 100 en poids d'antipyrine dans le mélange
 « essayé.

« Le peu de solubilité de la nitrosoantipyrine formée dans
 « cette réaction peut se prêter, en variant les conditions de
 « l'expérience, à une méthode approchée de dosage pondéral de
 « l'antipyrine. »

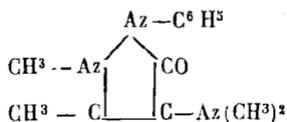
Ce procédé présente, au point de vue qualitatif, un certain nombre d'avantages ; il est simple, rapide, très sensible et n'exige que peu de la matière à essayer ; tout en lui étant inférieur à ce point de vue, celui que nous allons indiquer nous paraît capable de rendre de réels services dans l'essai quantitatif du pyramidon. Il repose sur les deux faits suivants :

1^o Ainsi que l'a montré Pellizari, l'aldéhyde formique se combine à l'antipyrine suivant les réactions suivantes :



Le corps qui se forme et auquel j'ai donné le nom de *diantipyrinémthane* est à peu près insoluble dans l'eau.

2^o Le pyramidon ou diméthylamidoantipyrine répondant à la formule



il était à supposer qu'il ne se comporte pas comme l'antipyrine vis-à-vis du formol ; je me suis assuré qu'il en est bien ainsi et que, si l'on traite par l'aldéhyde formique un mélange d'antipyrine et de pyramidon, celui-ci reste inattaqué, tandis que la totalité de l'antipyrine entre en combinaison.

Cela posé, prenons deux tubes à essai ; mettons, dans l'un de ces tubes, 1 gr. de pyramidon, dans l'autre un mélange de 0 gr. 80 de pyramidon et de 0 gr. 20 d'antipyrine ; ajoutons dans chaque tube 5 cc. d'eau, 5 cc. d'HCl et 2 cc. de solution de formol à 40 p. 100 ; bouchons les deux tubes et laissons-les au repos pendant quatre jours ; au bout de ce temps, ajoutons dans chaque tube 10 cc. d'eau, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, et laissons refroidir ; le tube qui contenait le pyramidon pur reste limpide, tandis que l'autre abandonne un dépôt cristallin. Pour isoler celui-ci, on filtre sur un petit filtre sans plis ; on lave à l'eau distillée, en recueillant avec soin les liquides filtrés ; le filtre est ensuite essoré entre deux feuilles de papier à filtrer, puis séché à l'étuve ; une fois sec, le précipité est détaché du filtre, puis pesé ; son poids varie de 0 gr. 18 à 0 gr. 20. Le point de fusion de ce précipité est 177-179°, qui est celui de la combinaison d'antipyrine et d'aldéhyde formique. Théoriquement, pour les 0 gr. 20 d'antipyrine, on aurait dû recueillir 0 gr. 214 de la combinaison formique ou diantipyrine-méthane.

Les liquides filtrés sont recueillis dans une ampoule à robinet et épuisés à trois reprises par le chloroforme, celui-ci étant soutiré chaque fois dès qu'il est complètement éclairci et recueilli dans un verre de montre de diamètre suffisant (7 à 8 centim. environ) et taré ; on laisse le chloroforme s'évaporer à l'air libre, et, le lendemain, le verre de montre contient une couche cristalline dont le poids varie de 0 gr. 80 à 0 gr. 82. Le point de fusion de ces cristaux est 104-106°, qui est celui du pyramidon ; ils sont formés exclusivement par celui-ci.

Le procédé que je viens de décrire permet donc d'analyser quantitativement, avec une exactitude suffisante, un pyramidon

frelaté, en isolant les deux composants sous une forme facile à caractériser ; il permet, en outre, de reconnaître s'il y a eu addition d'un autre corps que l'antipyrine.

Si l'on est limité par le temps, au lieu du contact de quatre jours à froid, on laisse le tube (non bouché) pendant quatre heures au *bain-marie* à 100° ; après refroidissement, on achève comme précédemment.

Dans le cas où l'on veut se contenter d'un examen qualitatif, on conclut à la présence de l'antipyrine dès qu'il s'est formé la moindre trace de précipité cristallin après neutralisation par l'ammoniaque ; la solution de pyramidon pur, traitée par le formol comme nous l'avons indiqué plus haut, reste absolument limpide, même après addition d'un excès d'ammoniaque ; le précipité apparaît dès que le pyramidon contient une quantité d'antipyrine si faible que les fraudeurs n'auraient pas d'intérêt à l'ajouter, ce qui prouve que le procédé est suffisamment sensible.

Sur le dosage de la glycérine dans les vins liqoreux et les vins ordinaires,

Par M. J. LABORDE.

Le mode opératoire que suit M. Rocques pour doser la glycérine dans les vins de liqueur, et qu'il a donné (1) comme étant plus pratique que tous ceux que l'on connaît, ne me paraît pas jouir d'un si grand avantage. C'est ce qui m'engage à résumer ici le procédé que j'ai indiqué depuis longtemps déjà (2), en le faisant suivre de quelques observations sur ceux qui ont été proposés depuis. On opère de la manière suivante pour les vins sucrés :

On prend 50 cc. de vin, ou 100 cc. au maximum, si l'on suppose qu'il est très pauvre en glycérine, et l'on concentre dans un matras, jusqu'à consistance sirupeuse, à 50 p. 100 de sucre environ ; on introduit dans ce matras 100 gr. de grains de plomb n° 4, puis de la chaux éteinte, mais non carbonatée, en poudre fine, en quantité au plus égale au poids du sucre et délayée dans 10 ou 20 cc. d'alcool à 50° ; cette addition de chaux est faite par fractions, en agitant vivement le plomb chaque fois, de façon à rendre le mélange bien homogène ; il y a échauffement de la masse, dû à la formation du sucrate de chaux ; la pâte épaissit,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 306.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 76 et 110.

mais elle ne doit pas faire prise complètement. Cette pâte est délayée avec de l'alcool à 80°, incorporé par petites quantités au début à l'aide d'une agitation énergique du plomb, afin d'empêcher la coagulation en masse du sucrate de chaux ; on ajoute ainsi au total, 100, 200 ou 300 cc. d'alcool, suivant la quantité de précipité qu'on a à traiter ; on chauffe au bain-marie à 75° environ ; on laisse un peu refroidir, et l'on filtre sur un filtre à plis ordinaire.

Connaissant le volume d'alcool ajouté et le volume du vin concentré, déduction faite de l'augmentation du volume due au sucre, on en déduit le volume du liquide qui tient en suspension le sucrate de chaux et en dissolution la glycérine. On peut donc, après filtration, prendre une partie aliquote de ce volume, et, en général, on peut aller jusqu'aux $\frac{4}{5}$.

Ce liquide alcoolique est introduit dans un matras contenant du plomb ; on ajoute 0 gr. 5 d'acide tartrique, et l'on distille ce liquide jusqu'à quelques centimètres cubes seulement ; le résidu est traité par un peu de chaux en poudre, qui se combine à l'acide tartrique et aux dernières traces de sucre ; on épuise ensuite cette nouvelle pâte, qui est en très petite quantité, par trois ou quatre additions de liquide éthéro-alcoolique (2 parties d'éther pour 1 partie d'alcool), formant à la fin un volume total de 150 cc. environ.

On pourrait, après évaporation du dissolvant et dessiccation de la glycérine dans le vide, la peser en nature ; mais, pour éviter les incertitudes et les longueurs de cette méthode, il est préférable de continuer le dosage de la manière suivante :

On ajoute 10 gouttes de SO^4H^2 pur au dissolvant contenu dans un matras en verre de Bohême, dont le fond plat est très régulier et peu étendu, puis on distille jusqu'à 5 cc. ; on ajoute 15 cc. d'eau, et l'on évapore jusqu'à 2 cc., afin de chasser complètement l'alcool ; après addition de 6 cc. de SO^4H^2 , on ferme le matras avec un bouchon de caoutchouc portant un tube de 50 centimètres de hauteur, et l'on chauffe assez rapidement sur le bain de sable. La réaction de l'acide sulfurique sur la glycérine donne de l'acide sulfureux, de l'eau, et du charbon se produit rapidement ; il se dégage des vapeurs aqueuses et acides, qui se condensent en grande partie dans le tube droit, de sorte que l'ébullition qui donne lieu à ce dégagement peut être entretenue pendant quelques minutes sans que l'acide sulfurique se concentre assez pour attaquer le charbon produit et sans que la température dépasse 200°, si l'on chauffe modérément après la mise en train de la réaction.

Le charbon qu'on obtient se réunit en grumeaux plus ou moins volumineux, suivant la quantité de glycérine décomposée, et l'on doit s'attacher, pour la bonne réussite du dosage, à bien obtenir ces grumeaux. Pour parachever leur formation, on ajoute, après refroidissement, 10 cc. d'HCl dilué de moitié, et l'on chauffe de nouveau au bain de sable le matras ouvert, jusqu'à ce que des vapeurs blanches commencent à se dégager. A ce moment, les grumeaux de charbon sont parfaitement séparés du liquide qui les entoure et qui est à peu près incolore ; il n'y a plus qu'à les laver, les sécher et les peser.

Pour cela, on remplit presque complètement le matras d'eau distillée ; on fait bouillir ; on décante sur un filtre à plis ; on ajoute de l'eau distillée bouillante, et l'on entraîne en entier le charbon sur le filtre ; lorsque l'eau de lavage n'est plus sensiblement acide, on fait tomber les grumeaux dans une capsule de platine, avec un jet d'eau chaude, après avoir percé le filtre ; on ajoute 5 cc. d'ammoniaque, et l'on évapore le liquide au bain de sable.

Les grumeaux de charbon, parfaitement secs, sont chauffés dans la capsule au-dessus d'un bec Wiesnegg à une température très voisine du rouge, mais en évitant l'inflammation du charbon, afin de chasser les traces de sulfate d'ammoniaque qu'il contient, et jusqu'à poids constant. Après la pesée, on brûle le charbon, pour déduire de son poids celui des cendres, qui ne dépasse jamais quelques milligrammes. Le poids du charbon, multiplié par 2,56, donne le poids correspondant de glycérine.

C'est cette méthode (1) que j'emploie également lorsqu'il s'agit de vins ordinaires peu ou pas sucrés. Dans ce cas, il suffit de concentrer le vin à 2 ou 3 cc. en présence du plomb, d'ajouter quelques grammes de chaux éteinte et d'épuiser la pâte obtenue par le mélange éthéro-alcoolique, qui est traité comme ci-dessus.

Qu'on ait affaire à des vins liquoreux ou à des vins ordinaires, le dosage ne dure jamais plus de vingt-quatre heures, et l'on peut très facilement mener de front six de ces dosages au moins.

En 1902, M. Trillat (2) a proposé de substituer au mélange éthéro-alcoolique de Pasteur l'éther acétique, dans le but d'extraire la glycérine, sous prétexte que ce dernier dissolvant aurait l'avantage d'entraîner moins de matières étrangères ; cette substi-

(1) M. A. Gautier s'en est servi dans ses recherches sur la différenciation des mistelles d'avec les vins de liqueur (*Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1903*).

(2) *Annales de chimie analytique, 1903, p. 4.*

tution ne me paraît nullement rationnelle, car on obtient les mêmes résultats avec le liquide éthéro alcoolique dans les conditions où M. Trillat emploie l'éther acétique. Ces conditions consistent à épuiser une poudre obtenue en concentrant à siccité 50 cc. de vin avec 5 gr. de noir animal et triturant ce résidu avec 5 gr. de chaux vive en poudre.

Tous les essais que j'ai faits moi-même et que j'ai fait faire sous mes yeux par de jeunes chimistes, en appliquant le procédé de M. Trillat à des vins synthétiques contenant des quantités connues de glycérine cristallisable, ont donné des résultats toujours inférieurs de plus de 25 p. 100 aux chiffres théoriques. Il en est de même, d'ailleurs, avec le mélange d'alcool et d'éther.

On arrive à des résultats bien meilleurs, mais encore insuffisants, en se servant, au lieu de chaux vive, de chaux éteinte avec le minimum d'eau nécessaire, et en appliquant, pour l'épuisement du mélange pulvérulent à l'éther acétique ou au liquide éthéro-alcoolique le système de broyage par des grains de plomb dans un matras, comme je l'ai indiqué.

Dans ces conditions, la glycérine extraite par l'un des deux dissolvants est aussi peu colorée qu'avec l'autre.

La présence du noir animal dans la masse à épuiser exerce évidemment une action sensible sur la coloration de la glycérine obtenue, mais il ne faut pas s'exagérer l'importance de cette coloration, ainsi que je l'ai vérifié bien souvent en distillant la glycérine dans un courant de vapeur, à moins cependant que la coloration ne soit très accentuée. D'ailleurs, dans ce cas, j'ai recommandé de traiter par le noir animal la solution de glycérine, avant l'attaque par SO^2H^2 . Cela est indispensable pour certains vins de liqueur contenant du moût de raisin concentré par la chaleur et toujours un peu caramélisé, ainsi que pour beaucoup de vins de Sauternes riches en produits colorés dus à l'influence du *Botrytis cinerea*.

D'une manière constante, on peut avec avantage ajouter du noir animal lavé et bien sec à la pâte calcaire obtenue en appliquant mon procédé de dosage. Le noir dessèche cette pâte et retient les traces de matières étrangères plus ou moins colorées qui pourraient être entraînées par le liquide éthéro-alcoolique.

Quant à l'addition d'alcool à l'éther acétique indiquée par M. Rocques pour augmenter le pouvoir dissolvant de cet éther à l'égard de la glycérine, elle va à l'encontre des recommandations de M. Trillat, qui recommande l'éther acétique parfaitement pur.

En somme, la substitution de l'éther acétique au mélange

éthéro-alcoolique de Pasteur présente, au point de vue de l'exactitude du dosage de la glycérine, des inconvénients beaucoup plus grands que l'avantage qui lui a été attribué, et, à ces inconvénients, s'en ajoute un autre, si l'on songe que l'éther acétique coûte environ quatre fois plus cher que le mélange éthéro-alcoolique.

Réduction des doses d'acide sulfureux des vins blancs,

Par M. le D^r CARLES.

A propos du méchage des vins blancs, le Comité technique d'œnologie a reconnu officiellement :

1^o Que la dose d'acide sulfureux nécessaire pour développer toutes les qualités de ces vins est variable selon leur mode de production et leur constitution individuelle ;

2^o Qu'avec les traitements classiques, et pour certaines régions où l'on fait des vins liquoreux, cette dose peut atteindre 400 milligr. par litre d'acide sulfureux total, c'est-à-dire d'acide libre et combiné ;

3^o Que cette dose n'a jamais porté un dommage avéré à la santé des consommateurs et pouvait, par conséquent, être hygiéniquement tolérée.

Malgré ces déclarations publiques officielles, producteurs et négociants de vins blancs auraient tort de croire que l'ère des difficultés qu'ils ont connues naguère comme exportateurs est terminée et qu'il n'y a plus lieu de mettre une grande circonspection dans le soufrage des vins blancs.

Si, en effet, la déclaration du Comité technique engage moralement le gouvernement et les tribunaux français, elle laisse les pays étrangers libres d'imposer aux produits qu'ils reçoivent chez eux telles conditions qu'ils estiment utiles à la sauvegarde de la santé de leurs nationaux.

Or, il ne faut pas se faire illusion : quelques Etats ont intérêt, à des points de vue divers, à exagérer les inconvénients de l'acide sulfureux au point de vue hygiénique. Aussi engageons-nous producteurs et détenteurs de nos grands vins blancs à ne les soumettre qu'aux doses de soufre indispensables, sans quoi ils pourraient être victimes d'onéreuses surprises, si le *modus vivendi* actuel de la France avec un certain nombre d'Etats étrangers venait, à cet égard, à cesser (1). Du reste, à tort ou à

(1) Ainsi la République argentine vient de refuser de laisser mettre en vente les vins contenant plus de 20 milligr. d'acide sulfureux libre et 2 décigr. de sulfite par litre.

raison, un discrédit variable règne partout aujourd'hui sur les vins trop soufrés, et le temps est proche où la faveur populaire de l'étranger surtout ira brusquement aux marques de vins blancs les moins chargés d'acide sulfureux.

Dans une autre circonstance, nous dirons comment, au grand aléa de la mèche soufrée, on peut substituer chaque fois, et avec précision, la dose nécessaire d'acide sulfureux. Aujourd'hui, et pour aller au plus pressé, nous nous contenterons de dire comment on peut pratiquement faire baisser les doses exagérées d'acide sulfureux de certains vins.

Le sujet intéresse non-seulement ceux qui ont des stocks de vins vieux traités selon les méthodes anciennes, mais aussi ceux qui persistent à considérer nos grands vins blancs comme incapables d'acquérir entièrement toutes leurs qualités, s'ils ne sont pas protégés constamment par de forts méchages. Il nous a donc paru utile d'indiquer aux uns et aux autres le moyen d'enlever l'excès d'acide sulfureux au moment de les livrer à la consommation.

Voyons, d'abord, ce qu'on fait aujourd'hui pour cela, et nous verrons ensuite ce qu'on pourrait faire pour faire mieux.

Les vins surchargés d'acide sulfureux peuvent être en fûts ou en bouteilles. Il est évident que le désoufrage des premiers est autrement aisé que celui des seconds. On ne connaît, en effet, jusqu'à présent, qu'un seul moyen de traiter ceux-ci : c'est de les remettre en barriques et de les réembouteiller après avoir diminué la dose d'acide sulfureux. Lorsqu'on songe qu'il n'est pas rare, en Gironde, à la propriété et dans le commerce, d'avoir des provisions de 30.000 bouteilles, on comprend que ce sont là des opérations onéreuses et peu pratiques.

Lorsqu'il s'agit de désoufrer les vins en cercles, on se contente de les soutirer en les mettant le plus possible au contact de l'air. Les moyens sont nombreux pour cela. En agissant ainsi, les viticulteurs prétendent que l'acide sulfureux se dégage, se volatilise. En vérité, une faible part subit ce sort ; l'autre se combine avec l'oxygène de l'air, pour former finalement du sulfate de potasse, sans odeur et sans saveur. Ce sulfate reste dans le vin.

Nos grands vins sont trop délicats pour être ainsi traités. A ce jeu, ils perdraient une partie de leur bouquet ; ils se trouble-raient, et leur couleur prendrait une nuance défavorable. D'ailleurs, cette méthode manque de précision, et nos sens sont insuffisants pour proportionner le degré d'aération avec la dose d'acide sulfureux en excès.

En pareille occurrence, nous avons cherché à donner à l'opération une allure plus scientifique, et, puisque l'oxygène est l'antagoniste de l'acide sulfureux, l'eau oxygénée nous a paru toute désignée pour le détruire. Puisque, au contact des corps réducteurs, dont l'acide sulfureux est un type, elle se dissocie immédiatement en oxygène et eau ordinaire, il était impossible de trouver un agent à la fois plus efficace et plus inoffensif. Il restait à déterminer la quantité à mettre en œuvre pour détruire un poids fixe d'acide sulfureux. La série d'expériences qui suivent nous a servi pour cela. Ainsi, voilà quatre types de vins blancs, qu'on a édulcorés avec des mistelles mutées au soufre. Ils renferment, par litre :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
A	0,047	0,131
B	0,037	0,121
C	0,055	0,133
D	0,035	0,090

B et D ont reçu par hectolitre 100 gr. d'eau oxygénée ; il en a été mis 200 gr. dans A et C. Au bout de vingt-quatre heures, les doses d'acides sulfureux étaient devenues :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
A	traces	0,065
B	0,07	0,070
C	traces	0,068
D	0,005	0,050

Dans la seconde série, ce sont des vins similaires.

Ils renferment, par litre :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
E	0,209	0,443
F	0,201	0,441

On a ajouté au premier, par hectolitre, 600 gr. d'eau oxygénée, et 800 gr. au second. Après vingt-quatre heures, ils contenaient :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
E	0,042	0,294
F	0,007	0,246

Le troisième type est un vin liquoreux de Sauternes vieux. Il contient :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
G pur	0,070	0,420
G avec 200 gr. d'H ² O ² par hect.	0,025	0,340
G — 300 gr. —	0,012	0,312

Le quatrième type est aussi un grand vin liquoreux girondin. Il contient, par litre :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
H pur type.	0,128	0,388
H avec 300 gr. d'H ² O ² par hect.	0,063	0,277
H — 400 gr. —	0,020	0,241
H — 500 gr. —	0,012	0,196

Enfin, trois autres vins liquoreux, sans origine connue et probablement de coupage, renferment :

	Acide sulfureux libre	Acide sulfureux total
I pur	0,231	0,541
I avec 600 gr. d'H ² O ² par hect.	0,068	0,325
J pur	0,350	0,607
J avec 700 gr. —	0,116	0,360
K pur	0,040	0,196
K avec 400 gr. —	0,010	0,141

Si, avec ces doses variées et ces divers vins, on calcule quelle est la quantité d'acide sulfureux, *par litre*, que détruisent 100 gr. d'eau oxygénée (1) par hectolitre (ou 1 gr. d'eau oxygénée par litre), on trouve les nombres suivants :

Pour l'acide libre : 0,030 — 0,030 — 0,023 — 0,027 — 0,028 — 0,024 — 0,023 — 0,019 — 0,022 — 0,027 — 0,023 — 0,027 — 0,033 — 0,030 — *moyenne* 0,026.

Pour l'acide total : 0,054 — 0,040 — 0,033 — 0,033 — 0,025 — 0,024 — 0,040 — 0,036 — 0,037 — 0,044 — 0,034 — 0,034 — 0,035 — 0,055 — *moyenne* 0,037.

Ce qui indique, pour la destruction de 2 parties d'acide libre, 1 partie environ d'acide combiné. Exemple : *acide libre*, 0,026 + 0,013 d'*acide combiné* = 0,039 d'*acide sulfureux total*.

(1) Il s'agit ici, bien entendu, de l'eau oxygénée médicinale fort commune dans le commerce et fournissant, pour 1 volume de liquide, 10 volumes d'oxygène actif, lorsqu'on ajoute une pincée de bioxyde de manganèse.

Quels sont les autres changements que le vin éprouve à la suite de la destruction partielle de l'acide sulfureux ?

1^o La couleur est très légèrement foncée. Avec de très fortes doses, il y a formation d'un louche sensible.

2^o L'odeur de soufre brûlé disparaît. Le bouquet est respecté.

3^o La saveur devient plus douce, plus grasse, plus moelleuse. Au début, en agissant comparativement avec un témoin, les grands dégustateurs trouvent le vin *fatigué*, mais, au bout d'un mois, tout a disparu. Avec les fortes doses, on perçoit parfois de l'amertume et même un goût d'évent.

Vins en bouteilles. — Pour éviter d'ouvrir les bouteilles, nous avons essayé de diminuer les doses d'acide sulfureux en recourant à l'action chimico-physique de la lumière solaire. A cet effet, les bouteilles ont été exposées aux rayons directs du soleil pendant trois, six, neuf jours. Ce moyen est à rejeter : 1^o parce que, en s'échauffant, le vin repousse le bouchon et qu'il se produit des fuites ; 2^o parce que, à la lumière directe du soleil, le vin louchit *toujours*, et cela, au point de n'être plus marchand ; 3^o parce que la lumière directe est à peine plus active que la lumière diffuse.

Cependant, il y a, sur les variétés de celles-ci, des choix à faire. Ainsi, dans une première expérience, la désulfuration a été nulle avec une exposition du vin à l'ombre. Mais à l'ombre de quoi ? Nous ne l'avons pas su. Était-ce d'un arbre, et de quelle espèce ? On ne nous l'a pas dit. Dans tous les cas, au bout de trois, six, neuf jours, les rayons chimiques n'avaient produit aucun effet ; la dose d'acide sulfureux, dans le vin exposé, était semblable à celle contenue dans le même vin resté en cave.

L'action de cette lumière diffuse, répétée ailleurs, sous un hangar, en face d'un mur blanc, a amené, au contraire, des résultats sensibles. Ainsi, après avoir exposé pendant trois à neuf jours des bouteilles à cette lumière, la dose d'acide sulfureux libre, qui était primitivement de 0,113 par litre, est tombée à 0,080 — 0,070 — 0,063, tandis que l'acide combiné augmentait. Mais bientôt l'acide total baissait à son tour de 0,526 à 0,450.

Malgré tout, l'intensité de la lumière n'est jamais régulière, même pendant les belles journées de juillet, durant lesquelles nos opérations ont été faites. Le soleil manque plus ou moins certains jours. L'énergie chimique de ses rayons doit être, d'ailleurs, variable selon leur incidence, c'est-à-dire selon les

saisons elles-mêmes (1). A sa place, il vaut donc mieux avoir recours à l'eau oxygénée, dont l'effet est uniforme et assez précis. Avec elle, d'ailleurs, il n'est pas nécessaire de vider les bouteilles, ni même souvent de les déboucher.

Si cependant on adopte le débouchage, on mesurera et on introduira avec une pipette, dans le vin, la dose de cette eau, fixée par l'analyse préalable du lot ; on retournera sans délai sans dessus dessous, et l'on rebouchera ensuite. Si l'on préfère laisser la bouteille intacte, on peut introduire la quantité d'eau oxygénée nécessaire (1 à 2 c. cubes) à l'aide d'une seringue à canule plate qui passera aisément entre le liège et le goulot. Nous avons été témoin d'une opération analogue, faite pour combler le vide laissé par une pasteurisation de bouteilles.

Pour les vins blancs en bouteilles et en fûts sur lesquels nous avons opéré, nul n'a fermenté ni ne s'est altéré de juillet à octobre.

En résumé, il n'existe actuellement que l'aération comme moyen d'atténuer les doses d'acide sulfureux des vins blancs. Ce procédé, dont les résultats sont incertains, convient peu aux grands vins. L'eau oxygénée agit de façon plus précise. Les vins de cru paraissent supporter ce procédé de désoufrage mieux que les vins de coupage. Lorsque les doses mises en œuvre ne dépassent pas 3 gr. d'eau oxygénée par litre, les vins n'en éprouvent que du bien ; avec des doses supérieures, quelques-uns louchissent et deviennent parfois un peu plats et légèrement amers. Lorsqu'on voudra user de ce nouveau mode de désoufrage, il sera donc prudent de tâter à l'avance la susceptibilité du vin à traiter.

A propos des impuretés du sous-nitrate de bismuth,

Par M. Ed. CROUZEL.

Mon ancien confrère et ancien élève P. Juilles, de Langon, m'a demandé, dernièrement, à quelle cause on doit attribuer le dégagement manifeste d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on triture un mélange de sous-nitrate de bismuth et de magnésie calcinée. En voici l'explication :

La magnésie met en liberté l'ammoniaque du nitrate d'ammoniaque qui se trouve, de façon anormale, dans le sous-nitrate de bismuth.

(1) M. le professeur Vèze pense qu'on pourrait avoir des résultats sensibles avec la lumière électrique, qui existe déjà dans quelques chais. S'il en était ainsi, ce moyen serait précieux.

Lorsque cette réaction se produit, elle démontre que le sel bismuthique n'est pas pur et qu'on a, sans doute, fait intervenir à tort, et contrairement aux prescriptions du Codex, l'ammoniaque dans sa préparation et aussi que le précipité obtenu a été insuffisamment lavé, puisqu'il a retenu une certaine proportion du nitrate d'ammoniaque formé.

La présence indue de ce sel ammoniacal dans le sous-nitrate de bismuth peut avoir des inconvénients au point de vue thérapeutique, par suite de son action sur les muqueuses de l'estomac et de l'intestin.

Je ferai remarquer, en passant, que l'association de la magnésie calcinée et du magistère de bismuth est contraire aux règles de l'art de formuler. Il y a, en effet, incompatibilité entre deux produits à réaction opposée, alcaline et acide.

Donc, magnésie ou bismuth, lorsqu'il s'agit de formuler ; mais pas l'un et l'autre.

Caractères du beurre de chamelle,

PAR M. JEAN VAMVAKAS, de la Canée.

A la suite d'une note analytique publiée par M. Barthe dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 juin 1905, page 245, au sujet du *lait de chamelle*, je prends la liberté de vous envoyer les résultats d'une analyse que j'ai faite, au laboratoire de la Canée, sur un échantillon authentique de *beurre de chamelle* provenant de la ville de Benghorie, de la grande Syrtis (province de la Tripolitaine).

Voici le résultat de l'analyse de ce beurre :

Caractères organoleptiques.

Consistance	Solide
Couleur	Légèrement gris blanc
Odeur	Particulière

Caractères physiques.

Point de fusion du beurre prélevé	38°
Point de fusion des acides gras	47°
Température critique de dissolution dans l'alcool	Pas de dissolution

Caractères chimiques.

Dosage des acides gras volatils.	8.6	p. 100
Dosage des acides gras fixes.	88.29	—
Indice de saponification.	208	
Indice d'iode	55.10	
Indice oléo-réfractométrique	20	

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche du phosphore blanc libre dans le sulfure de phosphore. — M. LÉO VIGNON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 mai 1905). — Le sulfure de phosphore industriel est employé depuis quelques années, en France, à la place du phosphore blanc, pour la fabrication des allumettes ordinaires, qui peuvent s'allumer par frottement sur un objet quelconque, et, depuis l'adoption de ce produit, la nécrose phosphorée semble avoir disparu des manufactures de l'Etat. Pour que ce résultat soit obtenu, il est important que le sulfure de phosphore ne contienne pas de phosphore blanc ; de là l'utilité de rechercher ce dernier corps dans le sulfure de phosphore.

Le sulfure de phosphore industriel correspond à la formule Ph^4S^3 ; il est jaune pâle, cristallisé, fond à 166-167° ; on l'obtient en faisant réagir directement le soufre sur le phosphore rouge.

La composition du sulfure de phosphore, d'après M. Léo Vignon, est la suivante :

Sulfure de phosphore pur	92,35	pour 100
Soufre en excès	1,43	—
Phosphore rouge en excès	1,06	—
Acide phosphorique	2,81	—
Acide sulfurique	1,02	—
Eau, sable, non dosé	4,63	—

M. Vignon a fait des essais sur le sulfure de phosphore industriel et sur le sulfure pur.

Le sulfure industriel, agité et frotté dans un mortier au contact de l'air, ne donne pas de phosphorescence dans la chambre noire, et l'on ne constate pas l'odeur du phosphore. Chauffé vers 30 à 40°, il émet des vapeurs qui noircissent le papier au nitrate d'argent et celui à l'acétate de plomb. Il fond à 165-167°.

Si l'on soumet à l'essai de Mitscherlich le sulfure pur et le sulfure industriel, on constate qu'il se forme des lueurs, bien que les sulfures examinés soient exempts de phosphore blanc.

L'étude de la distillation du sulfure montre qu'une partie de ce corps est entraînée pendant la distillation ; une partie de ce sulfure entraîné se décompose, en donnant des lueurs qui pourraient être attribuées au phosphore blanc libre.

La méthode de Mitscherlich ne permet donc pas de reconnaître la présence du phosphore blanc libre dans le sulfure de phosphore.

La méthode des dissolvants ne donne pas de meilleurs résultats.

On peut encore rechercher le phosphore blanc au moyen de l'hydrogène ; si l'on place les sulfures dans l'appareil à hydrogène, suivant les prescriptions de Blondlot, on obtient une réaction positive, ce qui ne devrait pas avoir lieu avec le sulfure pur. Cela s'explique par la décomposition du sulfure ; on en a la preuve si l'on pèse le sulfure non décomposé ; on observe une perte de poids de 7 p. 100, et le point de fusion est descendu à 148-152°.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène pur sur le sulfure de phosphore, celui-ci ne subit aucune décomposition et il devient alors facile de reconnaître la présence du phosphore blanc libre ; on s'en rend facilement compte en ajoutant au sulfure de phosphore 2 p. 100 de phosphore blanc ; on obtient alors une réaction positive. On peut encore diminuer la quantité de phosphore blanc et constater néanmoins la phosphorescence dans la chambre noire.

Recherche toxicologique de la morphine. — MM. E. GÉRARD, DELÉARDE et RICQUET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juillet 1905). — La recherche toxicologique de la morphine étant quelquefois stérile, on a pensé que ces résultats négatifs tenaient à ce qu'on était mal fixé sur le sort que subit la morphine dans l'économie et à ce que les procédés analytiques employés ne permettaient pas de retrouver les produits de transformation de cet alcaloïde.

Marmé a fait faire un grand pas à l'étude de la transformation de la morphine dans l'économie, et, d'après lui, cet alcaloïde passerait à l'état d'oxymorphine.

Lamal admet aussi cette oxydation de la morphine, et il insiste sur la nécessité de rechercher, dans le sang, dans l'urine et dans les organes, l'oxymorphine en même temps que la morphine.

D'après MM. Gérard, Deléarde et Ricquet, on ne peut mettre en doute la formation de l'oxymorphine, mais ils admettent, avec Stolnikow, que la morphine peut aussi se transformer dans l'économie en un dérivé sulfoné, l'acide morphine-sulfonique ; il se pourrait aussi que ce dérivé sulfoné fût un éther sulfurique formé aux dépens de l'oxyhydrile phénolique de la morphine et s'éliminant à l'état de sel potassique analogue au phénysulfate qui apparaît dans l'urine après absorption de phénol.

MM. Gérard, Deléarde et Ricquet proposent donc de suivre la technique suivante pour la recherche de la morphine ; on pulpe les organes ; la pulpe est additionnée d'une quantité d'eau égale au poids de l'organe ; on acidifie par une quantité d'HCl égale au dixième du poids total du mélange (cet acide a pour but de décomposer le dérivé sulfoné ou l'éther dans lequel la morphine peut être engagée) ; on fait digérer pendant deux heures au bain-marie ; au bout de ce temps, on sursature par l'ammonia-

que ; on agite le mélange à deux ou trois reprises avec de l'alcool amylique saturé d'ammoniaque, qui dissout la morphine et l'oxymorphine ; on met de côté les liqueurs amyliques ; on évapore au bain-marie le mélange aqueux ; on broie le résidu avec du sable, et l'on traite le mélange par l'alcool amylique ammoniacal ; les liqueurs amyliques ainsi obtenues sont réunies aux précédentes ; on les additionne d'eau acidulée par HCl ; la liqueur chlorhydrique, alcalinisée par l'ammoniaque, est agitée à son tour avec de l'alcool amylique ammoniacal ; on distille la solution amylique, et, avec le résidu de la distillation, on effectue la recherche de la morphine et de l'oxymorphine au moyen du réactif de Marquis (30 cc. de SO^4H^2 concentré et 20 gouttes de formol) ; pour cela, on étale un peu du résidu sur les parois d'une capsule de porcelaine, et l'on verse quelques gouttes de réactif, qu'on promène sur la surface de la capsule ; la morphine donne une coloration rouge-violacé, tandis que l'oxymorphine donne une coloration verte ; avec un mélange de morphine et d'oxymorphine, on obtient des traînées violettes et vertes.

On peut, lorsque le résidu est en proportion suffisante, séparer la morphine de l'oxymorphine en les transformant en sulfates, le sulfate d'oxymorphine étant à peu près insoluble dans l'eau froide.

Par ce procédé, MM. Gérard, Deléarde et Ricquet ont pu déceler la présence de la morphine et de l'oxymorphine dans les organes d'un lapin auquel on avait injecté 1 centigr. de chlorhydrate de morphine et qui avait été sacrifié six heures après avoir reçu cette injection. Il avait été impossible de retrouver les alcaloïdes dans les organes de ce lapin en recourant au procédé classique de Stas-Otto, ou bien en se servant du procédé ci-dessus indiqué, sauf le traitement préalable par l'acide chlorhydrique destiné à hydrolyser la combinaison sulfonique.

A ce propos, MM. Gérard, Deléarde et Ricquet font observer que, si M. Lamal, au cours de ses recherches, a retrouvé à peu près constamment de l'oxymorphine, et non de la morphine, cela tient à ce qu'il acidulait insuffisamment la pulpe des organes et que la combinaison sulfonique dans laquelle était engagée la morphine n'était pas décomposée.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Distinction de la pyrite et de la marcassite. — M. STOKE (*Bull. U. S. Geol. Survey*, n° 186). — La méthode est basée sur la détermination de la quantité de soufre transformée en SO^4H^2 lorsqu'un excès du minerai est bouilli avec une solution titrée d'alun de fer et d'ammoniaque contenant 1 gr. de

fer trivalent et 4 gr. de SO^4H^2 par litre, à l'abri de l'air et jusqu'à ce que l'alun soit complètement réduit.

L'auteur conclut que beaucoup de spécimens pris pour de la marcassite sont en réalité de la pyrite et que les expériences de A. P. Brown (*Proc. Am. Phil. Soc.*, 33, 1894) ne permettent pas de croire que, dans la marcassite, le fer est entièrement à l'état ferreux, tandis que, dans la pyrite, les quatre cinquièmes sont à l'état ferrique.

P. T.

Dosage du soufre dans les minerais de fer. —

M. J. HOWARD GRAHAM (*Journal Franklin Institute*, 1905, p. 441). — Le travail de l'auteur a pour but de rechercher l'influence du perchlorure de fer, du chlorure d'ammonium et de HCl sur la précipitation du sulfate de baryte dans les solutions de minerais de fer.

Fresenius, dans un même ordre de recherches (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 170) avait obtenu les résultats suivants :

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 100.000 p. d'eau.

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 400.000 p. d'eau en présence du chlorure de baryum ou de SO^4H^2 .

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 10.000 p. d'une solution de chlorure d'ammonium à 8 p. 100.

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 22.000 p. d'une solution de chlorure d'ammonium à 2,3 p. 100.

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 22.000 p. d'une solution de chlorure de sodium à 2,3 p. 100.

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 7.300 p. d'une solution d' AzO^3H à 8 p. 100.

1 partie de sulfate de baryte est soluble dans 7.300 p. d'une solution d'HCl à 8 p. 100.

D'après cela, la présence d'un excès de chlorure de baryum ou de SO^4H^2 diminue énormément la solubilité du sulfate de baryte.

L'auteur conclut que, en présence d'HCl, le sulfate de baryte n'est soluble que très faiblement dans le perchlorure de fer et que ce dernier sel paraît agir sur le sulfate de baryte comme le font, soit SO^4H^2 , soit le chlorure de baryum en excès, c'est-à-dire en diminuant sa solubilité dans HCl.

Il a constaté qu'en précipitant le fer par AzH^3 , il y avait des quantités notables de soufre retenues par le précipité d'hydrate ferrique, et qu'en présence d'une trop grande quantité d'HCl, on obtenait des résultats trop faibles.

Il conseille donc de précipiter SO^4H^2 en présence des chlorures de fer et d'aluminium, en n'employant pas plus de 10 cc. d'HCl pour 1 gr. de minerai, le rôle de HCl étant principalement de maintenir le fer en solution.

L'attaque se fait donc sur 1 gr. de minerai, par HCl, une petite quantité d' AzO^3H et quelques cristaux de chlorate de potasse; on

évapore à siccité, et l'on reprend deux fois par HCl en amenant à siccité; on ajoute finalement 10 cc. d'HCl, et, après dissolution, on dilue, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

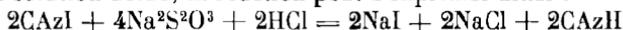
P. T.

Dosage de l'iodeure de cyanogène en présence de l'iode libre. — MM. J. MILBAUER et R. HAC (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 286). — L'iode contient souvent, comme impureté, du cyanure d'iode, qui est toxique. La Pharmacopée germanique indique, pour le rechercher, le procédé suivant :

5 gr. d'iode sont triturés avec 20 cc. d'eau; on décante la solution aqueuse, qui contient CAzI et un peu d'iode; on se débarrasse de l'iode par SO²; on alcalinise la solution, et l'on chauffe avec une solution ferroso-ferrique; après acidification par HCl, il se forme un précipité de bleu de Prusse, si l'iode renfermait CAzI.

Meincke a étudié l'action de l'hyposulfite de soude sur CAzI en solution acide et en solution neutre.

En solution acide, la réaction peut s'exprimer ainsi :



En solution alcaline, il se forme, par une réaction secondaire, SO⁴H², dans la proportion d'une molécule d'acide pour 3 molécules de CAzI.

Sur cette action de l'hyposulfite de soude, Meincke base deux procédés de dosage de CAzI.

a) Par gravimétrie, en dosant SO⁴H² formé en solution alcaline. Il est nécessaire de connaître la quantité de SO⁴H² contenu dans l'hyposulfite de soude employé.

b) Par titrimétrie, en titrant, d'abord, en solution acide et ensuite en solution alcaline. En solution acide, 3CAzI nécessitent 6Na²S²O³, tandis qu'en solution alcaline il ne faut que 6Na²S²O³ pour 5 CAzI. De la différence entre le nombre de cc. d'hyposulfite employés, on déduit la quantité de CAzI contenu dans l'iode.

Les auteurs proposent de doser CAzI en dosant l'azote d'après le procédé Kjeldahl. Il résulte de leurs expériences que la transformation de CAzI en sulfate ammoniacque se fait lentement à froid, en présence de SO⁴H² concentré; la transformation est totale et rapide à l'ébullition. Ils recommandent de chauffer d'abord avec SO⁴H² dilué de la moitié d'eau et de concentrer graduellement; on achève la transformation avec SO⁴H² concentré; l'iode distille avec les vapeurs d'eau.

La chimie des dépôts électrolytiques. — MM. WILDER, D. BANCROFT (*Journal Franklin Institute*, 1905, p. 439). — L'auteur, dans cet article, cherche à établir les conditions chimiques qui permettent d'obtenir un bon dépôt électrolyti-

que. Un mauvais dépôt est dû, en général, à la formation d'un sel du métal considéré, soit un oxyde, soit un hydrate, soit un cyanure.

De plus, ce qu'on nomme la densité critique de l'électrolyte varie énormément avec la dimension, la forme, la distance des électrodes et aussi avec la forme et la dimension des récipients. Le facteur le plus important est le degré d'agitation de l'électrolyte. Si une solution donne un bon dépôt avec une densité quelconque de courant, il paraît probable qu'on peut obtenir le même résultat avec une densité de courant supérieure et une agitation suffisamment rapide pour empêcher l'appauvrissement de l'électrolyte à la surface de la cathode. Lorsqu'un dépôt devient pulvérulent ou noirâtre, avec un courant trop fort, il y a toujours formation d'une solution diluée à la cathode. Dans la plupart des cas, cela conduit à la précipitation d'un oxyde ou d'un sel basique.

Donc, si un mauvais dépôt est dû à la précipitation d'un sel, l'addition, au bain, d'une substance qui dissoudra ce sel rapidement, dans les conditions de l'expérience, et l'empêchera de se former, améliorera la qualité du dépôt.

L'auteur donne la liste suivante, qui comprend les divers produits préconisés dans ce but.

- Zinc.** — Acide sulfurique. — Potasse. — Chlorure d'ammonium. — Sulfate d'ammoniaque. — Sulfate d'alumine. — Cyanure de potassium. — Oxalate acide de potasse.
- Nickel.** — Acide sulfurique. — Ammoniaque. — Sels ammoniacaux. — Cyanure de potassium. — Bicarbonate de soude. — Bisulfite de soude.
- Plomb.** — Acide acétique. — Potasse. — Acide hydrofluosilicique. — Nitrate de soude.
- Etain.** — Acide sulfurique. — Potasse. — Pyrophosphate de soude. — Carbonate de potasse. — Tartrate acide de potassium. — Cyanure de potassium.
- Cuivre.** — Acide sulfurique. — Ammoniaque. — Tartrates alcalins. — Oxalate d'ammonium. — Cyanure de potassium. — Bisulfite de soude.
- Argent.** — Acide nitrique. — Ammoniaque. — Cyanure de potassium. — Iodure de potassium.

Toutes les substances indiquées pour le zinc dissolvent l'hydrate de zinc. Les quatre premières du nickel dissolvent l'hydrate de nickel : le bicarbonate de soude sert probablement à maintenir l'acidité constante, pendant que le bisulfite de soude paraît seulement dans les solutions contenant AzH^3 libre.

Toutes les substances préconisées pour le plomb dissolvent son hydrate. Les oxydes stanneux et stanniques sont solubles dans SO^4H^2 et dans la potasse et dans le pyrophosphate de sodium. Le carbonate de potasse neutralise l'excès d'acide libre,

dans les solutions de chlorure stanneux. Le cyanure et le tartrate paraissent utiles peut-être à l'anode. Pour le cuivre, toutes les substances indiquées dissolvent l'hydrate de cuivre, excepté le bisulfite, et celui-ci est ajouté aux solutions de cyanure pour empêcher toute perte de cyanogène pendant la transformation du sel cuivrique en sel cuivreux. Les quatre corps indiqués pour l'argent dissolvent l'oxyde fraîchement précipité; de plus AzH^3 dissout le chlorure d'argent; l'iodure et le cyanure du même métal sont solubles respectivement dans l'iodure et le cyanure de potassium.

Pour obtenir un bon dépôt, il faut aussi se rappeler que le rapport de dissolution est plus important que la solubilité actuelle. Ainsi, à 20° , on n'obtient pas un bon dépôt dans une solution de zincate alcalin, tandis qu'à 40° il est très aisé de l'avoir, parce que la soude caustique réagit beaucoup plus énergiquement sur l'oxyde ou l'hydrate de zinc à cette température. Il ne s'ensuit pas cependant qu'une température supérieure est toujours nécessaire.

L'auteur étudie ensuite l'influence de plusieurs facteurs affectant les dimensions des cristaux métalliques des divers dépôts; particulièrement la différence de potentiel, la concentration de la solution, les conditions d'acidité ou de basicité du bain, la présence de certaines substances colloïdes et la rotation de la cathode.

P. T.

Purification de l'acide sulfurique arsenical. — M. O. GASPARINI (*Rassegna mineraria*, 1903, p. 172). — En soumettant SO_4H^2 d'une concentration de 40 à 70 p. 100 à un courant continu de 50-100 ampères à l'anode et de 0,5 à 2 ampères à la cathode, tout l'arsenic se dépose à la cathode, laquelle est constituée par une large lame de platine ou de tout autre métal non attaquant par SO_4H^2 ; l'anode est un fil de platine. Une température de 40 à 60° et une légère agitation favorisent le dépôt d'arsenic. Il faut de temps en temps débarrasser la cathode du dépôt d'arsenic, afin d'éviter que des parcelles qui pourraient se détacher se dissolvent dans le liquide.

A. D.

Recherche de petites quantités de mercure dans l'urine. — M. ZENGHELIS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1904, p. 544). — Le procédé que recommande l'auteur permet de mettre en évidence la présence de 2 centièmes de milligr. de mercure dans 200 à 300 cc. d'urine: il consiste à aciduler l'urine avec quelques gouttes d' HCl ; on y plonge une spirale faite d'un fil de platine et d'un fil de cuivre de petit diamètre et d'une longueur de 20 centim.; après un contact de 24 heures, on lave successivement avec une eau alcaline, avec de l'eau,

avec de l'alcool et avec de l'éther exempt d'alcool et d'eau, la spirale sur laquelle s'est déposé le mercure ; on essuie la spirale avec soin à l'aide de papier de soie, et on la sèche sur un dessiccateur à SO^2H^2 ; on l'introduit dans un tube à essai bien sec de 1 centim. de diamètre et de 7 à 8 centim. de longueur ; on la presse au fond du tube, de sorte qu'elle occupe peu de place en hauteur ; d'autre part, on dissout 1 gr. d'iode dans 4 cc. d'éther absolu, et, à l'aide d'une fine plume d'oie imprégnée de cette solution, on trace un anneau à l'intérieur du tube, à 1 centim.5 ou 2 centim. au-dessus de la spirale ; à cet endroit, on colle extérieurement un anneau de papier à filtrer mouillé, qui sert à refroidir le tube ; on bouche le tube avec de l'ouate ; on maintient le tube horizontalement et on le chauffe à l'endroit où se trouve la spirale ; il se forme un anneau de protoiodure de mercure jaune ou de biiodure rouge facile à distinguer en regardant le tube au-dessus d'un fond noir.

Recherche de la crème de tartre dans l'émétique.

— M. SCHWARTZ (*Giornale di farmacia*, 1905, p. 16). — Une solution d'émétique est sans action sur l'hyposulfite de soude, tandis que la crème de tartre met du soufre en liberté.

Une solution saturée d'émétique doit donner, avec son volume d'hyposulfite décimormal, un liquide restant limpide pendant cinq minutes au moins. A. D.

Oxyde de zinc, réactif chimique. — M. BACOVESCO (*Bulletin de pharmacie et de chimie de Roumanie*, 1905, p. 11). — L'auteur s'est servi de l'oxyde de zinc obtenu par voie humide et délayé avec 5 parties d'eau environ. Les essais ont consisté à mélanger un excès de ce réactif avec des solutions aqueuses de divers sels.

Avec le *bichlorure de mercure*, à froid, il a obtenu un précipité rose, rougissant au bout de quelque temps. La réaction ne se produit pas à chaud.

Avec le *nitrate mercurique*, précipité rougeâtre ; avec le *nitrate mercurieux*, précipité jaune clair, noircissant par l'ébullition.

Avec le *nitrate acide de bismuth*, précipitation complète du bismuth.

Avec les *chlorures de cuivre*, précipitation complète en vert, même à froid.

Avec les *sels solubles de plomb*, de *cadmium*, d'*argent* et de *manganèse*, aucun précipité à froid ou à chaud.

Avec les *sels de chrome*, précipité vert d'hydrate de chrome à froid, plus rapidement à chaud ; il en est de même pour les chromates et bichromates en présence de SO^2 .

Avec les *sels ferreux*, précipité blanc à froid, verdissant peu à peu et devenant jaune-rougeâtre par ébullition.

Avec les *sels ferriques*, précipité rouge-sang à froid, jaunissant peu à peu.

Le même fait se produit avec les *sels d'aluminium*.

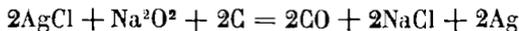
De ces diverses recherches, il résulte que l'oxyde de zinc permet de séparer le cuivre du cadmium, le premier étant précipité et le deuxième ne l'étant pas. Il en est de même pour le fer, qu'on peut séparer du manganèse.

Pouvoir calorifique et température de la flamme des gaz. — (*Engin. and mining Journal*, 1905, p. 527). — Les déterminations suivantes de Mahler et de Thomsen sont exprimées en calories par kilogramme et en degrés centigrades.

	Pouvoir calorifique	Température de la flamme
Alcool méthylique	5.307	1.700
Alcool éthylique	7.054	1.700
Alcool amylique	9.018	1.850
Pétrole brut	10.400	2.000
Pétrole raffiné	10.280	1.660
Hydrogène	34.180	1.960
Oxyde de carbone	2.442	2.100
Méthane	13.345	1.850
Acétylène	11.945	2.350
Gaz d'éclairage	»	1.950
Gaz d'eau (industriel)	»	2.000

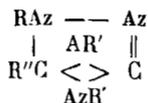
P. T.

Réduction des résidus d'argent. — M. THALLWITZ (*Chemische Zeit.*, 1904, *Repertorium*, p. 45). — Pour extraire l'argent des résidus de laboratoires et l'obtenir sous forme de lingots, l'auteur emploie un procédé basé sur ce qu'un mélange de chlorure d'argent en poudre, de charbon et de peroxyde de sodium s'échauffe spontanément, en réagissant d'une façon violente, suivant l'équation :

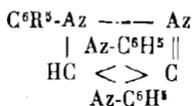


En pratique, on mélange le bioxyde de sodium avec du charbon de bois en poudre, et l'on introduit le mélange dans un creuset en terre réfractaire ; on y dépose ensuite une couche de chlorure d'argent sec ; puis, à l'aide d'un long fil de fer, on mélange rapidement le tout, en ayant soin de se tenir à distance ; le mélange s'échauffe et s'enflamme spontanément ; l'argent se sépare sous forme d'un culot métallique.

Dosage gravimétrique de l'acide nitrique par le nitron. — M. BUSCH (*Deutsche chemische Gesellschaft*, 1903, p. 861). — Généralement, tous les nitrates sont considérés comme solubles. L'auteur a trouvé tout un groupe de bases dont les nitrates se distinguent par leur peu de solubilité : ce sont les endiminodihydrotriazols, de la formule générale



Parmi ceux-ci, le diphenyl-endanilo-dihydrotriazol est particulièrement insoluble



Le produit porte le nom commercial de *nitron* et est vendu par la maison Merck, de Darmstadt. Il peut servir utilement pour la recherche et le dosage de AzO^3H .

Recherche de AzO^3H . — On se sert d'une solution de nitron à 10 p. 100 dans l'acide acétique à 5 p. 100 ; à 5 ou 6 cc. de la solution à essayer, on ajoute une goutte de SO^3H^2 dilué et 5 à 6 gouttes de la solution de nitron ; en présence de AzO^3H , il se forme un précipité blanc volumineux ; s'il n'y a que peu d' AzO^3H le nitrate de nitron se dépose après quelque temps sous forme de fines aiguilles brillantes ; on décèle de la sorte 1/60 000 d' AzO^3H . Si l'on refroidit à 0°, il se forme encore des cristaux lorsqu'il n'y a que 1/80 000 d' AzO^3H . L'addition d'un peu de SO^3H^2 facilite le dépôt.

Dosage. — En opérant la précipitation à chaud, le nitrate de nitron se dépose en aiguilles cristallines ; la filtration et le lavage sont des plus faciles.

On prend une quantité de substance correspondant à 0 gr. 40 d' AzO^3H , qu'on dissout dans 80 à 100 cc. d'eau, et l'on ajoute 10 gouttes de SO^3H^2 dilué ; le liquide est chauffé à l'ébullition et additionné de 10 à 12 cc. de la solution de nitron ; on laisse refroidir pendant une heure dans de l'eau glacée ; on filtre ; on lave à l'eau distillée ; on dessèche à 110°, et l'on pèse.

Le calcul se fait d'après la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^2, \text{AzO}^3\text{H}$; la quantité de $\text{AzO}^3\text{H} = \text{P} \times \frac{63}{375}$.

Le poids moléculaire du produit final étant très élevé, les erreurs de pesée se réduisent à 1/6 pour le calcul de AzO^3H .

Influence des acides. — La réaction n'est pas praticable en présence des acides du groupe halogène, à moins d'éliminer d'abord

ceux-ci ; tous ces acides donnent, en effet, des sels de nitron peu solubles.

L'oxalate de nitron est peu soluble, mais il ne précipite pas en solution fortement acidulée par SO^+H^3 .

L'acide chromique, qui donne également un sel insoluble, se réduit très facilement par le sulfate d'hydrazine. Pour éliminer l'acide azoteux, on se sert aussi de sulfate d'hydrazine comme réducteur.

Dosage de l'ozone — MM. MOLINARI ET SONCINI. (*Annuario della Societa chimica di Milano*, 1905, p. 86). — On peut doser l'ozone contenu dans un volume d'air déterminé en faisant passer cet air dans un tube à boule contenant de l'acide oléique du commerce (oléine). L'augmentation de poids indique la quantité d'ozone.

A. D.

Dosage du calcium en présence de l'acide phosphorique. — M. JARVINEN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1904, p. 559). — Pour doser le calcium dans un phosphate, on opère ordinairement en solution acétique, et l'on précipite le métal sous la forme d'oxalate calcique, par addition d'oxalate ammonique. Dans ces conditions, une notable quantité d'acide phosphorique est entraînée et fausse le résultat.

Il vaut mieux opérer en solution chlorhydrique, débarrassée autant que possible de sels ammoniacaux, et provoquer la précipitation du calcium, à l'ébullition, par addition d'un mélange d'oxalate ammonique et d'acide oxalique ; on laisse déposer la plus grande partie de l'oxalate calcique, et l'on ajoute ensuite très lentement de l'ammoniaque à 1 p. 100, jusqu'à réaction alcaline.

Toute la chaux est précipitée ; des traces d'acide phosphorique seulement sont entraînées.

Moyen rapide de reconnaître un verre neutre. — M. BARONI (*Apotheker Zeit.*, 1905, p. 101). — Il est indispensable de se servir d'un verre non alcalin pour fabriquer les ampoules devant contenir certains liquides destinés aux injections hypodermiques, tels que les solutions d'alcaloïdes. On peut se rendre compte rapidement de la neutralité d'un verre par le procédé suivant : on prend une solution de chlorhydrate de morphine à 1 ou 2 p. 100, une solution de nitrate de strychnine à 0,50 p. 100 et une solution de sublimé à 1 p. 100 ; on introduit chacune de ces solutions séparément dans les récipients construits avec le verre à examiner, et on les place pendant une demi-heure dans un autoclave chauffé à 112° ; si le verre est neutre, les trois solutions ne subissent aucune altération ; s'il

est alcalin, la solution de morphine a bruni, et il s'est déposé des cristaux de morphine sur les parois du récipient ; la solution de strychnine s'est également décomposée, et des cristaux de strychnine se sont déposés ; enfin, il s'est formé un précipité d'oxyde jaune ou rouge de mercure dans le récipient contenant la solution de sublimé.

Recherche du zinc métallique ou du sulfure de zinc dans l'oxyde de zinc (*Engin and mining Journal*, 1905, p. 367). — On peut déceler facilement la présence du zinc métallique ou du sulfure de zinc dans l'oxyde de zinc en frottant un peu de ce dernier dans un mortier d'agate avec une petite quantité d'alun de fer, mélangé de quelques gouttes de SO_4H^2 dilué, auquel on a ajouté une goutte de permanganate de potassium.

La décoloration de ce dernier indique la présence du zinc métallique, du sulfure ou de ces deux impuretés.

P. T.

Dosage du soufre organique à l'aide du peroxyde de sodium. — MM. A. NEUMANN et MEINERTZ (*Zeits. f. physiologische Chemie*, 1904, p. 37). — Le procédé que recommandent les auteurs, pour doser le soufre dans les substances organiques à l'aide du peroxyde de sodium, consiste à mélanger, dans un creuset de nickel d'une capacité de 100 cc., 1 gr. de la substance organique avec 5 gr. de carbonate sodico-potassique et 2 gr. 50 de peroxyde de sodium ; on chauffe pendant une heure au bec Bunsen et à petite flamme ; après refroidissement, on ajoute de nouveau 2 gr. 50 de peroxyde de sodium, et l'on chauffe pendant un quart d'heure.

Cette méthode est exacte, car, dans trois essais, elle a donné, pour le soufre contenu dans la caséine, les chiffres suivants : 0,7389, 0,7414, 0,7374.

Dosage de l'acide libre dans les superphosphates. — M. OSTERSELZER (*Chemical News*, 1905, p. 215). — On se sert, pour le dosage de l'acide libre dans les superphosphates, de l'acide alizarine-sulfonique, qui est un indicateur convenable. On prend 10 gr. de superphosphate, qu'on dissout dans 400 cc. d'eau ; on ajoute 4 cc. d'une solution contenant 2 gr. 50 du sel de soude de l'acide alizarine-sulfonique. et l'on complète 500 cc. ; on prélève 50 cc. de ce mélange, correspondant à 1 gr. de superphosphate, et l'on titre avec la soude demi-normale jusqu'à virage du jaune au brun.

On dose l'acidité totale en prenant le méthylorange comme indicateur.

Action des sulfures sur les nitroprussiates; causes de la coloration. — M. FAGES VIRGILI (*Annales de la Sociedad Española de física y química* de mars 1903). — 1° L'action d'un sulfure soluble sur le nitroprussiate de soude et, en général, sur un nitrate quelconque, soluble ou non, produit un corps bleu;

2° Ce corps bleu est une combinaison moléculaire; c'est un produit d'addition du sulfure soluble et du nitroprussiate soluble ou insoluble;

3° En faisant agir un excès de nitroprussiate soluble sur un sulfure soluble, en présence d'un alcali libre, il se produit une coloration rouge;

4° Cette coloration rouge est le résultat d'un phénomène purement physique, dépendant de la formation simultanée du corps bleu unique que forment les sulfures avec le nitroprussiate et du corps jaune, généralement un nitroprussiate quaternaire, résultant de l'action d'un alcali ou d'une terre alcaline sur le nitroprussiate normal.

G. P.

Action de quelques métaux sur les sels de molybdène en présence de l'acide sulfureux. — M. G. DUMITRESCU (*Bulletin de pharmacie et de chimie de Roumanie*, 1905, p. 69). — Si, dans une solution d'acide sulfureux, on ajoute un morceau de zinc et une goutte de solution de molybdate d'ammoniaque, il se forme une coloration bleue qui disparaît au bout d'un certain temps.

Avec l'étain, on obtient une coloration bleue un peu plus intense, mais elle se produit plus lentement, et elle disparaît comme avec le zinc.

Avec le cuivre et avec le plomb, la coloration bleue qui se forme ne se décolore pas.

Avec le bismuth et le mercure, on obtient une faible coloration bleue au bout d'un certain temps.

M. Dumitrescu a recherché si la coloration se produit sans l'acide sulfureux; il a obtenu, avec le zinc, le magnésium, le fer et le plomb, une coloration verte assez foncée, qui disparaissait rapidement.

Ces réactions sont plus sensibles lorsque les métaux sont pulvérisés.

Détermination des gaz dans les eaux. — M. le Dr BUSQUET (*Revista de farmacia*, 1905, n° 4). — L'auteur a fait trois essais comparatifs en employant notamment la méthode de Bunsen et celle décrite par Winckler dans le *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1904.

Cette dernière méthode, la plus rapide d'ailleurs, a eu les

préférences de M. Busquet. Elle est basée sur ce fait que, si l'on fait traverser une masse aqueuse par un courant gazeux continu et énergique, ce gaz chasse ceux qui sont contenus dans la solution aqueuse.

G. P.

Recherche des azotites dans les eaux potables. —

M. R.-S. WESTON (*Pharmaceutical Journal*, 1905, I, p. 513). —

Réactifs :

a) {	Acide sulfanilique	8 gr.
	Acide acétique dilué	1000 cc.
b) {	α -naphtylamine	8 gr.
	Acide acétique dilué	4000 cc.

Dans un tube de Nessler, verser 100 cc. de l'eau à essayer ; décolorer, si c'est nécessaire, à l'hydrate d'alumine ; faire des tubes témoins avec des solutions diluées d'azotite de sodium dans 100 cc. d'eau distillée ; verser 2 cc. de chaque solution dans chaque tube ; observer les colorations après 10 minutes.

A. D.

Dosage de l'acide citrique par pesée du sel calcique. — M. SPINDLER (*Chemische Zeit.*, 27, 1263). — L'auteur a étudié la méthode de dosage de l'acide citrique par la précipitation du citrate calcique à l'ébullition et pesée du précipité obtenu.

En dosant l'acide citrique dans le suc de citron, il ne trouve que la moitié environ de ce que donne un dosage titrimétrique. Opérant sur l'acide citrique pur, il constate des erreurs notables.

Ces erreurs résultent de ce qu'on a toujours considéré comme insoluble le citrate calcique neutre cristallisé. Or, la précipitation à chaud, même en solution concentrée et en présence de chlorure ammonique, n'est jamais complète.

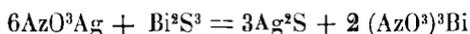
Cette méthode de dosage par pesée n'est donc pas recommandable, puisque la quantité trouvée dépend du volume de la solution.

Recherche de l'acide formique. — M. le D^r E. COMAN-
DUCCI (*Apoth. Zeit.*, 1905, p. 81). — Pour rechercher l'acide formique, on emploie une solution concentrée de bisulfite de soude ; on prend 2 à 3 cc. de la solution à essayer ; on ajoute autant d'eau et environ 15 gouttes de bisulfite de soude ; on agite pendant quelques instants, et il se développe une coloration légèrement jaunâtre, qui devient jaune-orangé à une douce chaleur. Il ne faut pas amener à l'ébullition, ni abandonner trop longtemps à froid, parce que la coloration disparaît complète-

ment. Cette réaction est caractéristique de l'acide formique. Les formiates, l'aldéhyde formique, l'aldéhyde allylique, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, la glycérine, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide malique, l'acide lactique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide citrique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique et l'acide phtalique ne donnent rien avec le bisulfite de soude. Au moyen de cette réaction, on peut déceler de 1 à 0,5 p. 100 d'acide formique.

L. G.

Dosage volumétrique du bismuth dans les bandes à pansements. — M. G. FRERICHS (*Apotheker Zeitung*, t XV, p. 859). — Cette méthode consiste à former du sulfure de bismuth, qui, traité par le nitrate d'argent, donne :



Pour faire cette réaction, on traite les bandes à pansements par AzO^3H , et l'on précipite le bismuth par H^2S ; on filtre; on lave, et l'on met le tout dans un ballon jaugé de 100 cc.; on ajoute un excès d'une solution de nitrate d'argent N/10 et 10 cc. d' AzO^3H ; on amène à 100 cc.; on agite; on filtre, et l'on titre 50 cc. du filtratum suivant la méthode de Volhard. 1 cc. de la solution N/10 correspond à 0gr.00693 de Bi ou à 0gr.00773 de Bi^2O^3 . Cette méthode peut être généralisée pour tous les métaux lourds.

L. G.

Dosage des alcaloïdes de la belladone à l'aide de l'iodure double de bismuth et de potassium. —

M. H. THOMS (*Berichte der deuts. pharm. Gesellschaft*, 1905, p. 85). L'auteur propose l'emploi de l'iodure double de bismuth et de potassium pour doser les alcaloïdes dans l'extrait de belladone. Ce réactif est préparé de la manière suivante : on prend 80 gr. de sous-nitrate de bismuth, qu'on dissout dans 200 gr. d'acide nitrique ($D = 1,18$), et l'on verse le liquide dans une solution aqueuse de 272 gr. d'iodure de potassium; on sépare le nitrate de potasse formé, et l'on évapore jusqu'à réduction au volume d'un litre.

Pour le dosage des alcaloïdes, on prend 2 gr. d'extrait de belladone, qu'on dissout dans 50 cc. d'eau additionnée de 10 cc. de SO^4H^2 au 1/10, et l'on ajoute peu à peu, en agitant, 5 cc. du réactif ci-dessus; on recueille sur un filtre le précipité qui se forme, et on lave avec 5 cc. de SO^4H^2 au 1/10; on introduit dans un flacon le filtre égoutté, qui contient le précipité; on ajoute dans le flacon 0gr.30 de sulfite de soude et 30 cc. de soude à 15 p. 100; on agite; on ajoute 15 gr. de chlorure de sodium et 100 cc. d'éther; on agite de nouveau; on laisse repo-

sér ; on décante 50 cc. de solution éthérée, dans lesquels on dose les alcaloïdes au moyen d'une solution centinormale d'HCl, en présence de l'iodéosine comme indicateur.

On obtient le poids des alcaloïdes totaux, calculé en atropine, en multipliant par 0.289 le nombre de cc. de solution d'HCl employée.

Des essais faits sur des solutions titrées d'atropine ont montré que, par cette méthode, on retire 97 p. 100 des alcaloïdes.

Modification du procédé Kjeldahl pour le dosage de l'azote total dans l'urine. — M. le Dr A. BABES (*Bulletin de pharmacie et de chimie de Roumanie* de mai et juin 1905).

— M. Babes propose le procédé suivant pour le dosage de l'azote total dans l'urine : on prend de 2 à 5 cc. d'urine, qu'on introduit dans un ballon Kjeldahl d'une capacité de 100 cc. avec 2 cc. d'eau oxygénée et 0 gr. 10 ou 0 gr. 15 d'oxalate de soude ; on ajoute de 1 cc. à 1 cc. 5 de SO_4H^2 concentré ; on chauffe au bain de sable ; au bout de quelques minutes, les gaz se dégagent, sans production de mousse ; après un quart d'heure d'ébullition tranquille, le dégagement gazeux est terminé, et la combustion continue ; celle-ci est terminée en 1 heure 1/2 au maximum ; on laisse refroidir un peu, et l'on neutralise à l'aide de 4 à 6 cc. d'une solution de soude à 40 p. 100 (il est important de ne pas attendre le refroidissement complet pour neutraliser) ; le liquide neutralisé est introduit dans un appareil spécial que l'auteur a construit pour le dosage de l'urée par gravimétrie.

Ce procédé peut être employé pour le dosage de l'azote dans d'autres produits azotés, tels que le lait et la viande.

Il présente l'avantage d'être exact et rapide ; de plus, il supprime l'emploi des oxydes métalliques et du permanganate de potasse, ce qui permet de doser l'azote au moyen de l'hypobromite de soude.

Méthode pratique de cryoscopie urinaire. —

M. Pr SUÑER (*Revista de farmacia*, 1905, n° 5). — Komanyi, ainsi que Claude et Balthazard, ne tiennent pas assez compte, dans leurs formules, de l'activité sécrétoire des épithéliums tubulaires et ne considèrent que les tensions osmotiques et la vitesse du courant circulatoire.

L'auteur donne une méthode qui permet d'évaluer le *coefficient d'élaboration rénal*. D'après lui, si, de la quantité totale de molécules dissoutes, on retranche celle des chlorures, on obtient approximativement le nombre de molécules produites par l'élaboration épithéliale. Par suite, la formule devient :

$$r = V(\Delta - \alpha)$$

Dans cette formule, V représente le volume urinaire des vingt-quatre heures, Δ le point cryoscopique total et α celui qui correspond à la quantité de NaCl et qu'on obtient en multipliant sa valeur pour 1000 par le coefficient 5,8. G. P.

Essai du suc gastrique ; dosage de l'acide chlorhydrique actif. — M. WILLCOX (*The Lancet*, 1905, p. 1566).

— M. Willcox donne le nom d'HCl actif à l'ensemble de l'HCl libre et de celui qui est combiné aux matières protéiques et aux bases organiques. Voici comment il procède pour doser cet HCl actif : il prend 20 cc. de liquide stomacal filtré, qu'il additionne de 40 cc. d'eau distillée ; il ajoute 10 cc. d' AzO^3H pur, 5 cc. environ de solution d'alun de fer et 3 cc. d'une solution décimale de nitrate d'argent ; à l'aide d'une burette graduée, il verse goutte à goutte dans le mélange une solution décimale de sulfocyanure d'ammonium, jusqu'à coloration rouge persistante ; la différence entre la quantité de solution de nitrate d'argent employée et la quantité de solution de sulfocyanure ajoutée donne la quantité des chlorures totaux, exprimée en HCl décimale.

D'autre part, M. Willcox prend, dans une capsule de porcelaine, 20 cc. du même liquide stomacal filtré ; il évapore à siccité au bain-marie ; l'extrait sec est chauffé pendant une heure au bain-marie ; ce temps écoulé, le résidu est chauffé au-dessus d'une petite flamme d'un bec Bunsen, avec interposition d'une toile métallique ; M. Willcox chauffe jusqu'à obtention d'un produit charbonneux ; après refroidissement, il ajoute 60 cc. d'eau et de l'acide azotique, et il dose les chlorures comme précédemment. La quantité de chlorure trouvée est encore exprimée en acide chlorhydrique décimale ; la différence entre ce résultat et le précédent représente la proportion d'HCl actif.

M. Willcox a fait des essais sur des solutions de peptone contenant des quantités connues d'HCl, et il a constamment trouvé des résultats exacts.

Il est important de ne pas trop chauffer la capsule de porcelaine, afin d'éviter la volatilisation des chlorures minéraux.

Dosage de l'aldéhyde formique. — M. C. E. MALE (*Pharmaceutical Journal*, 1905, p. 844).

— Neutraliser avec la soude 10 cc. de la solution diluée à 100 cc. : prélever 20 cc. de cette solution et les mélanger avec une solution de 2 gr. de chlorure d'ammonium dans 20 cc. d'eau ; ajouter 25 cc. de soude normale et laisser en contact pendant une heure dans un flacon bien bouché ; titrer l'excès d'alcali avec SO^4H^2 demi-normal (indicateurs : tournesol ou acide rosolique). 1 cc. de soude normale correspond à 0 gr. 043 de formaldéhyde. A. D.

Recherche de la cryogénine par le réactif phosphomolybdique. — MM. SEILER et VERDA (*Journal suisse de pharmacie* du 30 avril 1904). — M. Couraud a proposé de déceler la présence de la cryogénine dans l'urine par le réactif phosphomolybdique, qui produit, avec cette substance, une coloration bleue (1). Cette réaction ne peut être considérée comme caractéristique de la présence de la cryogénine, attendu que des urines normales peuvent donner une coloration bleue avec le réactif phosphomolybdique; il suffit, pour cela, qu'elles contiennent des substances réductrices contenant des groupes aminiques. Si la cryogénine, qui est une benzamido-semicarbazide, donne la réaction bleue observée par M. Couraud, c'est qu'elle se décompose dans l'organisme et qu'elle se transforme en une substance contenant des groupes aminiques agissant comme réducteurs.

Réactions comparées de la stovaïne et de la cocaïne. — M. ZERNIK (*Apotheker Zeit.*, 1905, n° 19).

Réactifs	Cocaïne	Stovaïne
Acide sulfurique au 1/3 à chaud.	Odeur d'éther éthylbenzoïque.	Odeur d'éther éthylbenzoïque; par refroidissement, séparation de cristaux solubles dans l'alcool.
Solution de chlorure mercurique.	Trouble, puis précipité.	Trouble, puis le mélange redevient limpide, et des gouttes huileuses se déposent.
Solution d'iodeure mercurico-potassique.	Trouble jaune-brunâtre, puis dépôt résineux rouge-brun.	Trouble rouge-brun, puis gouttelettes huileuses brunes.
Solution de potasse caustique.	Trouble, puis précipité cristallin.	Trouble, puis gouttelettes huileuses.
Solution alcoolique de potasse à chaud.	Odeur d'éther éthylbenzoïque.	Pas d'odeur.
Solution de permanganate de potasse.	Précipité violet cristallin et maintien de la couleur violette du liquide.	Décoloration et précipitation de bioxyde de manganèse.
Solution d'acide chromique.	Après chaque goutte de réactif, précipité jaune se dissolvant par agitation, réapparaissant par addition d'acide chlorhydrique.	Précipité ne réapparaissant pas par l'acide chlorhydrique.
Calomel ajouté à la stovaïne ou à la cocaïne après humectation par l'alcool étendu.	Coloration noire.	Coloration noire.

Si l'on évapore au bain-marie 5 cc. de stovaïne, additionnée de 1 cc. d'un mélange à parties égales d'acide acétique et d'HCl, on obtient, comme résidu, un liquide incolore, à odeur piquante;

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 225.

en ajoutant alors 1 cc. de solution alcoolique de potasse et évaporant de nouveau, on perçoit une odeur rappelant celle des éthers de fruits.

Dans les mêmes conditions, la cocaïne développe l'odeur de l'éther éthylbenzoïque.

Réactif microchimique des aldéhydes et des acétones. — M. BEHRENS (*Chemische Zeit.*, 27, 1105). — La paranitrophénylhydrazine, qui a été signalée comme réactif des acétones et des aldéhydes, paraît être très précieuse pour la recherche de ces produits, si l'on s'en sert comme réactif microchimique.

On doit opérer de préférence avec une solution aqueuse, qu'on éclaircit à l'aide d'une goutte d'acide acétique, si c'est nécessaire. Mais on ne peut employer l'acétate sodique, parce que celui-ci mettrait la base en liberté.

Les nitrophénylhydrazones, ainsi que les hydrazones de la série aliphatique, cristallisent généralement en aiguilles ou prismes minces.

La formaldéhyde, l'acétaldéhyde et la propaldéhyde fournissent toutes des aiguilles identiques, jaune-citron. La butylaldéhyde donne un précipité pulvérulent, qui, par addition d'alcool, se transforme lentement en aiguilles jaunes.

Les aldéhydes valérianique et œnanthique ne donnent pas de cristaux. Le glyoxal réagit sensiblement comme la butylaldéhyde; le furfurool fournit des aiguilles jaunes, rassemblées en étoile.

La paranitrophénylhydrazine est très utile pour la recherche de l'acroléine, dont elle permet l'identification. L'hydrazone formée se présente sous forme d'étoiles, dont les bras sont ramifiés eux-mêmes et composés d'aiguilles.

Pour la recherche de la glycérine, on commence par concentrer la solution glycérinée en présence du sulfate acide de potasse. A la fin de la concentration, on ajoute un peu d'amianté filamenteuse, et l'on distille l'acroléine avec ce qui reste d'eau. Le distillatum est additionné d'un peu de réactif et examiné au microscope.

L'acétole fournit des cristaux ressemblant à ceux qu'on obtient avec l'acétaldéhyde; il est cependant possible de les distinguer au microscope. Cette réaction peut être employée pour rechercher rapidement les produits acétoles dans l'alcool.

Cl.

Recherche de l'huile de croton dans l'huile de ricin. — M. MAZZUCHELLI (*Archiv. farmac. speriment.*, 1905, p. 223). — Contrairement aux assertions de divers auteurs, l'huile de ricin n'est pas insoluble dans l'éther de pétrole. Cette

solubilité partielle permet la recherche de l'huile de croton. En effet, l'huile de ricin provenant de l'extraction à l'éther de pétrole d'une huile commerciale a un indice de saponification inférieur de cinq unités à celui de l'huile primitive; l'addition d'huile de croton fait remonter cet indice; l'addition d'huile de croton abaisse l'indice réfractométrique.

Ces essais, effectués sur l'huile provenant de l'évaporation de l'éther de pétrole, permettent de déceler jusqu'à 2 p. 100 d'huile de croton dans l'huile de ricin. A. D.

Safran. — M. A. NESTLER (*Pharmaceutical Journal*, 1905, p. 789). — Le safran pur, examiné au microscope dans l'huile d'olive, paraît couvert d'une fine efflorescence cristalline en cristaux irréguliers; ce sont des cristaux de sucre, dont le safran contient environ 14 p. 100. L'addition du sucre au safran donne une efflorescence similaire, mais les cristaux provenant de la falsification sont nettement définis et réguliers. A. D.

Préparation de l'amidon soluble. — (*Pharmaceutische Rundschau*, 1904, p. 469). — Ce procédé, breveté en Amérique consiste à traiter les substances amylicées par un excès de permanganate de potasse, c'est-à-dire la quantité de cet oxydant qui est nécessaire pour détruire certaines impuretés et matières colorantes; on en emploie environ 1,5 p. 100; on opère cette oxydation soit à la température ordinaire, soit à la température à laquelle l'amidon se transforme en empois, soit vers 50°; on laisse agir jusqu'à ce que tout l'amidon soit transformé en sa modification soluble. C. F.

Nouveau procédé de coloration du gonocoque. — M. ROMAN VON LESZCZYNSKI (*Pharmaceutische Centralblatt*). — Ce nouveau procédé consiste à étaler le pus sur la lamelle et à le fixer à la manière ordinaire, en le traitant pendant une minute avec la solution suivante :

Solution aqueuse saturée de thionine	10 cc.
Eau distillée	88
Acide phénique liquide	2

On lave à l'eau, et l'on traite pendant une minute par la solution suivante :

Solution aqueuse saturée d'acide picrique	50 cc.
Solution de potasse à 1/1000.	50

On plonge la lamelle, sans la laver, dans l'alcool absolu pendant cinq secondes; on la lave à l'eau; on la sèche, et l'on monte la préparation.

La protoplasma des leucocytes est coloré en jaune, et leurs noyaux en rouge violacé; les cellules épithéliales sont colorées en jaune clair; les gonocoques apparaissent en noir.

Conservation de l'empois d'amidon employé comme réactif. — M. F.-X. MOERK (*American Journal of pharmacy*, 1904, p. 476). — La conservation de l'empois d'amidon a donné lieu à de nombreuses recherches sans résultats bien nets : une addition de 2 cc. d'essence de cannelle par litre d'empois assure une longue durée à ce réactif.

A. D.

Analyse du polvre long. — M. A. WANGERIN (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 958).

Eau	10.50
Huile volatile	0.90
Pipérine	6.20
Pipéridine	0.19
Matières protéiques	8.81
— grasses.	6.70
Hydrates de carbone solubles.	4.19
Amidon	38.80
Cellulose.	9.90
Cendres	7.15
Extractif non azoté	6.66
	<hr/>
	100.00

A. D.

Essai de la farine de moutarde. — MM. HARTWICH ET VUILLMIN (*Pharmaceutical Journal*, 1905, I, p. 719). — Pour déceler, dans la farine de moutarde, la présence des semences de *Sinapis alba* ou de *Sinapis arvensis*, on fait macérer, dans 30 cc. d'eau, 5 à 10 gr. de poudre ; on filtre au bout de quelques minutes ; le liquide filtré est traité par le réactif de Millon et chauffé légèrement ; le précipité doit être brun-rouge et le liquide surnageant incolore ; en présence de la sinalbine, le liquide surnageant est rouge-sang.

Nouvel élément du lait. — MM. BISCARRO et BELLONI (*Aunuario Soc. chim. Milano*, 1905, p. 18) — Dans les eaux mères de la cristallisation du lactose, on peut isoler des cristaux que les auteurs appellent *acide orotique* (de *opos*, sérum). Le sel de potasse a pour formule $C^5H^3Az^2O^4K$.

A. D.

Recherche de la sclure de bois dans la farine. — M. P. PAGANINI (*Giornale di farmacia*, 1905, p. 5). — Etendre la farine en couche mince et légèrement comprimée ; verser une goutte de solution aqueuse de paraphénylène-diamine à 0,20 p. 100 et quelques gouttes d'acide acétique. Les fragments de ligneux prennent une coloration rouge orangé Cette réaction réussit aussi sur le pain préparé avec une farine contenant 3 p. 100 de sciure.

A. D.

Lait concentré. — MM. WATTS et TEMPANY (*Pharmaceutical Journal*, 1905, p. 821). — La méthode de Stokes et Bodmer, pour doser le sucre de canne, donne des résultats trop faibles, l'inversion du sucre étant retardée par certains éléments du lait. Il vaut mieux diluer le lait jusqu'à ce qu'il renferme de 5 à 10 p. 100 de sucre de canne et intervertir par une ébullition de 15 minutes avec l'acide citrique. Les résultats sont alors exacts. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Nécrologie. — Nous avons la douleur d'annoncer la mort de **M. Edmond Durin**, ancien Président du *Syndicat central des Chimistes et Essayeurs de France* et de l'*Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie*, qui avait contribué à fonder chacune de ces deux associations. Il a succombé le 20 août dernier dans son domicile, 16, boulevard Emile Augier. Ses obsèques ont eu lieu le mercredi 23 août.

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^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.

INGÉNIEUR-CHIMISTE connaissant l'allemand et l'anglais, cherche situation dans laboratoire ou industrie. — Ecrire à M. Marcou, 7, rue Saint-Hyacinthe, Paris.

TRAVAUX DE COPIE à la machine à écrire. Reproductions multiples. Envoi du tarif sur demande, 6, rue Daunot, à Alfortville (Seine), H. ABELOOS.

CHIMISTE 30 ans, non marié, désire trouver emploi dans laboratoire ou usine, connaît très bien la teinturerie. S'adresser à M. Dardichon, 10, rue Gros, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

La question de l'alumine dans les plantes,

Par M. H. PELLET et Ch. FRIBOURG.

Depuis longtemps, on a discuté l'importante question de savoir si les plantes renferment de l'alumine en quantité notable ou bien si cette matière n'entre dans la composition minérale des végétaux qu'à titre presque accidentel et en proportions tellement faibles qu'il n'y ait pas lieu de s'en préoccuper pour la culture.

En effet, dès 1815; Thénard indique que les plantes renferment de l'alumine, ainsi que de la silice, de l'oxyde de fer, du manganèse, etc.

Mais, déjà à cette date, Th. de Saussure, ayant analysé un grand nombre de cendres de bois, de grains d'orge, de paille, etc., dit qu'en ce qui concerne l'alumine, on en trouve moins de 1 centième du poids des cendres.

Depuis cette époque, bien des chimistes ont analysé des plantes de diverses espèces; les uns ont indiqué tantôt des quantités notables d'alumine dans les cendres; d'autres ont, au contraire, constaté que les cendres, sinon de tous les végétaux, du moins de quelques-uns, ne renferment que peu d'alumine, tellement peu qu'il était inutile de la rechercher, encore moins de la doser.

Enfin, quelques chimistes ont trouvé de l'alumine dans certaines plantes, mais en bien faible proportion.

De telle sorte qu'on se demande encore à l'heure actuelle :

- 1° L'alumine existe-t-elle réellement dans les plantes ?
- 2° Si elle existe, dans quelles proportions y existe-t-elle ?
- 3° Y a-t-il des plantes qui renferment plus d'alumine que d'autres ?
- 4° Enfin, y a-t-il lieu de se préoccuper de fournir de l'alumine aux plantes pour faciliter leur développement à divers points de vue ?

5° Quelle est la meilleure méthode permettant de doser l'alumine dans les cendres des végétaux et de la séparer d'avec le fer et l'acide phosphorique, substances qu'on rencontre toujours dans les cendres des plantes ?

Nous n'entreprendrons pas de faire aujourd'hui l'étude détaillée de chacune de ces questions.

L'alumine existe-elle réellement dans les plantes? Evidemment,

OCTOBRE 1905

nous ne voulons parler que des résultats obtenus sur des plantes normales et dont les cendres ont été analysées par des méthodes plus ou moins longues, mais donnant un résultat certain, et dans les cas où l'on a opéré sur des cendres pures, c'est-à-dire non souillées de terre.

A ce propos, nous dirons que, dans beaucoup de cas, on a dosé des quantités élevées d'alumine dans plusieurs plantes, telles que la canne et la betterave, parce que la racine, la tige ou les feuilles n'étaient pas bien débarrassées de terre.

En outre, nous parlons de végétaux ayant poussé normalement; en effet, on a trouvé de l'alumine dans les plantes récoltées sur un sol sablonneux, dépourvu d'éléments fertilisants, à tel point que les cendres, au lieu de contenir 1 à 3 p. 100 de silice, en contenaient 70 à 72 p. 100. Dans ces conditions, le végétal était tout à fait anormal et n'était pas parvenu à un bien grand développement.

Nous parlons également de végétaux sains. Il se peut que des végétaux puissent renfermer de l'alumine uniquement parce qu'ils sont malades pour une raison quelconque.

Dans les végétaux sains et normaux, lorsqu'on a pris les précautions nécessaires pour assurer la pureté des cendres, et qu'on a fait un dosage aussi exact que possible, on n'a pas trouvé en général de bien grandes quantités d'alumine, le plus souvent 0.02 à 0.04 du poids des cendres.

En ce qui concerne la betterave, nous pouvons dire que la dose d'alumine trouvée, p. 100 de cendres, a été de 0.03 à 0.05 p. 100 du poids des cendres, après avoir pris de grands soins pour éviter la poussière et toute impureté dans les matières minérales. Pour la canne également, on n'a eu que des traces d'alumine dans les cendres, malgré la présence d'une proportion très notable de silice, beaucoup plus grande que dans la betterave.

Cependant il y a, paraît-il, quelques plantes qui renferment des quantités notables d'alumine.

Un ouvrage très intéressant a été publié récemment sur l'alumine dans les végétaux par MM. C.-F. Langworthy et P.-T. Austen, de New-York.

En étudiant cet ouvrage, on peut voir que, notamment, les truffes renferment de 3 à 5 d'alumine p. 100 de cendres; que plusieurs lycopodes peuvent également contenir jusqu'à 39 d'alumine p. 100 de cendres.

Ces résultats demandent à être vérifiés, attendu que toutes les sortes de lycopodes ne paraissent pas renfermer autant d'alumine, et même certaines espèces qui, d'après quelques auteurs,

contiennent de l'alumine, n'en renferment pas d'après d'autres expérimentateurs.

Pour le moment, nous n'avons eu en vue que l'étude de l'alumine dans les deux plantes sucrières principales, la canne et la betterave. Or, à ce point de vue, nous pouvons dire que, dans les plantes saines, bien débarrassées de terre, de sable et de poussière, et en prenant toutes les précautions voulues pour un dosage exact, les cendres de cannes et les cendres de betteraves ne paraissent contenir que de très petites quantités d'alumine.

Cela nous amène à dire que, dans ces conditions, et en voyant combien certains végétaux absorbent facilement de la silice, alors qu'elles laissent l'alumine (telle la canne), il nous paraît absolument inutile de se préoccuper de fournir de l'alumine aux plantes.

Quant à la méthode à employer pour doser l'alumine et pour la séparer d'avec le fer et l'acide phosphorique, nous avons eu la patience de faire des recherches à cet égard depuis plusieurs années, de nous renseigner auprès de plusieurs collègues de divers pays, et nous avons appris que, dans bien des cas, on n'a pas dosé l'alumine sous forme pure, mais sous forme de phosphate associée au fer, qu'on a indiqué souvent alumine et fer sans les séparer, qu'on n'a pas eu toujours des cendres pures, et enfin qu'on a utilisé des méthodes parfois très longues et difficiles, et sans qu'on ait pu avoir la certitude d'obtenir de l'alumine pure ou sous forme d'un composé pur bien défini.

Nous avons donc dû étudier différentes méthodes et, parmi celles que nous avons retenues, nous devons citer la méthode Lasne, la méthode Carnot et la méthode Sainte-Claire-Deville, étudiée et modifiée par M. L. L'Hôte. Disons de suite que, jusqu'ici la méthode Carnot, également modifiée, nous a paru la plus simple et la plus rapide pour obtenir un produit bien défini, le phosphate d'alumine pur.

La méthode Lasne est également bonne, mais plus longue ; la méthode que M. L'Hôte a employée pour doser l'alumine dans le raisin et dans les vins, et qui a l'avantage de fournir l'alumine à l'état pur, séparé à la fois de l'acide phosphorique et du fer, est plus minutieuse, mais certainement elle doit compléter la méthode Carnot dans des recherches spéciales.

Disons que nous avons fait des essais comparatifs avec des mélanges connus de divers sels, se rapprochant de la composition des cendres de végétaux, et, en y ajoutant de l'alumine, nous l'avons retrouvée exactement par le procédé Carnot.

Voici comment nous opérons, en prenant pour base le procédé Carnot :

A un certain volume de liquide chlorhydrique, correspondant à 1 ou 2 gr. de cendres, on ajoute de l'ammoniaque. afin de neutraliser l'acidité presque complètement ; on peroxyde le fer au moyen de quelques grains de chlorate de potasse, et l'on chasse l'excès de chlore ; on ajoute 2 gr. de phosphate de soude (ou mieux de phosphate d'ammoniaque), afin d'être certain qu'il y a assez d'acide phosphorique pour précipiter toute l'alumine à l'état de phosphate d'alumine ; on ajoute 10 gr. d'hyposulfite d'ammoniaque ; on fait bouillir pendant un quart d'heure ; on ajoute 15 gr. d'acide acétique ; on recueille le précipité ; on le filtre, et on le calcine ; on a le phosphate d'alumine pur ; on multiplie par 0,4185 pour avoir le poids de l'alumine.

Etude de divers procédés pour le dosage de l'alumine dans les cendres des végétaux,

Par MM. H. PELLET et Ch. FRIBOURG.

I. — PROCÉDÉ CARNOT.

Voici les essais que nous avons exécutés pour l'étude du procédé Carnot, appliqué à l'analyse des cendres des végétaux :

Nous avons, d'abord, préparé différentes liqueurs types :

1^o Solution d'alun : 18 gr.5 d'alun de potasse pur par litre ; 50 cc. = 0 gr. 100 d'alumine.

2^o Mélange de :

Phosphate de soude. . .	12 gr. 50
Chlorure de sodium. . .	7 gr. 50
Perchlorure de fer . . .	2 gr. 50
Carbonate de chaux. . .	5 gr. »
Carbonate de magnésie. .	5 gr. »

dissous dans 500 cc. d'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Cette solution représente une solution moyenne de cendres de végétaux, sans silice ni alumine, la potasse étant représentée par de la soude.

50 cc. de cette solution représentent la valeur de 5 gr. de cendres. Pour les essais de la méthode Rivot L'hôte, nous avons pris une solution nitrique.

3^o Solution de 45 gr. de silicate de soude dans 500 cc. d'eau :

Ces 500 cc. correspondent sensiblement à 100 gr. de cendres ; donc 25 cc. = 5 gr. de cendres.

Nous avons ensuite préparé les solutions suivantes :

- 1° Solution de phosphate de soude pur à 10 p. 100, contenant, par conséquent, 2 gr. de phosphate pour 20 cc. de solution ;
- 2° Solution d'hyposulfite de soude pur à 20 p. 100, contenant, par conséquent, 10 gr. d'hyposulfite pour 50 cc. de solution ;
- 3° Ammoniaque pure ($D = 0,920$) ;
- 4° Acide acétique cristallisable.

Essais avec les réactifs seuls. — Nous avons pris 50 cc. d'eau dans une fiole à fond plat d'un litre ; nous avons ajouté 20 cc. d'HCl pur ; nous avons neutralisé par l'ammoniaque (il en a fallu 22 cc.) ; nous avons ajouté 4 cc. d'HCl pur et 20 cc. de solution de phosphate de soude à 10 p. 100 (soit 2 gr. de phosphate) ; nous avons ajouté 400 cc. d'eau, de manière à obtenir 500 cc. ; après refroidissement, nous avons ajouté 50 cc. de solution d'hypophosphite de soude à 20 p. 100 (soit 10 gr. d'hyposulfite) et 15 cc. d'acide acétique ; après avoir fait bouillir pendant 10 minutes, nous avons filtré, puis lavé avec 300 à 350 cc. d'eau bouillante ; nous avons fait sécher le filtre à l'étuve pendant une demi-heure à une heure ; nous avons calciné dans un creuset de porcelaine, filtre à part (de cette façon la calcination du papier s'effectue très rapidement) ; nous avons pesé et nous avons trouvé :

$$\begin{array}{r} 9,4120 \\ 9,4110 \\ \hline 0,0010 \end{array}$$

On devra donc, dans tous les essais, retrancher 0,001 pour les réactifs.

Essais avec la solution d'alun pur. — Nous avons fait quatre essais avec 50 cc. de solution d'alun pur, qui représentaient 0 gr. 4004 d'alumine, et deux essais sur 5 cc. de la même solution représentent 0 gr. 01004 d'alumine.

Dans l'un et l'autre cas, nous avons ajouté 20 cc. d'HCl pur et neutralisé par l'ammoniaque pure jusqu'à précipitation franche ; nous avons redissous dans 4 cc. d'HCl fort, et nous avons ajouté 20 cc. de solution de phosphate de soude à 10 p. 100 ; nous avons étendu à 500 cc. avec de l'eau distillée ; après refroidissement, nous avons ajouté 50 cc. de solution d'hyposulfite de soude à 20 p. 100 et 15 cc. d'acide acétique pur ; nous avons fait bouillir pendant 15 minutes ; nous avons filtré, et les filtres ont été séchés à l'étuve pendant une demi-heure ou une heure ; nous avons séparé le mélange soufre et phosphate ; nous avons brûlé le filtre à part dans un creuset de porcelaine, puis nous avons introduit le précipité dans ce creuset ; nous avons fait brûler le

soufre, et le précipité, devenu très blanc, a été calciné en creuset fermé sur un fort bec Bunsen.

Voici le résultat des pesées :

1^o Pour les quatre essais avec 50 cc. de solution d'alun :

9,412	1,6915	8,3210	9,6355
<u>9,171</u>	<u>1,4520</u>	<u>8,0813</u>	<u>9,3960</u>
0,241	0,2395	0,2395	0,2405

Si l'on déduit 0,001 pour les réactifs, on a, comme phosphate d'alumine :

0,240	0,2385	0,2385	0,2395
-------	--------	--------	--------

Chacun de ces nombres étant multiplié par 0,4185, on a l'alumine :

0,10044	0,0998	0,0998	0,1002
---------	--------	--------	--------

Si l'on tient compte de la solubilité de l'alumine et qu'on adopte la quantité constatée par Lasne, soit 0,0008 pour 250 cc., on arrive sensiblement à 0,001 pour les volumes de liquides obtenus dans nos essais; on obtient ainsi une moyenne de 0,1010, alors que la théorie donne 0,1004.

2^o Pour les deux essais avec 5 cc. de solution d'alun :

7,7773	4,8415
<u>7,7546</u>	<u>4,8175</u>
0,0235	0,0240

en déduisant 0,001 pour les réactifs, on a, comme phosphate d'alumine :

0,0225	0,0230
--------	--------

soit, en multipliant par 0,4185,

0,0094 et 0,0096 d'alumine.

En tenant compte de la solubilité de l'alumine, on arrive à une moyenne de 0,0105, alors que la théorie donne 0,0100.

Nous devons ajouter qu'en opérant avec 5 cc. de solution d'alun, il ne se produit pas de dépôt sur les parois de la fiole dans laquelle a lieu la précipitation. Au contraire, si l'on opère avec 50 cc. de solution d'alun, il se produit un dépôt qui adhère au fond de la fiole et qu'on est obligé de détacher avec un agitateur dont l'extrémité est munie d'un capuchon en caoutchouc.

Enfin, nous devons faire remarquer que le précipité obtenu avec de petites quantités d'alumine (0 gr. 010) est plus riche en soufre que celui qui en contient 0 gr. 100; néanmoins, le précipité

obtenu avec 0 gr. 100 d'alumine est un précipité ayant de la cohésion et se lavant bien ; c'est donc un grand avantage sur les précipités gélatineux obtenus avec la méthode ordinaire de précipitation par l'ammoniaque seule.

Essais avec des mélanges synthétiques. — Nous avons fait des essais avec 50 cc. de la solution chlorhydrique synthétique et avec cette même solution additionnée de quantités de solution d'alun représentant 0 gr. 010 et 0 gr. 100 d'alumine.

Nous avons donc préparé les trois mélanges suivants :

A	B	C
50 cc. de solution chlorhydrique re- présentant 5 gr. de cendres, 15 cc. d'HCl pur.	50 cc. de solution chlorhydrique re- présentant 5 gr. de cendres, 15 cc. d'HCl pur, 50 cc. de solution d'alun,	50 cc. de solution chlorhydrique re- présentant 5 gr. de cendres, 15 cc. d'HCl, 5 cc. de solution d'alun.

Nous avons opéré comme précédemment, et nous avons obtenu :

A	B	C
9,4125	1,6915	4,8440
9,4115	1,4530	4,8225
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 0,0010	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 0,2385	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 0,0215

Pour les mélanges B et C, on a, en retranchant 0, 001 pour les réactifs :

0, 2375 et 0,0205 de phosphate d'alumine

soit, en multipliant par 0,4185,

0,0994 et 0,0086 d'alumine.

En tenant compte de la solubilité de l'alumine, on aurait :

Alumine ajoutée . .	0,100 et 0,0100
— retrouvée	0,104 et 0,0096

Dans l'essai avec 5 cc. de solution d'alun, le résultat est un peu faible, mais il se peut qu'un peu de précipité soit resté adhérent à la partie supérieure du ballon et qu'on n'ait pas pu le détacher.

En résumé, on peut retrouver, en présence du fer, de la chaux, de la magnésie, des alcalis, de l'acide phosphorique et du chlore, représentant 5 gr. de cendres, des quantités d'alumine introduites dans la proportion de 2 p. 100 et de 0,20 p. 100 du poids des cendres. •

On voit également que le mélange synthétique ne contenait pas d'alumine.

I. — OBSERVATIONS A PROPOS DE L'EMPLOI DU PROCÉDÉ CARNOT.

— Nous pensons, d'après les essais faits par nous en suivant les différents procédés de dosage de l'alumine obtenue par précipitation, qu'on pourrait avantageusement substituer aux sels de soude les sels d'ammoniaque; on peut remplacer le phosphate de soude par le phosphate d'ammoniaque et l'hyposulfite de soude par l'hyposulfite d'ammoniaque.

Ces substitutions ont été déjà proposées tantôt pour le phosphate de soude, tout en conservant l'hyposulfite de soude, tantôt pour l'hyposulfite de soude, tout en conservant le phosphate de soude.

Il nous paraît préférable d'adopter complètement les sels à base d'ammoniaque, afin d'éviter les surcharges dans le poids du précipité et de rendre ainsi les lavages plus faciles.

Nous avons encore constaté que la présence du titane influençait l'exactitude des résultats, et, à ce propos, nous avons fait des essais qui feront l'objet d'une note spéciale.

II. — PROCÉDÉ RIVOT, SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, L'HÔTE.

Des expériences analogues ont été faites avec le procédé tel qu'il a été décrit par M. L'Hôte, mais les résultats que nous avons obtenus n'ayant pas répondu à nos espérances, nous ne publierons aucun chiffre.

Avons-nous mal opéré? C'est probable.

Une substance inconnue a-t-elle gêné les opérations? C'est possible.

Nous avons fait des essais à blanc. Tous les réactifs utilisés n'ont pas donné de résidu sensible (de 0 gr. 001 à 0 gr. 0015), comme dans les essais de M. L'Hôte :

Nous reprendrons ces essais.

On a bien dit que, dans le procédé de précipitation de l'alumine et du fer par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, après séparation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, il y avait quelquefois de la chaux entraînée. Il est possible que cette action ait pu se produire dans nos expériences avec le mélange complet, mais, comme nous avons eu déjà une surcharge en employant des solutions exemptes de chaux, cette raison ne semble pas admissible; nous ne désespérons pas cependant de trouver la cause de notre insuccès.

III. — OBSERVATIONS A PROPOS DU PROCÉDÉ CARNOT ET DU PROCÉDÉ RIVOT, SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, L'HÔTE. — APPLICATION. DE CE DERNIER AU PRÉCIPITÉ OBTENU PAR LE PROCÉDÉ CARNOT.

De l'ensemble des essais que nous avons exécutés, il résulte que le procédé Carnot (avec emploi des sels à base d'ammoniaque), donne très exactement et très rapidement le phosphate d'alumine, séparé de l'excès de phosphate et de tout l'oxyde de fer contenu dans une solution.

Mais, pour certaines recherches, il y a un grand intérêt à avoir l'alumine seule, ce qu'on obtient avec le procédé Rivot, Sainte-Claire-Deville, L'Hôte.

On pourrait donc traiter le phosphate d'alumine obtenu dans le procédé Carnot par la méthode Rivot-L'Hôte, afin d'obtenir l'alumine pure.

On procéderait alors de la manière suivante :

Ayant le poids du phosphate d'alumine, on pourrait, après sa redissolution, calculer assez exactement la quantité d'acide molybdique à ajouter pour en avoir un excès, et séparer l'acide phosphorique directement sous forme de phosphomolybdate, qu'on peut peser.

Ensuite, dans la liqueur, on opérerait comme l'a indiqué M. L'Hôte; on calcinerait l'alumine seule, qui donnerait déjà une vérification, puis on passerait à la réduction et à la chloruration; on aurait ainsi un second poids d'alumine vérifiant le premier.

Par cette première séparation du phosphate d'alumine, on éviterait l'emploi d'une grande quantité de liqueur molybdique, qui est nécessaire lorsqu'on cherche l'alumine dans des solutions riches en phosphate; on éviterait également l'apport possible d'impuretés.

Cette opération pourrait aussi être effectuée sur le précipité mixte obtenu en dosant le fer et l'alumine dans les phosphates par le procédé Crispo, et le fer pourrait être dosé, soit sur le liquide volatilisé de chlorure de fer, soit sur une partie du liquide provenant de la redissolution du phosphate d'alumine et de fer par un peu de bisulfate de potasse. On pourrait réduire le poids de bisulfate employé suivant le poids de précipité à fondre.

Dans une autre note nous parlerons de l'influence du titane dans le procédé de dosage de l'alumine par le procédé Carnot et autres.

Dosage de l'acide titanique dans les minerais,

Par M. P. TRUCHOT,

Ingénieur chimiste à la Société Française des pyrites de Huelva (1).

On rencontre très fréquemment le titane dans la nature, soit dans ses minerais proprement dits, tel que l'acide titanique naturel (*rutile, brookite, anatase*), les fers titanés (*ilménite, washingtonite, isévine, pyromélame, etc.*), le titanate de chaux (*perowskite*), soit en petites quantités dans les minerais de fer, les bauxites, et presque toutes les argiles, même les kaolins les plus purs; on le dose en général sous forme d'acide titanique.

Malheureusement jusqu'ici le dosage de cet élément, principalement lorsqu'il se trouve en très petites quantités, comme dans les bauxites, les argiles et les minerais de fer, avait été négligé ou faussé par l'emploi de méthodes peu satisfaisantes. La dissolution complète de l'acide titanique est parfois assez difficile, et l'on a recours ordinairement :

1^o Soit à une attaque par SO^2H^2 d'une concentration déterminée (méthode Philipps et Hancock);

2^o Soit à une fusion au bisulfate de potasse ou d'ammoniaque (méthode Béringer);

3^o Soit à une fusion au fluorhydrate de fluorure de potassium (méthode de Marignac);

4^o Soit à une fusion aux carbonates alcalins de potasse et de soude, ou l'un des deux employé seul (méthode Leclère, Tauré, etc.).

Au point de vue analytique, il est important de faire remarquer que l'acide titanique naturel ou calciné est soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide fluorhydrique, et insoluble dans l'acide chlorhydrique, même à l'ébullition. Les méthodes d'attaque signalées plus haut sont basées sur ce caractère.

La précipitation et le dosage du titane ont toujours lieu sous la forme d'acide titanique.

Nous allons, avant de décrire succinctement les divers modes de dosage de l'acide titanique, signaler quelques réactions caractéristiques, extrêmement sensibles, qui permettent de déceler des traces infinitésimales d'acide titanique.

1^o Nous signalerons, en premier lieu, la *réaction de Lévy*, à laquelle on préfère ordinairement l'essai à l'eau oxygénée et qui est cependant beaucoup plus sensible.

(1) Ce travail a été publié antérieurement dans la *Revue générale de chimie*.

Cette réaction est basée sur la coloration que donne l'hydroquinone en présence de l'acide titanique en solution sulfurique. Cet essai se pratique de la manière suivante pour un résidu d'attaque de minerai, résidu pouvant contenir, SiO_2 , TuO_2 , Nb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , etc.

On fond avec quatre à cinq fois son poids de bisulfate de potasse, jusqu'à production de fumées blanches; on ajoute quelques gouttes de SO^2H^2 concentré, en agitant de manière à former une bouillie suffisamment fluide; on laisse refroidir complètement; on projette, sur la surface refroidie, quelques cristaux d'hydroquinone, lesquels donnent lieu immédiatement à la formation d'une coloration rouge-grenat, dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en acide titanique. Cette réaction est caractéristique pour l'acide titanique et permet de déceler 1/100.000 de milligr. La réaction se produit même parfois sans qu'il soit besoin de fondre avec du bisulfate de potasse, une simple chauffe avec SO^2H^2 , jusqu'à formation de fumées blanches, étant suffisante, *après refroidissement*, pour donner lieu à la coloration. L'acide tungstique gêne la réaction.

2° La réaction à l'eau oxygénée, de A. Weller, est moins sensible que la précédente. Le minerai ou le résidu, attaqué dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire en solution sulfurique, donne lieu à une coloration jaune ou orangé, suivant la teneur en acide titanique, par suite de la formation de peroxyde de titane TiO^3 .

3° La réaction de Jorissen consiste à mélanger un peu de substance à 6 fois son poids de bisulfate de potasse et à chauffer sur l'œillet d'un fil de platine jusqu'à fusion tranquille; après refroidissement, on broie avec une solution contenant 1 à 2 centigr. d'acide salicylique dans 20 à 30 gouttes de SO^2H^2 concentré. Il se produit une coloration rouge-sulfocyanure. Le vanadium, le tungstène et le molybdène entravent la réaction.

Ces trois réactions colorées, principalement la première, permettent de déceler en toute certitude des traces d'acide titanique, particulièrement dans les résidus d'attaque des minerais de fer, des bauxites et des diverses argiles et roches.

On constate ainsi que peu de ces substances sont exemptes d'acide titanique, lequel paraît donc ainsi un élément extrêmement répandu dans la nature.

Les méthodes de dosage de l'acide titanique peuvent se répartir en deux grandes classes :

1° Les méthodes pondérales (Marignac, Will, Taurel, etc.);

2° Les méthodes volumétriques (Pisani, Marignac, Wells et Mitchell, Baud).

MÉTHODES PONDÉRALES.

Méthodes basées sur l'emploi de l'acide sulfurique. — Ces méthodes, telles que celle de MM. Philipps et Hancock, sont utilisées principalement pour le dosage de l'acide titanique dans les bauxites. Le minerai, pulvérisé finement, est attaqué par SO^2H^2 à 50° Baumé, en chauffant sans atteindre l'ébullition, jusqu'à ce que les grains de silice flottant dans le liquide indiquent que l'attaque est terminée.

Les auteurs prélèvent une partie aliquote de la prise d'essai (5 gr.), neutralisent avec l'ammoniaque jusqu'à léger précipité, redissolvent exactement par SO^2H^2 , étendent à 400 cc. et font bouillir pendant une heure, en maintenant le volume constant. S'il y a beaucoup de fer, ils réduisent au préalable par l'acide sulfureux. La précipitation est toujours incomplète, et le précipité d'acide titanique contient très fréquemment du fer.

Méthodes fondées sur l'emploi du bisulfate de potasse ou d'ammoniaque. — Le minerai est fondu avec six fois son poids de bisulfate de potasse ou d'ammoniaque, jusqu'à fusion tranquille et obtention d'un liquide limpide, dans lequel peuvent nager des flocons de silice inattaquée; on reprend la masse fondue par une assez grande quantité d'eau froide, et l'on acidule avec un peu de SO^2H^2 dilué. Si besoin est, on filtre pour séparer la partie insoluble, et on lave à l'eau froide.

Ce mode d'attaque convient bien pour le rutile, l'anatase et le brookite.

L'acide titanique qui se trouve sous forme d'acide métatitanique est alors précipité par l'un quelconque des procédés suivants :

1° Soit par une ébullition prolongée pendant au moins une heure et demie, en étendant fortement la liqueur avec de l'eau et neutralisant au préalable la plus grande partie de l'acide libre.

Par ce procédé, long et ennuyeux, on n'arrive jamais à précipiter complètement la totalité de l'acide titanique, lequel est fréquemment tellement tenu qu'il est difficile de le filtrer et qu'il passe au travers des filtres. De plus, en présence d'assez notables quantités de fer ou d'alumine, l'acide titanique précipité en contient toujours de petites quantités.

2° Soit par une séparation préalable de l'acide titanique et du fer par l'eau oxygénée (méthode conseillée par M. P.-H. Walker),

et par ébullition ultérieure de la solution contenant l'acide titanique. La solution légèrement acide et froide des sulfates, d'un volume d'environ 150 cc., est additionnée de 100 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes ; on verse lentement dans ce mélange une solution composée de 100 cc. d'eau oxygénée et de 30 cc. d'ammoniaque concentrée, en agitant continuellement ; l'oxyde ferrique se précipite ; on filtre, et on lave avec une solution diluée d'ammoniaque contenant un peu d'eau oxygénée ; on redissout le précipité à l'aide d'un mélange de HCl et d'eau oxygénée ; on reprécipite comme précédemment, et l'on répète l'opération une troisième fois.

Les filtrats contenant le titane sont réunis et précipités à l'ébullition.

3° Soit par précipitation du fer et de l'acide titanique à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque, et redissolution du précipité de sulfure de fer à l'aide d'une dissolution d'acide sulfureux, l'acide titanique hydraté $TiO(OH)_2$ restant insoluble (procédé Will). Ce procédé, très ancien, décrit par Will, en 1850, dans son traité d'analyse, est incommode en présence de grandes quantités de fer. De toutes façons, le résidu du traitement à l'acide sulfureux pourrait être repris par SO^2H^2 , afin d'obtenir un acide titanique moins impur.

Méthodes fondées sur l'emploi du fluorhydrate de fluorure de potassium. — Le minerai est fondu avec quatre fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium et donne lieu à la formation de fluorure double de potassium et de titane K^2TiF_6 , difficilement soluble dans l'eau (1 partie exige 94 parties d'eau à 14°), mais se dissolvant facilement à chaud dans HCl étendu ($D = 1,405$) ; on chauffe, d'abord, doucement jusqu'à élimination de l'acide fluorhydrique libre, puis plus fort, jusqu'à fusion complète.

Méthodes basées sur l'emploi des carbonates alcalins. — 2 gr. de minerai (minerai de fer, bauxite, rutile, etc.), sont broyés finement, porphyrisés si c'est du rutile, puis additionnés de 12 gr. d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de carbonate de potasse ; on chauffe d'abord doucement, puis plus fortement jusqu'à fusion tranquille ; on refroidit ensuite le creuset rapidement dans de l'eau, afin de faciliter le décollement de la masse fondue.

Celle-ci est reprise par HCl dans le cas d'une substance riche en fer, de façon à faciliter la dissolution de l'oxyde de fer ; puis la liqueur est additionnée de SO^2H^2 et évaporée jusqu'à forma-

tion d'abondantes fumées blanches, de manière à assurer la dissolution totale de l'acide titanique.

Dans le cas de bauxite blanche, rutil, perowskite, on peut reprendre directement par SO_4H^2 ; on laisse ensuite refroidir; on reprend par l'eau, en chauffant jusqu'à dissolution complète des sulfates, ce qu'on reconnaît à la disparition des veines moirées du liquide et à son éclaircissement; on filtre, afin de séparer la silice, et on lave; on neutralise ensuite le liquide filtré par l'ammoniaque, jusqu'à formation d'un léger précipité, qu'on redissout soit, suivant M. Taurel (1), dans l'acide formique, en ajoutant un excès de 40 cc. (M. Leclère (2) a, en effet, signalé ce fait que la silice et l'acide titanique sont entièrement précipités d'une solution sulfurique contenant 5 p. 100 d'acide formique libre), soit, comme nous le conseillons aussi, à l'aide de l'acide acétique, en ajoutant un excès de 40 cc. d'acide libre. Les résultats sont aussi très bons. Donc, l'acidulation étant effectuée, soit par l'acide formique, soit par l'acide acétique, on réduit complètement à l'aide d'un courant de gaz sulfureux, et l'on fait bouillir doucement pendant une heure, en remplaçant l'eau qui s'évapore par un peu d'eau chargée d'acide sulfureux, ce qui prévient la précipitation possible d'un peu de fer. On filtre le précipité d'acide titanique, en garnissant au préalable le filtre d'un peu de pâte à papier, obtenue en broyant du papier à filtre dans de l'eau; le liquide passe immédiatement limpide; le précipité se lave bien et possède parfois une teinte légèrement grisâtre; on sèche le filtre, et l'on calcine. L'acide titanique ainsi obtenu est blanc, parfois légèrement jaunâtre, teinte due à des traces d'oxyde de fer.

Cette méthode, étudiée par M. Taurel, donne de bons résultats. La modification de détail que nous y avons apportée en employant l'acide acétique donne aussi d'excellents résultats.

La méthode par fusion aux carbonates alcalins peut aussi être modifiée ainsi :

La masse fondue est reprise par l'eau, qui laisse insoluble le titanate de potasse et l'oxyde de fer; on lave à l'eau froide; on redissout dans HCl l'oxyde de fer et le titanate alcalin; on dilue, et l'on fait bouillir pendant longtemps. Cette méthode est défectueuse, en ce sens que la précipitation de l'acide titanique en solution chlorhydrique n'est jamais complète et que le précipité passe très facilement, vu sa ténuité, à travers les filtres.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 323.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 339.

La méthode à l'acide formique ou acétique, avec réduction à l'acide sulfureux, est bien préférable et donne des résultats très exacts; c'est celle que nous conseillons d'employer.

Nous citerons, en dernier lieu, la méthode d'Arnold, modifiée par M. Morgan, qui consiste à séparer le titane sous forme de phospho-titanate de fer : à un poids déterminé de minerai, on ajoute 1 gr. de phosphate d'ammoniaque, dissous dans très peu d'eau, puis de l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité; on redissout dans HCl dilué, dans lequel le phospho-titanate de fer est insoluble; on filtre, et on lave d'abord avec HCl dilué et chaud, puis à l'eau froide, jusqu'à élimination complète des sels de fer; le filtre est séché avec son contenu et calciné dans un creuset de platine; on ajoute du carbonate de potasse (10 p.); on reprend par l'eau le titanate de potasse; on filtre; on lave et l'on calcine; on fond de nouveau avec 6 p. de bisulfate de potasse; après refroidissement, on reprend par 10 cc. d'HCl et 50 cc. d'acide sulfureux; on filtre et on lave; on dilue le filtratum; on ajoute 20 gr. d'acétate de soude et 1/6 d'acide acétique; on fait bouillir pendant quelques minutes; on filtre et on lave avec un peu d'eau acétique; on calcine, et l'on pèse l'acide titanique.

Ce procédé, un peu compliqué, donne de bon résultats.

Avant de parler des méthodes volumétriques de dosage du titane, nous dirons quelques mots de la séparation de la silice et de l'acide titanique par l'acide fluorhydrique et des causes d'erreur qui peuvent se présenter dans cette opération.

Riley fut le premier à signaler la volatilisation du titane sous forme de fluorure de titane.

L'acide titanique se dissout dans l'acide fluorhydrique, en donnant un liquide sirupeux, qui, après évaporation, fournit une masse écaillée à éclat perlé, constituée, selon nous, par l'acide hydrofluotitanique. $TiF^4 \cdot 2HF$; si l'on chauffe au rouge sombre, il se dégage des vapeurs blanches, donnant une flamme blanche éclatante.

D'après nos expériences, la perte en acide titanique, ainsi volatilisé sous forme de fluorure, est considérable. Dans une expérience où l'on avait pesé 2 gr. de TiO^2 et calciné chaque fois après trois reprises avec l'acide fluorhydrique, on a trouvé les chiffres suivants :

	TiO^2 pris	TiO^2 retrouvé après traitement par HF
1 ^{re} reprise	2 gr.	0,6614
2 ^e reprise	—	0,5776
3 ^e reprise	—	0,5044

Au contraire, si, avant de calciner pour chasser le fluorure de silicium SiF_4 , dans le cas d'un mélange de SiO_2 et TiO_2 , on reprend 2 fois successivement par SO_4H^2 , au bain de sable, et qu'on calcine ensuite, il n'y a aucune perte en titane, ainsi qu'il résulte des expériences ci-dessous, qui confirment celles de MM. Béringer et celles de MM. Philipps et Hancock.

TiO_2 pris	TiO_2 retrouvé
0,0632	0,0630
0,0421	0,0420
0,1215	0,1214

Il est donc nécessaire de reprendre au moins deux fois par SO_4H^2 et d'évaporer lentement au bain de sable avant la calcination, lorsqu'on sépare la silice de l'acide titanique par l'acide fluorhydrique.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Dans toutes les méthodes volumétriques, le titane est d'abord réduit à l'état de sesquioxyde, puis réoxydé à l'état d'acide titanique par une solution titrée de permanganate de potasse.

MM. Wells et Mitchell ajoutent à 1 gr. de minerai en solution sulfurique 25 cc. de SO_4H^2 concentré et quelques morceaux de zinc dans un vase recouvert d'un couvercle; ils chauffent pendant 30 à 40 minutes; l'acide titanique est réduit; ils font barboter un courant d'acide carbonique dans le liquide, en le refroidissant rapidement, et ils titrent au permanganate de potasse, en continuant de faire passer le courant de gaz carbonique, afin d'empêcher le titane au minimum de se réoxyder au contact de l'air.

Pisani emploie ordinairement, pour le dosage volumétrique du titane, la solution chlorhydrique ou la solution du fluorure double dans HCl étendu. Comme dans la méthode précédente, on opère la réduction à l'abri de l'air. En présence de quantités assez notables de titane, la solution chlorhydrique devient violette; celle du fluorure double se colore en vert. On titre ensuite au permanganate de potasse jusqu'à coloration rose.

En présence du fer, M. Baud sépare ce dernier (particulièrement pour les bauxites) en neutralisant la liqueur au carbonate de soude, faisant bouillir et ajoutant de l'hyposulfite de soude, jusqu'à cessation de dégagement d'acide sulfureux. L'alumine se précipite complètement avec le titane; on redissout dans SO_4H^2 ; on filtre; on réduit par le zinc, et l'on titre au permanganate de potasse.

Dans ces diverses méthodes volumétriques de dosage du titane, il est extrêmement difficile de constater le moment où la réduction est terminée. De plus, même en dehors du fer, bien des corps à deux degrés d'oxydation, facilement réductibles, peuvent fausser le dosage; enfin, le titane au minimum est extrêmement oxydable.

Il nous paraît donc que les méthodes pondérales sont préférables, et nous conseillons principalement celle consistant à attaquer le minerai par les carbonates alcalins et à précipiter ensuite le titane sous forme d'acide titanique, par l'ébullition de la liqueur sulfurique traitée au préalable par un courant de gaz sulfureux et additionnée soit d'acide formique, soit d'acide acétique libre.

Sur le dosage de l'amidon coagulé et de l'amylo-cellulose,

PAR M. J. WOLFF. (1)

Au cours de nos recherches, faites en commun avec M. Fernbach, sur la coagulation de l'amidon, nous avons été conduit à faire de nombreux dosages d'amidon coagulé et d'amylo-cellulose.

Après une série de tentatives plus ou moins heureuses, pour mettre sur pied une méthode convenant à ces déterminations, nous avons enfin adopté un mode opératoire qui semble présenter toutes les garanties désirables d'exactitude. En voici le principe :

Principe. — On fait plusieurs pesées identiques d'amidon, qu'on introduit dans des matras de même capacité; puis, après avoir fait les empois, on chauffe sous pression, et l'on refroidit. Considérons le cas le plus simple, et désignons les ballons par *a*, *b* et *c*.

Le ballon *a* reçoit immédiatement 20 cc. + 0 cc. 5 d'une macération de malt à 10 p. 100, et on le porte au bain-marie, dont on maintient la température d'une façon constante à 60°.

Le ballon *b* reçoit 0 cc. 5 de la même macération.

Le ballon *c* reçoit également 0 cc. 5 de cette macération.

On abandonne les ballons *b* et *c* à la coagulation pendant trois heures.

Le contenu du ballon *b* est alors étendu à 200 cc. par exemple, après avoir reçu 20 cc. de la même macération bouillie.

(1) Travail exécuté au Laboratoire de brasserie de l'Institut Pasteur.

Le ballon *c* est saccharifié à fond, à 70°, après avoir reçu 20 cc. de la macération de malt *non bouillie* ; on étend ensuite à 200 cc.

Le contenu du ballon *a* est alors complètement saccharifié. On amène également le liquide au volume de 200 cc.

On filtre ; on recueille 100 cc. du liquide de chaque ballon, et l'on saccharifie à l'autoclave à 120° pendant 20 minutes.

On détermine alors le glucose dans les trois liqueurs neutralisées et ramenées au même volume ; puis on exprime ce poids en amidon.

La différence entre *a* et *b* donne le poids du coagulum.

La différence entre *a* et *c* donne le poids de l'amylo-cellulose. Il suffit de ramener au poids initial pour avoir la quantité p. 100 d'amidon coagulé et d'amylo-cellulose. On voit tout de suite que le principal avantage de cette méthode consiste en ce qu'on n'a pas besoin de tenir compte ni du volume d'extrait de malt ajouté, ni de la matière réductrice provenant de cette macération. On évite ainsi : 1° des manipulations ; 2° une grave cause d'erreur ; 3° des calculs ennuyeux.

Nous verrons dans la suite comment on peut éviter d'autres causes d'erreur.

Mode opératoire. — On pèse très exactement cinq fois 2 gr. 5 de fécule sèche. On introduit la substance dans cinq matras en verre vert à fond plat et de même dimension, d'une capacité de 150 cc. environ et munis d'un bec.

Après avoir versé 50 cc. d'eau dans chaque vase, on fait cinq empois bien homogènes, en plongeant les matras dans l'eau bouillante et en agitant sans cesse (il faut opérer rapidement, de manière à éviter le refroidissement des premiers ballons) ; on porte ensuite les cinq matras à l'autoclave, qui a été chauffé d'avance ; après avoir fait monter lentement la pression à 125°, on maintient celle-ci pendant une demi-heure, puis on éteint le feu petit à petit, de manière à laisser tomber la pression lentement (1). Si l'on n'observait pas ces recommandations, on s'exposerait à ce que l'empois déborde. Il est très utile également de munir les matras d'un tampon de coton et d'un capuchon, afin de les mettre à l'abri d'une contamination extérieure pouvant provenir de l'eau de condensation. En effet, comme il s'agit d'action

(1) Nous croyons utile de rappeler ici que plus un amidon contient de chaux, plus il devient nécessaire d'augmenter la pression pour l'amener à un degré de liquéfaction convenable. Un amidon très pauvre en chaux, comme celui qu'on extrait de la pomme de terre à l'aide de l'eau distillée, ne doit pas être chauffé à plus de 120° pendant 20 minutes.

diastasique, la moindre trace de substance étrangère peut exercer une influence fâcheuse sur la suite des opérations).

Les matras sont ensuite refroidis rapidement. Lorsqu'ils ont atteint la température de l'eau du robinet, on verse dans chacun d'eux 0 cc. 5 d'une macération de malt à 10 p. 100.

Le ballon *a* est alors plongé dans un bain-marie dont on maintient la température à 60°, après l'avoir additionné de 20 cc. de la même macération ; on abandonne les autres ballons *b* et *b'*, *c* et *c'* à la température du laboratoire (*b'* et *c'* serviront de contrôle à *b* et à *c*). Dans ces conditions, la coagulation est lente à se produire, mais, en général, elle est terminée au bout de trois heures. On ajoute alors dans les ballons *b* et *b'* 20 cc. de la macération de malt dont nous avons parlé plus haut ; on saccharifie à fond à la température de 70° (on laisse en contact pendant trois heures environ) ; dans ces conditions, les ballons *b* et *b'* ne fermentent plus que de l'amylo-cellulose insaccharifiable.

Les ballons *c* et *c'*, devant servir à déterminer le poids total du coagulum, sont traités différemment ; on verse avec précaution leur contenu dans des ballons jaugés de 200 cc. ; après avoir rincé avec un peu d'eau distillée, on ajoute l'eau de lavage au liquide précédent ; comme, en général, une petite quantité d'empois reste adhérente aux parois du ballon, il faut avoir recours à un petit artifice pour l'enlever d'une façon complète ; dans ce but, on verse dans chacun des ballons 20 cc. de la même macération de malt, et on les plonge dans un bain chauffé à 70° ; dans ces conditions, l'empois se liquéfie rapidement ; il suffit de promener la macération le long des parois des ballons jusqu'à dissolution complète ; on étend alors la macération de son volume d'eau, et l'on porte le liquide à l'ébullition, afin de détruire la diastase ; on refroidit, et l'on verse le contenu du matras dans un ballon jaugé de 200 cc., qui renferme déjà la majeure partie du coagulum ; on complète le volume avec les eaux de lavage du matras ; on ramène à la température de 45° environ ; on agite, et l'on filtre. Après avoir recueilli exactement 100 cc. de filtratum à l'aide d'une fiole jaugée, on les verse dans un vase conique en verre vert, d'une capacité de 150 cc. environ, et l'on rince le ballon jaugé avec le moins d'eau possible, de manière à ne pas employer plus de 10 cc. ; on ajoute alors, dans le vase conique qui a reçu les eaux de lavage, 1 cc. de SO_4H^2 pur, et l'on attend, pour porter à l'autoclave les fioles correspondant à *c* et *c'*, que la saccharification des matras *a*, *b* et *b'* soit terminée ; on verse alors le contenu des matras *a*, *b* et *b'* dans trois fioles jaugées de 200 cc. ; on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée, puis

on procède exactement comme pour les matras *c* et *c'*, en se servant de vases identiques.

Après avoir porté les vases *a*, *b*, *b'*, *c* et *c'* à l'autoclave, on fait monter la pression à 120°, et l'on maintient celle-ci pendant 20 minutes ; lorsque la pression est tombée, on retire les vases, et on les refroidit ; après neutralisation par la soude, on amène le volume à 200 cc.

Le dosage du glucose peut alors s'effectuer de diverses manières. Comme on a une grande quantité de liquide à sa disposition, on peut commencer par faire un dosage préliminaire à la liqueur de Fehling, lequel permet d'avoir rapidement un résultat très suffisant. Pour faire une détermination rigoureuse de glucose, nous avons recours à la méthode qui est employée aujourd'hui couramment dans les laboratoires de physique végétale du Muséum d'histoire naturelle par MM. Maquenne et Roux et au laboratoire de chimie biologique de l'Institut Pasteur par M. G. Bertrand, qui lui a fait subir quelques modifications. Elle repose sur le principe suivant ; on redissout l'oxydure de cuivre provenant de la réduction de la liqueur cupro-potassique dans une dissolution de sulfate ferrique dans l'acide sulfurique étendu, et l'on titre par le permanganate de potasse le sulfate ferreux ainsi obtenu.

Méthode de dosage volumétrique du pyramidon et de l'antipyrine dans un mélange des deux produits,

Par M. Gaston PÉGURIER.

J'ai fait connaître, en collaboration avec M. le professeur Astruc, et afin de prendre date, une méthode volumétrique de dosage du pyramidon au moyen de l'acide picrique (1).

Ce procédé, exact et commode lorsqu'il s'adresse au pyramidon seul, peut paraître à première vue inapplicable lorsqu'il s'agit d'un mélange d'antipyrine et de pyramidon.

Sans doute, la méthode Astruc-Pégurier peut mettre en garde contre cette falsification, car, étant donnée la différence des poids moléculaires de ces deux corps, les résultats analytiques seraient supérieurs à cent pour cent, ce qui est théoriquement impossible sans une fraude. Mais, sans accorder d'autre valeur à cette considération, on peut, tout en conservant le principe de notre méthode à l'acide picrique, lui faire subir une légère modi-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 302.

fication, permettant de doser séparément chacun des produits mélangés : antipyrine et pyramidon.

Cette modification repose tout entière sur la monoacidité du pyramidon à l'hélianthine (propriété que j'ai reconnue au pyramidon au cours de l'étude pharmaceutique que je poursuis sur ce produit), tandis que l'antipyrine est entièrement neutre à ce réactif.

En un mot, voici de quelle manière je conseille d'opérer. On exécutera les dosages suivants :

A. — *Dosage en bloc, dans l'échantillon, des bases pyrazoliques mélangées (antipyrine et pyramidon).* — On précipite en bloc l'antipyrine et le pyramidon, en suivant à la lettre la méthode indiquée par MM. Astruc et Pégurier pour le dosage du dernier de ces corps.

On notera le poids P, obtenu pour 100 gr. de l'échantillon examiné.

B. — *Répétition du même dosage, mais après neutralisation de l'une des deux bases (le pyramidon).* — Dans un second dosage, on dissout à nouveau 0 gr. 231 de l'échantillon dans 10 cc. d'eau ; on ajoute 2 gouttes d'hélianthine, et l'on neutralise exactement, en ajoutant goutte à goutte de l'acide oxalique ou sulfurique étendu ($\frac{N}{10}$ par exemple), jusqu'à coloration rouge-œillet. A ce moment, on verse 40 gr d'acide picrique $\frac{N}{20}$, et l'on continue le dosage au moyen de la liqueur acidimétrique de KOH ou NaOH $\frac{N}{10}$, en présence de la phénolphtaléine, et tout comme si rien ne s'était passé. On obtient un nouveau poids P' < P.

En désignant par Q et Q' les quantités respectives de pyramidon et d'antipyrine contenues dans 100 gr. de l'échantillon examiné, on n'aura qu'à poser :

$$\begin{aligned} P - P' &= Q \\ Q - P &= Q' \end{aligned}$$

Ces réactions seront, d'ailleurs, développées sous peu.

Fleur de soufre et soufre sublimé.

A la suite de l'article qu'a publié M. le professeur Domergue, de Marseille, dans ce Recueil (1904, p. 445), M. Heckel, professeur à la Faculté des sciences de Marseille, a adressé à la section

des viticulteurs de la Société des agriculteurs de France la note suivante :

« Nous lisons, dans le numéro du 15 décembre 1904 des *Annales de chimie analytique*, une note de M. Domergue, professeur de chimie, sur le *soufre sublimé* et la *fleur de soufre*, sur la distinction qu'on doit faire entre ces deux dénominations et sur une méthode d'analyse très précise de ces produits. Nous avons pensé que nos viticulteurs en liraient avec intérêt le résumé.

« Les dénominations *soufre sublimé* et *fleur de soufre*, qu'on confond trop souvent, *ne sont pas synonymes*.

« *Soufre sublimé* est un terme générique, tandis que *fleur de soufre* ne désigne qu'une des variétés de ce même soufre sublimé.

« Le *soufre sublimé* est constitué par tous les produits de la sublimation : la fleur, le grésil, les éponges, qui sont pulvérulents ou facilement friables, et le candi, qui est dur et compact.

« La *fleur de soufre* a une forme utriculaire. Elle est constituée par des ovoïdes, dont l'intérieur renferme un noyau cristallin, tandis que l'enveloppe est amorphe. Cette enveloppe amorphe a la propriété d'être insoluble dans le sulfure de carbone. Dans les fleurs de la meilleure qualité et de fraîche fabrication, cette partie amorphe représente environ 33 p. 100, c'est-à-dire un tiers du poids total de la fleur proprement dite. Industriellement, il est très difficile de séparer complètement la fleur de soufre des autres produits pulvérulents de la sublimation, et le produit vendu dans le commerce sous le nom de *soufre sublimé* ou *fleur* ne contient qu'une proportion plus ou moins grande de fleur de soufre véritable.

« La dénomination de *fleur de soufre* ou *soufre en fleur* devrait être réservée commercialement aux produits de la chambre donnant un minimum de 33 p. 100 d'insoluble au sulfure de carbone au moment de leur fabrication. La dénomination de *soufre sublimé* serait appliquée à tous les produits des chambres de condensation, abstraction faite du candi... *La valeur commerciale des soufres sublimés est d'autant plus grande qu'ils sont plus riches en soufre insoluble, et par suite en fleur*.

« Appuyant ses expériences personnelles sur les travaux de Wurtz, Schutzenberger, membres de l'Institut, ainsi que des professeurs Deville, Huguet, Dupuy, etc., qui ont étudié spécialement la question, M. Domergue indique les limites extrêmes de 13 à 33 p. 100 d'insoluble pour les sublimés commerciaux.

« La méthode d'analyse qui consiste à déterminer la teneur en soufre insoluble dans le sulfure de carbone est des plus simples :

on épuise complètement par le sulfure un poids du sublimé à analyser, et l'on pèse le soufre amorphe restant. Le poids ainsi obtenu permet de trouver la proportion cherchée.

« La teneur doit être aussi élevée que possible, sans être inférieure à 13 p. 100, chiffre au-dessous duquel on devrait conclure à une addition de trituré ou de candi trituré ».

Le laboratoire de la Société des agriculteurs de France, auquel avait été renvoyée la note de M. Heckel, a présenté les observations suivantes, que nous empruntons au *Bulletin* de cette Société du 1^{er} août 1905 :

« La note présentée par M. Heckel était une réponse à une note communiquée par le Laboratoire, note qui a paru dans le *Bulletin* du 15 avril 1904.

« Cette note disait, en effet, qu'il n'est pas fait de distinction, notamment en viticulture, entre les expressions *soufre sublimé* ou *fleur de soufre*; nous nous basions, pour émettre cette opinion, sur tous les ouvrages techniques qui ont traité la question. Pour connaître sur ce sujet l'opinion des viticulteurs, on ne saurait mieux s'adresser qu'à M. Viala, le savant professeur de viticulture de l'Institut agronomique : or, dans son remarquable ouvrage sur les maladies de la vigne et leur traitement, ce savant emploie indifféremment les expressions *soufre sublimé* ou *fleur de soufre*.

« Aussi, nous trouvons un peu prématurée la phrase dans laquelle M. Heckel dit que les dénominations *soufre sublimé* et *fleur de soufre* ne sont pas synonymes; c'est prendre pour un fait acquis une proposition faite récemment par M. Domergue. Ce chimiste a étudié minutieusement les dépôts des chambres de condensation des vapeurs de soufre et établi sur la question un intéressant mémoire, dont voici un résumé succinct :

« M. Domergue constate, au début de son mémoire, que les auteurs classiques emploient indistinctement les dénominations *fleur de soufre* et *soufre sublimé*; il cite les interprétations de Berzelius, Würtz, Schutzenberger, etc. M. Domergue se demande s'il ne serait pas bon de faire une distinction entre ces deux dénominations.

« Après avoir étudié les dépôts des chambres de condensation, l'auteur a reconnu que les sublimés les plus fins, les plus riches en utricules, sont ceux qui renferment le plus de soufre insoluble dans le sulfure de carbone; cette constatation confirme nos connaissances, puisque nous savions que ces utricules sont formés extérieurement d'une couche de soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone. Ce soufre amorphe passe lente-

ment et partiellement à la forme cristalline et, par suite, la teneur en insoluble diminue avec le temps. D'expériences faites par M. Massol, il résulte que la limite minima vers laquelle tendraient en vieillissant les sublimés serait de 12 p. 100 d'insoluble. La teneur des sublimés en insoluble varie dans d'assez larges mesures. Schutzenberger indique de 11 à 24 p. 100 ; Deville de 13 à 24 p. 100 ; Würtz de 14 à 35 p. 100. De ses expériences, M. Domergue conclut que les sublimés commerciaux donnent de 13 à 33 p. 100 d'insoluble ; mais des produits prélevés dans des chambres de condensation lui ont donné jusqu'à 37 p. 100.

• La méthode que préconise M. Domergue est bonne pour classer les sublimés, notamment pour apprécier les sublimés fins et fraîchement préparés ; mais aucun savant n'a jamais considéré cette méthode comme douée d'une très grande précision, surtout lorsqu'il s'agit d'apprécier un mélange de sublimé et de trituré. A l'appui de ces réflexions, nous citerons les deux exemples suivants :

« Voici un sublimé presque exclusivement composé de fins utricules dosant de 30 à 35 p. 100 d'insoluble. Avec le temps, le soufre amorphe prend partiellement la forme cristalline, et il arrive un moment où ce soufre ne renferme plus que 12 p. 100 d'insoluble. Les petits globules n'ont pas augmenté de volume au cours de cette transformation allotropique ; aussi l'emploi de ce soufre en viticulture est encore très avantageux, et voilà un produit qui, d'après M. Domergue et M. Heckel, doit être considéré comme additionné de trituré.

• D'autre part, je prends 100 kilogr. de sublimé commercial, contenant 26 à 30 p. 100 d'insoluble ; je lui incorpore 100 kilogr. de soufre trituré plus ou moins bien broyé ; mon mélange sera de qualité médiocre pour la lutte contre l'oïdium ; et cependant, d'après ladite phrase, nous ne sommes pas en droit de conclure à une addition de trituré ; de quel sourire ironique le marchand ayant constitué un tel mélange n'accueillerait-il pas la conclusion d'un chimiste qui lui annoncerait que son soufre, qui renferme 13 à 15 p. 100 d'insoluble, n'est pas additionné de trituré !

« Nous profiterons de l'occasion que nous offre cette discussion pour signaler aux viticulteurs qu'une industrie qui promet de devenir très prospère obtient comme produit secondaire du soufre précipité ; il se pourrait donc que ce soufre nous soit offert en quantité assez importante. Or ce soufre précipité est très avantageux, car il se présente dans un état de division extrême ; en effet, examiné au microscope sous un fort grossis-

sement, ce précipité se montre formé de petits grains ronds, dont le diamètre moyen est douze fois plus petit que le diamètre moyen des grains de soufre sublimé; en outre, ce soufre précipité ne présente pas l'agglomération en chapelets qu'on constate dans le soufre sublimé; nous ajouterons qu'il est soluble dans le sulfure de carbone ».

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Technique de la métallographie microscopique.

— M. H. LE CHATELIER (*Revue de métall.*, 1905, p. 528). — Dans cette note, M. H. Le Châtelier complète et modifie les indications qu'il avait déjà tracées, dans un article publié dans le *Bulletin de la Société d'encouragement* (1), sur la technique métallographique. Il décrit successivement les diverses opérations :

1^o *Dégrossissage*. — En partant d'échantillons sciés ou brisés au marteau, la meule d'émeri, comme rapidité de travail, donne les meilleurs résultats. Mal employée, elle peut écrouir le métal. Pour éviter cet inconvénient, on emploie une meule tournant vite, et l'on ne presse que faiblement l'échantillon contre elle. Pour les aciers trempés, faible vitesse de rotation et meule fortement mouillée.

Quelque précaution qu'on prenne, la meule d'émeri écrouit et produit une couche modifiée, nommée *derme* par M. Osmond. On la fait disparaître en frottant l'échantillon à la main avec des papiers d'émeri un peu grossier; on active ce travail en mouillant le papier avec de l'essence de térébenthine. En mouillant avec du savon, de la paraffine ou un corps gras, on réduit notablement la vitesse d'usure, mais on diminue la profondeur des stries produites par l'opération.

Il faut toujours abattre à la meule les angles des échantillons.

Le biseau obtenu doit présenter une inclinaison très faible (moins de 45 degrés) sur la surface plane.

Finissage. — Il faut employer des poudres de grosseur *absolument uniforme*. M. Le Châtelier emploie ordinairement, pour les fers et les aciers, trois poudres successives, préparées comme il suit :

1^o *Emeri*. — L'émeri 2 du commerce est tamisé entre les tamis numéros 150 et 200; autrement dit, on recueille les grains qui passent au tamis 150 (2.600 mailles au centimètre carré) et qui sont repassés au tamis 200 (4.900 mailles au centimètre

(1) *Contribution à l'étude des alliages* p. 420.

carré) ; on a un rendement d'environ 50 pour 100. Ces grains ont au plus 1/10 de millimètre de diamètre.

2° *Potée*. — La potée d'émeri du commerce la plus fine (60 ou 120) est lavée au moyen d'un courant d'eau ascendant ayant une vitesse d'environ 1 millim. par seconde ; on recueille tout ce qui est entraîné par ce courant ; on peut se servir, pour cela, de l'appareil à laver les argiles de Schöne ; mais cet appareil est discontinu et donne des grains irréguliers, au commencement et à la fin de l'opération. M. Le Châtelier décrit le petit appareil qu'il a combiné dans ce but.

3° *Alumine*. — L'alumine est obtenue en portant de l'alun ammoniacal et lavée suivant le procédé de M. Schlœsing pour séparer l'argile dans les terres. Afin d'avoir des rendements un peu élevés, il est bon de broyer au préalable cette alumine dans un mortier, pendant suffisamment de temps, afin d'écraser les grumeaux d'alumine agglomérée. Cette alumine est lavée un certain nombre de fois avec AzO^3H au 1/1000, puis à l'eau distillée, enfin à l'eau contenant 1 à 2 cc. d' AzH^3 par litre. Elle doit alors rester en suspension.

Pour la décantation de l'alumine, on emploie une grande pipette en verre de 1 litre de capacité, de 50 centim. de hauteur et d'un diamètre approprié. Elle se termine, à la partie inférieure, par une partie conique à pente de 3 pour 1. L'ouverture inférieure a un diamètre maximum de 3 millimètres. Le tube supérieur de la pipette est mastiqué sur un robinet à pointeau en cuivre, dont la tubulure latérale est en communication avec un appareil quelconque d'aspiration ; on plonge la pointe de la pipette dans une grande capsule contenant le mélange d'eau et d'alumine ; on remplit ainsi la pipette ; lorsqu'elle est pleine, on ferme le robinet ; on abandonne au repos ; les parties les plus lourdes d'alumine tombent au fond ; on les évacue en ouvrant légèrement le pointeau, de façon à laisser couler une goutte en 10 ou 20 secondes. L'alumine ainsi recueillie pendant le premier quart d'heure, qui est très irrégulière, est rejetée. Le dépôt entre 1/4 d'heure et 3 heures est encore assez grossier et laisse pendant le polissage quelques rayures fines. Pour un travail rapide on peut cependant s'en servir. Pour de belles surfaces, prêtes à photographier, on recueille le dépôt entre 3 et 12 heures. Le robinet pointeau n'est ouvert que de temps à autre, lorsqu'il s'est formé un dépôt à la partie inférieure de la pipette. On peut se contenter de prendre tout ce qui passe après 3 heures. Le flacon dans lequel on conserve ces fines matières, doit être ouvert le moins possible. M. Le Châtelier introduit l'eau chargée d'alumine dans des pulvérisateurs, qu'on bouche aussitôt remplis et dont on se sert au fur et à mesure des besoins.

Support de matières à polir. — On emploie une flanelle très fine étendue sur une glace et maintenue tendue, en plaçant cette

glace sur une petite planche à dessin de 30 centimètres de côté, ayant des rainures à réglettes, telles qu'on les emploie dans les lycées. Ce même dispositif sert pour l'émeri, la potée et l'alumine. On dispose les trois planches dans une boîte à rainures, les préparations tournées vers le bas, les plus fines en haut; pour fixer la poudre sur l'étoffe, on emploie des mélanges de savon, oléate et margarate, avec un peu de glycérine ou du simple savon noir. La solution de savon doit être *parfaitement exempte* de grains durs; pour cela, on la filtre à 100° sur un filtre en papier; on imprègne la flanelle de cette solution, et l'on verse l'émeri ou la poudre à la surface, en l'étendant avec le doigt d'une façon uniforme; on laisse sécher; on peut alors polir à sec ou en humectant légèrement.

Pour l'alumine qui sert à donner le dernier poli, on emploie des disques en bois couverts d'un drap mince ou des disques en feutre.

On peut ainsi dégrossir et polir des échantillons de 15 millimètres de diamètre en un quart d'heure. Les dimensions les meilleures sont un diamètre de 15 millimètres, sur une épaisseur de 10 millimètres.

Procédés d'attaque. — Au laboratoire de M. Le Châtelier, M. Igewski a passé en revue les différentes matières colorantes et a reconnu que seuls les dérivés nitrés, comme l'acide picrique, donnent des résultats intéressants. La solution d'acide picrique à 5 p. 100 dans l'alcool absolu est actuellement partout en usage. M. Kourbatoff recommande particulièrement la solution nitrique à 4 p. 100 dans l'alcool amylique. Il a également recommandé, pour différencier les constituants des aciers, différents réactifs plus complexes, notamment le suivant :

Solution à 4 p. 100 d' AzO^3H dans l'alcool ordinaire 1 partie ;

Solution saturée de nitrophénol dans l'alcool ordinaire 3 parties.

Ce réactif colore seulement le *troostite* et les constituants semblables, en laissant tout le reste incolore.

M. Le Châtelier a reconnu que, par l'emploi de solutions alcalines bouillantes, additionnées d'acide picrique, on colore facilement la *cémentite*, sans attaquer les autres constituants (25 p. 100 de soude caustique, 2 p. 100 d'acide picrique).

Microscope. — L'auteur renonce à l'emploi de la lampe à mercure et conseille celui de la lampe Nernst à deux gros filaments, consommant 1 ampère par filament. La netteté est un peu moins grande, mais l'éclat plus considérable accélère les opérations et permet la mise au point directe. En disposant les filaments de façon que leur lumière se superpose, il ne se produit point de franges d'interférence. On gagne de la netteté en employant des plaques isochromatiques et en interposant une

solution d'acide picrique à 1 p. 100 sous une épaisseur de 1 centimètre.

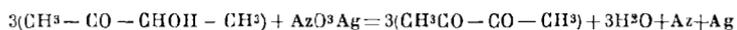
L'auteur donne ensuite le détail de diverses modifications du microscope qu'il a précédemment décrit, des dispositions de la chambre photographique, montée sur un banc métallique, semblable au banc d'optique. P. T.

Présence de l'acétylméthylcarbinol ou méthylacétol dans certains vinaigres du commerce. — M. PASTUREAU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juin 1905). — M. Pastureau a eu l'occasion d'examiner un vinaigre qui précipitait par l'alcool à 95° et qui réduisait énergiquement à froid la liqueur cupropotassique.

La richesse du vinaigre en acide acétique était de 8,068 p. 100.

Pour caractériser le méthylacétol ou acétylméthylcarbinol, M. Pastureau a neutralisé le vinaigre par le carbonate de soude, et il a distillé. Le distillatum réduisait énergiquement à froid la liqueur cupropotassique et le réactif de Tollens. Il ne donnait pas la réaction du furfurool avec l'aniline ; il était sans action sur le bisulfite de rosaniline. Il donnait, à froid et en milieu alcalin, un précipité d'iodoforme lorsqu'on le traitait par l'iode ; avec l'acétate de phénylhydrazine, il donnait une osazone cristallisée, de couleur jaune-citron, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les divers dissolvants, fusible à 243° ; cette osazone, en solution dans un mélange d'alcool et d'éther, donnait une coloration rouge-sang avec le perchlorure de fer. Ce sont là les caractères de l'osazone de l'acétylméthylcarbinol.

Pour doser ce corps, M. Pastureau a procédé de la manière suivante : il a pris 5 cc. de vinaigre, qu'il a neutralisé avec le carbonate de soude ; il a distillé à siccité, et il a obtenu un distillatum qu'il a alcalinisé à l'aide de la soude et de l'ammoniaque ; il a ensuite ajouté 10 cc. de solution décimale de nitrate d'argent ; après un contact de vingt-quatre heures, une partie du nitrate d'argent était détruite ; M. Pastureau a amené à 100 cc. le volume du mélange ; il a filtré et dosé l'argent resté dans la liqueur par la méthode cyanométrique ; il a calculé alors la quantité d'argent réduite par l'acétylméthylcarbinol, en admettant que la réduction se ferait d'après l'équation :



L'acétylméthylcarbinol contenu dans ce vinaigre, que l'examen a montré être un vinaigre de fécule, semble provenir de l'action d'un bacille du genre *tartricus* sur les hydrates de carbone.

Les cafés sans caféine. — M. G. BERTRAND (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 juillet 1905). — M. Bertrand a montré (1) que le café de la Grande-Comore (*Coffea Humblotiana*) ne renferme pas la moindre trace de caféine. Cette exception est d'autant plus curieuse que le *Coffea Humblotiana* ressemble beaucoup au café ordinaire (*Coffea arabica*). Il y avait donc lieu de se demander si l'absence de caféine dans le *Coffea Humblotiana* ne serait pas due à l'influence du sol ou du climat. Il n'en est rien, attendu que le *Coffea arabica* cultivé dans les régions où se trouve le *Coffea Humblotiana* conserve sa teneur normale en caféine. L'absence de caféine apparaît donc comme étant tout à fait propre au café de la Grande-Comore ; M. Bertrand s'est demandé si ce caractère était spécifique ou bien si l'absence de caféine résulterait de quelque circonstance accidentelle, telle qu'une déviation d'origine pathologique. L'examen de plusieurs cafés sauvages, provenant de Madagascar, a permis à M. Bertrand d'élucider cette question.

Les cafés qu'il a examinés et qui avaient été récoltés dans le massif de la montagne d'Ambre, un peu au sud de la baie de Diégo Suarez, constituent botaniquement trois espèces distinctes : *Coffea Gallienii*, *C. Bonnierii*, *C. Mogeneti*. Aucun de ces trois cafés ne contient de caféine, et ils contiennent tous trois le même principe amer que le café de la Grande-Comore, la *cafamarine*.

Ces résultats montrent que l'absence de caféine, dans certains cafés, doit être considérée, non comme un phénomène accidentel, mais comme un caractère physiologique normal, de valeur spécifique, et ils prouvent que le café de la Grande-Comore constitue une espèce distincte du *Coffea arabica*.

Ils suggèrent encore une remarque : tous les cafés sans caféine connus, et même le *Coffea Mauritiana*, qui en contient très peu (2) proviennent de Madagascar ou des îles voisines. Etant donnée l'allure spéciale de la faune et de la flore de Madagascar, il est assez curieux de voir les cafés originaires de cette région présenter un caractère qu'on ne trouve dans aucune espèce des régions continentales environnantes.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour le dosage, par différence, des substances gazeuses. — M. L. KREIDER. (*Zeits. f. anorganische Chemie*, 1903, p. 154). — Les appareils destinés au dosage

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 106.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 178.

des substances gazeuses sont souvent très compliqués. M. Kreider décrit un appareil très simple, qu'on peut facilement construire soi-même, à l'aide de trois tubes à essai.

A est un tube à essai ordinaire.

B est un tube à essai, troué dans le fond par une ouverture d'environ 1 centim. de diamètre. Il doit s'emboîter parfaitement dans A.

C est un troisième tube, d'un diamètre un peu moins grand que



B. A la partie inférieure, il est étiré en tube capillaire ; la partie supérieure porte un bouchon, à travers lequel passe un petit tube en verre : on peut fermer ce tube à l'aide d'un petit caoutchouc et un morceau de baguette en verre. Un liquide, aspiré en C, ne traverse pas le tube capillaire, mais est retenu par la pression atmosphérique lorsqu'on ferme le tube supérieur ; on fait passer le tube capillaire de C à travers l'ouverture inférieure de B ; on bouche cette ouverture avec un peu d'ouate, et l'on remplit un certain volume de B avec CaCl_2 en grains.

Pour se servir de l'appareil, on pèse la substance au fond de A. Le réactif nécessaire est aspiré et retenu dans C. On enfonce alors l'ensemble de BC dans A. Si le tube B ne s'adapte pas suffisamment bien dans A et ne serre pas, on peut y remédier en l'entourant d'un anneau de paraffine.

On nettoie l'ensemble de l'appareil, et on pèse le tout ; on enlève le caoutchouc du tube supérieur ; le liquide descend en A, et la réaction s'effectue ; le gaz passe à travers l'ouverture inférieure de B, se dessèche sur le chlorure de calcium et se dégage entre B et C. Lorsque la réaction est terminée, on pèse à nouveau : la différence de poids donne la quantité de gaz dégagé.

Dosage du silicium. — M. THIL (*Stahl und Eis.*, 1905, p. 596). — Dans les aciers, le dosage du silicium est assez long, à cause des soubresauts qui se produisent dans l'évaporation à flamme libre. L'auteur supprime cet inconvénient en ajoutant du chlorure d'ammonium.

Le réactif acide pour l'attaque est composé d'un mélange de 1 litre de SO_4H^2 et 1 litre d'eau ; après refroidissement, on ajoute 1 litre d' AzO^3H ($D = 1,4$) et 1 litre de solution de chlorure d'ammonium à 24 p. 100.

On pèse 1 à 2 gr. de l'échantillon, qu'on attaque par 60 cc. du réactif précédent ; on évapore jusqu'à fumées blanches ; on laisse refroidir ; on ajoute 100 cc. d'eau ; on fait bouillir, et l'on filtre.

P. T.

Dosage du phosphore. — M. JUPTNER von JONSTORFF, ANDREW A. BLAIR, G. DILLNER et J. E. STEAD (*Jour. of Iron and steel Inst.*, 1904). — Les auteurs, en 1901, furent constitués, par l'*Iron and steel Institute*, en comité chargé d'étudier les méthodes de dosage du phosphore et du carbone dans les aciers et de rechercher les causes de discordance des résultats obtenus par divers expérimentateurs opérant sur des échantillons semblables.

On préleva des échantillons sur les extrémités inférieures de lingots ayant des teneurs respectives en carbone de 0.1, 0.5, 1 et 1.5 pour 100. Chaque expérimentateur procéda à l'analyse par la méthode jugée par lui la meilleure.

1° *Méthode H. von Jüptner.* — On dissout 2 gr. d'acier dans 60 cc. d' AzO^3H ($D = 1.20$) ; on oxyde avec une solution suffisamment concentrée de permanganate de potassium ; on fait bouillir pendant 10 minutes au minimum ; on dissout le bioxyde de manganèse par un peu d'acide tartrique ; on alcalinise par AzH^3 ; on acidule légèrement par AzO^3H ; on laisse refroidir, et l'on ajoute 50 cc. de nitromolybdate d'ammoniaque ; on chauffe sur un bain de vapeur à 50° ; on filtre, et on lave avec AzO^3H et du nitrate d'ammoniaque ; on dissout le précipité avec AzH^3 ; on évapore dans une capsule de platine ; on filtre de nouveau, s'il est nécessaire ; on acidifie avec AzO^3H ; on évapore à siccité ; on calcine, et l'on pèse. Pour avoir la teneur en phosphore, le poids trouvé est multiplié par 0.0163.

Méthode Andrew A. Blair. — On oxyde le phosphore de l'acier par AzO^3H et par le permanganate de potassium, puis on précipite au nitromolybdate d'ammoniaque. L'acide molybdique du phosphomolybdate d'ammoniaque est réduit par le zinc et SO^2H^2 , puis titré au permanganate de potasse.

Méthode G. Dillner. — On dissout 1 gr. 64 d'acier dans AzO^3H ($D = 1.22$) ; on fait bouillir jusqu'à dissolution ; on évapore à siccité, et l'on chauffe fortement pendant 1 heure sur une plaque de fer ; on reprend par HCl et l'on évapore de nouveau à siccité pour insolubiliser la silice ; le résidu est repris par 20 cc. d' AzO^3H , avec quelques gouttes d' HCl , s'il est nécessaire ; on filtre, et l'on ajoute au filtratum son volume de nitromolybdate ; on chauffe pendant 4 heures à l'étuve à 40° ; le précipité est recueilli sur un filtre taré, puis pesé ; chaque milligramme représente 0.001 p. 100 du phosphore contenu dans l'échantillon.

L'auteur donne les indications nécessaires à la pesée du filtre taré.

Méthode J.-E. Stead. — L'auteur emploie deux modifications de la méthode à l'acide molybdique :

Pour les aciers ne contenant pratiquement pas d'arsenic ou de silicium, l'acier est dissous dans AzO^3H ($D = 1.20$) ; la solution est additionnée de permanganate de potasse et d'une quan-

tité suffisante de nitrate d'ammoniaque ; on précipite par le nitromolybdate d'ammoniaque, et le précipité est pesé sur filtre taré.

Dans cette méthode, on procède d'abord à la séparation de l'arsenic présent.

On dissout 4gr.89 d'acier dans 35 cc. d' AzO^3H ($D = 1.42$) et 25 cc. d' HCl ; on évapore à siccité ; on reprend par HCl et un peu d'eau ; on réduit le fer à l'aide de zinc en grenaille ; on dissout l'excès de zinc ; on ajoute quelques gouttes de sulfure d'ammonium, et l'on agite violemment. Le sulfure d'arsenic se précipite ; on laisse reposer pendant une nuit, ou bien, après une forte et vigoureuse agitation, on filtre de suite ; on fait bouillir le filtratum, qui contient le phosphore ; on oxyde par AzO^3H ; on concentre jusqu'à environ 70 cc. ; on ajoute AzO^3H pour oxyder le fer ; on neutralise par AzH^3 , en ajoutant ensuite un excès de 8 cc. d'alcali ; on redissout par AzO^3H jusqu'à ce que l'hydrate ferrique se redissolve difficilement, et l'on ajoute un excès de 5 cc. d' AzO^3H . S'il est nécessaire, on ramène le volume à 100 cc. ; on fait bouillir, puis on ajoute 20 cc. de solution aqueuse de molybdate d'ammoniaque à 10 p. 100 ; on agite ; on laisse reposer jusqu'à complet dépôt ; lorsque le liquide surnageant est limpide, on filtre sur un filtre taré ; on lave, d'abord, avec de l'eau à 1 p. 100 d' AzO^3H , puis trois fois à l'eau distillée ; on sèche à 110^0 environ, et l'on pèse. Le poids obtenu, divisé par 3, donne le pourcentage en phosphore.

Les auteurs ont obtenu les résultats mentionnés dans le tableau suivant :

	1	2	3	4
G. Dillner	0.0225	0.0225	0.0230	0.0300
J. Stead	0.0230	0.0245	0.0245	0.0295
H. Jüptner	0.0305	0.0320	0.0275	0.0270
A. Blair	0.0190	0.0180	0.0220	0.0260

Les résultats de M. Blair sont généralement plus faibles, tandis que ceux de MM. Dillner et Stead sont très concordants et que ceux de M. von Jüptner, sauf une exception, sont plus élevés que les autres.

P. T.

Dosage du zinc par électrolyse. — M. K. JENE (*Chemiker Zeit.*, 1905, p. 803). — On prend 0gr.5 de produit, qu'on dissout dans l'eau régale, et l'on évapore à siccité ; on reprend le résidu par SO^2H^2 étendu de son volume d'eau ; après refroidissement, on étend d'eau ; on filtre, et on lave à l'eau

chaude ; le filtratum est aussitôt soumis à l'électrolyse, en ajoutant, tout d'abord, 4 à 7 gr. de soude caustique ; on opère avec un courant de 1 ampère et 3,8 à 4,2 volts, et à une température de 50° ; la cathode est formée d'une plaque en platine cuivré ; l'opération pour la précipitation complète du zinc demande environ 5 heures. L'électrolyse se fait très bien en présence du fer, de l'aluminium et du manganèse. Si le fer est en grande quantité, l'électrolyse se fait plus lentement, mais la précipitation du zinc est toujours complète. L'oxydation que le zinc peut subir est insignifiante. Une fois l'électrolyse terminée, on lave la cathode à l'eau, puis à l'alcool ; on sèche et l'on pèse. Pour enlever le zinc de l'électrode, sans toucher au cuivre, on le trempe dans une solution d'AzO³H très étendu.

L. G.

Points de fusion. — MM. A. L. DAY et E. T. ALLEN (*Engin. and mining Journal*, 1905, p. 361). — Les auteurs ont récemment construit, au laboratoire de géologie des Etats-Unis, à Washington, un appareil destiné à produire, régler et mesurer les températures jusqu'à 1.600°. C'est une reproduction de l'échelle de température de Reichsanstalt, qui est établie à l'aide de quatre métaux : le cadmium, le zinc, l'argent et le cuivre.

Les points de fusion de ces éléments, d'après les déterminations exécutées à Washington et à Berlin, sont les suivants :

	WASHINGTON	BERLIN
Cadmium	321°7	321°7
Zinc	420°0	419°0
Argent	962°2	961°5
Cuivre (dans l'air)	1065°3	1064°9
Cuivre (dans une atmosphère réductrice).	1083°6	1084°1

P. T.

Dosage du manganèse. — M. ANDREW A. BLAIR (*Eng. and mining Journal*, 1904, p. 793). — *Dans les aciers.* — On dissout 1 gr. dans 50 cc. d'AzO³H (D = 1,135) ; après refroidissement, on ajoute 0gr.5 de bismuthate de soude ; on chauffe ; on ajoute de l'acide sulfureux, du sulfate ferreux ou de l'hyposulfite de soude en solution jusqu'à éclaircissement de la liqueur ; on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes ; on laisse refroidir à 15°, et l'on ajoute un excès de bismuthate ; on agite pendant quelques minutes ; on additionne de 50 cc. d'AzO³H (à 30 gr. par litre) ; on filtre sur un creuset de Gooch garni d'amianté, et on lave avec 50 à 100 cc. du même acide ;

au filtratum on ajoute une quantité connue de sulfate ferreux, et l'on titre au permanganate de potasse.

On prépare les liqueurs : 1^o en dissolvant 1 gr. de permanganate de potasse par litre ; 2^o 12 gr. de sulfate double de fer et d'ammoniaque dans 50 cc. de SO^4H^2 et complétant un litre.

On fait un essai à blanc sur 50 cc. d' AzO^3H .

Le titre du permanganate est fixé à l'aide du fer $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = \frac{1}{0,98214}$

ou du sulfate de manganèse ou d'un acier à teneur connue.

Dans les fontes. — On dissout 1 gr. dans 25 cc. d' AzO^3H ($D = 1,135$) ; on filtre ; on lave avec 30 cc. du même acide, et l'on continue comme pour l'acier, en répétant, s'il est nécessaire, le traitement par le bismuthate de soude, en vue de détruire tout le carbone combiné.

Dans les minerais de fer à moins de 2 pour 100 de Mn. — Dans un creuset de platine, on attaque 1 gr. par 4 cc. de SO^4H^2 , 10 cc. d'eau et 10 à 20 cc. d'acide fluorhydrique ; on chauffe jusqu'à vapeurs blanches, et l'on dissout le résidu dans 25 cc. d' AzO^3H . Si le résidu est faible, on entraîne le tout dans un ballon avec 25 cc. d' AzO^3H . Si le résidu est plus important, on le filtre ; on le calcine ; on le fond au bisulfate de potasse ; on reprend par un peu d' AzO^3H , et l'on opère, comme plus haut, sur les liqueurs réunies.

Minerais de manganèse ou minerais de fer à teneur élevée en Mn. — On opère comme ci-dessus ; on étend à 100 ou 500 cc., selon qu'il y a plus ou moins de 10 p. 100 de manganèse, et l'on opère sur 10 cc. avec 10 cc. d' AzO^3H ($D = 1,4$) et 30 cc. d'eau.

Ferro-manganèse. — On opère comme pour les aciers, en étendant à 500-1.000 cc. et opérant comme pour les minerais.

Le chrome ne gêne pas, mais le tungstène doit être séparé. S'il faut employer, dans l'attaque, l'eau régale, on chasse toute trace d' HCl par évaporations successives avec AzO^3H .

D'après l'auteur, cette méthode permet de déceler jusqu'à 0gr.000005 de manganèse dans 50 cc. de liqueur, et elle serait la plus exacte pour les teneurs supérieures à 2 p. 100 de Mn

P. T.

Dosage du manganèse dans les aciers. — P. SMITH (*Stahl und. Eis*, 1905, p. 594). — On attaque par AzO^3H ($D = 1,20$) 0gr.2 de tournures de l'acier à analyser et 0gr.2 d'un acier témoin, à teneur connue en manganèse ; on fait bouillir jusqu'à disparition de vapeurs rutilantes ; on ajoute

10 cc. d'une solution $\frac{\text{N}}{40}$ de nitrate d'argent avec 1 gr. de persulfate d'ammoniaque en cristaux ; on chauffe légèrement, et, après dissolution, on laisse refroidir dans une capsule de porcelaine ; on titre la solution rouge obtenue avec une solution d'ar-

sénite de soude jusqu'à coloration verte. (On obtient la solution titrée d'arsénite de soude en dissolvant 5 gr. d'acide arsénieux et 15 gr. de bicarbonate de soude dans 250 cc. d'eau ; on complète un litre, et l'on étend 40 cc. de cette solution à 500 cc.).

P. T.

Essai des tellurures d'or. — MM. W. F. HILLEBRAND et E. T. ALLEN (*Eng. and mining Journal*, 1905, p. 100). — Les auteurs, ayant essayé les tellurures d'or de Cripple Creek (Colorado), ont montré que l'essai au creuset donne des résultats aussi exacts que ceux obtenus par voie humide, pourvu que des corrections soient faites pour les pertes dans la coupellation et pour les quantités d'or retenues dans la scorie. Cette dernière, dans de bonnes conditions de fusion, est en général négligeable.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec une charge de : 1 *assay-ton* (29 gr. 166) de minerai ; 1 *assay ton* de bicarbonate de soude. 6 de litharge, 10 gr. de borax fondu et une couverture de sel marin. Si l'on coupe à la température de formation des cristaux de litharge, la perte par volatilisation est négligeable. La perte par absorption de la coupelle est en général très importante et augmente avec la température. Elle est plus grande avec l'or pur et les alliages pauvres en argent qu'avec les alliages riches en argent.

P. T.

Détermination du cuivre dans les scories. — M. F. X. MOONEY (*Eng. and mining Journal*, 1905, p. 68). — On pèse 5 gr. de scories ; on ajoute 20 cc. d'HCl, et l'on mélange avec une baguette de verre ; on ajoute 5 cc. d'AzO³H, et l'on agite ; on fait bouillir, et l'on évapore à siccité au bain de sable ; on ajoute 10 cc. d'HCl ; on agite encore, puis on additionne de 10 cc. de SO⁴H² ; on fait bouillir et l'on évapore à siccité ; on reprend par 40 cc. d'eau chaude ; on fait bouillir, et l'on filtre à la trompe, en employant un filtre de papier et un cône de platine, qui permettent d'opérer plus rapidement qu'avec un creuset de Gooch ; le filtratum est amené à 200 cc. avec de l'eau distillée ; on ajoute 5 cc. de SO⁴H², et le cuivre est précipité par l'aluminium : on s'assure de la précipitation complète en ajoutant 30 cc. d'eau sulfhydrique concentrée ; on décante la solution dans un vase d'Erlenmeyer, en ayant soin d'entraîner le moins possible d'aluminium ; on filtre la solution décantée, et on lave à l'eau sulfhydrique ; on verse 5 cc. d'AzO³H sur l'aluminium primitif, afin de dissoudre le cuivre qui peut encore y être adhérent ; on lave, et l'on enlève l'aluminium avec un courant d'eau, puis on réunit le cuivre ; on filtre, et l'on fait bouillir le tout pour dissoudre complètement le cuivre ; on peut alors ajouter 1 cc. de SO⁴H² et électrolyser ou bien ajouter 10 cc. d'AzH³, filtrer et titrer au cyanure de potassium. En titrant au cyanure, on

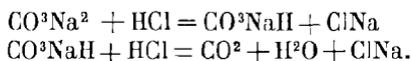
doit laisser couler ce réactif, pour le titrage, de façon à amener la décoloration en une minute environ. P. T.

Dosage du plomb par le persulfate d'ammoniaque en solution acide. — MM. M. DITTRICH et A. REISE (*Chemiker. Zeit., Rép.* 1905, p. 185). — Lorsqu'on ajoute à une solution de nitrate de plomb une solution à 10 p. 100 de persulfate d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc, qui, par la chaleur, devient noir. Mais la formation de PbO^2 , dans ces conditions, est trop lente, tandis qu'en ajoutant un peu d' AzO^3Ag , la formation de PbO^2 est beaucoup plus rapide. En chauffant pendant environ 3 heures, la précipitation est complète. Les auteurs expliquent l'intervention d' AzO^3Ag de la façon suivante : en ajoutant AzO^3Ag , il se forme du superoxyde d'argent, qui se décompose facilement en donnant de l'oxygène, qui oxyde le plomb. L'oxyde d'argent, ainsi réduit, s'oxyde à son tour au contact du persulfate d'ammoniaque. Les auteurs espèrent arriver, par cette méthode, à séparer le plomb des autres métaux.

L. G.

Le bicarbonate de soude commercial et son dosage volumétrique. — M. R. CASAMADA (*Revista de farmacia*, 1905, n° 4). — Le bicarbonate de soude officinal contient souvent du carbonate neutre de soude.

L'auteur a imaginé un procédé de dosage basé sur les deux réactions suivantes :



On commence par peser 1 à 2 gr. de sel, qu'on dissout (sans chaleur ni agitation brusque) dans 50 à 100 cc. d'eau ; on ajoute 3 gouttes de phénolphtaléine, et l'on verse HCl normal, en agitant continuellement jusqu'à décoloration ; on note le volume d'acide employé ; on additionne alors de 3 gouttes de méthylorange, et l'on continue les affusions d'acide jusqu'au moment où le liquide prend une teinte rose persistante. La quantité d'acide employé dans la première partie de l'opération, multipliée par 2, se rapporte exclusivement au carbonate neutre. Par différence avec la quantité totale employée, on obtient l'acide ayant agi sur le bicarbonate réel.

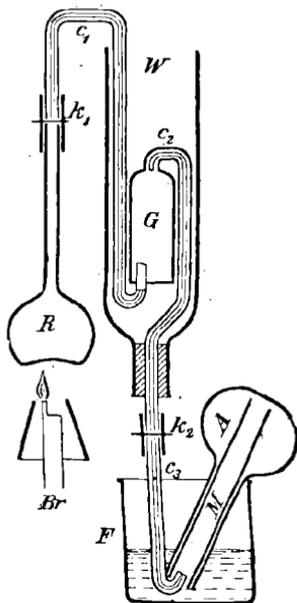
$$\begin{aligned} 1 \text{ cc. normal} &= 0 \text{ gr. } 053 \text{ } CO^3Na^2 \\ - \quad - \quad &= 0 - 084 \text{ } CO^3NaH. \end{aligned}$$

G. P.

Dosage de l'acide nitrique en présence des matières organiques. — M. le Dr B. PFYL (*Zeits., f. Unters.*

der Nahr. u. Genussm., 1905, p. 401). — Le principe de cette méthode est le suivant : on réduit AzO^3H en AzO par une solution de FeCl^2 et HCl , et l'on oxyde ensuite AzO par une solution de permanganate de potasse.

Réduction. — On prend un petit ballon à long col R, de 75 cc., qui est relié avec un tube capillaire C_1 , conduisant les gaz sous une cloche G. En K_1 se trouve une petite pince; on introduit la substance en solution dans le ballon; on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne reste que 5 cc. environ de solution, et en même temps on trempe dans l'eau la pointe du tube C_1 ; aussitôt qu'on cesse de chauffer, l'eau rentre dans le ballon; on serre la pince K_1 en laissant refroidir; on fait ensuite rentrer par C_1 20 cc. d'une solution d'environ 30 gr. de FeCl^2 et 50 cc. d' HCl (600 H^2O ; 400 HCl), et l'on ferme de nouveau K_1 ; on met le ballon sur un bain-marie, et, au bout de quelque temps, AzO^3H est réduit, et AzO se trouve absorbé par l'excès de FeCl^2 ; après $3/4$ d'heure de chauffe, on arrête l'opération; on aspire par C_1 10 cc. de SO^4H^2 au quart et préalablement bouilli; ensuite on introduit le tube C_1 sous la cloche.



Appareil laveur. — Il se compose de deux parties : la cloche G

et le col C_2 , qui est capillaire et est en communication avec un autre tube capillaire C_3 ; il est prévu avec une pince K_2 ; on remplit la cloche (avec une solution de NaOH à 15 p. 100) en aspirant par C_2 .

Absorption. — Le tube C_3 est en communication avec le ballon à absorption A; celui-ci est rempli avec SO^4H^2 au quart et bouilli; on introduit le tube agitateur M; on ferme avec le doigt le ballon, et on le renverse sous SO^4H^2 du vase F, en vidant ainsi les $4/5$ du ballon, et aussitôt on met A en communication avec C_3 ; de cette façon, l'appareil est prêt pour l'absorption; on ouvre K_1 en chauffant en R; le gaz se rassemble sous la cloche, et, à ce moment, on met en F une quantité déterminée de permanganate $\text{N}/10$; en ouvrant K_2 , le gaz passe dans l'appareil à absorption; on fait bouillir le contenu de R jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de bulles gazeuses; on chasse tout le gaz de la cloche, en remplissant avec la soude à 15 p. 100; on agite le

contenu du ballon A jusqu'à presque complète absorption du gaz, car il reste toujours une bulle gazeuse d'environ 0 cc. 1.

Titrage. — On transvase la solution du ballon A, et l'on titre l'excès de permanganate par une solution N/10 de sel de Mohr.

La solution de KMnO_4 N/10 correspond à AzO_3K N/30 et à Az^2O^5 N/60.

L. G.

Analyse de la chromite. — MM. L. PERL et V. STEFKO (*Stahl und Eis.*, 1904, p. 1373). — On chauffe 0 gr. 5 ou 1 gr. de la substance finement porphyrisée avec 3 gr. de mélange alcalin de carbonate de soude et de carbonate de potasse et 1 gr. de borax fondu ; la fusion s'opère dans un creuset de platine et dure 5 à 8 heures ; on reprend par SO_3H^2 , et l'on étend à un litre ; on prélève une partie aliquote pour le dosage du chrome (après oxydation au permanganate de potassium), soit par l'iode, soit par le sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Si l'on veut doser la silice, on évapore d'abord à siccité ; si l'on dose le chrome à l'état d'acide chromique ou de chromate de plomb, on doit oxyder au préalable au permanganate, sinon les résultats obtenus seraient trop faibles de 1 à 2 pour 100 en sesquioxyde de chrome.

P. T.

Moissanite. — Le nom de *Moissanite* est proposé par M. G. F. KUNZ (*American journal of Science*, mai 1903) pour désigner le carbure de silicium naturel qu'on rencontre dans certaines météorites et qui fut découvert par M. Henri Moissan dans une météorite d'environ 200 kilogr. du Cañon Diablo (Arizona).

P. T.

Présence du fluor dans les eaux minérales européennes ou américaines. — M. J. CASARES (*Revista de farmacia* de mai 1905). — L'auteur a rencontré le fluor dans les eaux minérales sulfurées sodiques de la chaîne des Pyrénées, dans les eaux françaises de Contrexéville, de Gazost, des Eaux-Bonnes, de la Preste, de Cauterets et dans les eaux minérales de Yellowstone Park (Amérique).

Il met en garde l'analyste contre une erreur qui consiste à toujours supposer que le fluor n'existe qu'en petite quantité dans les eaux et à ne le rechercher que dans le résidu insoluble.

Au contraire, on doit se rappeler que, pendant la concentration de l'eau, le fluor se dépose en très petite quantité à l'état de fluorure calcique, et la presque totalité du fluor reste en solution dans les eaux-mères à l'état de fluorure de sodium.

G. P.

Recherche de l'acétanilide dans la phénacétine.

— M. FULMER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 453). — On fait bouillir pendant une minute 0 gr. 1 de substance avec 1 cc. d'HCl concentré; on dilue ensuite avec 10 cc. d'eau, et l'on filtre. Le filtratum est additionné de 3 gouttes d'une solution d'acide chromique à 3 p. 100; si la phénacétine est pure, on a une solution d'un rouge rubis, et cette coloration est permanente; au contraire, si elle contient de l'acétanilide, la solution prend une teinte d'un vert foncé, et finalement on observe un dépôt.

L. G.

Méthode pour différencier la dionine de la codéine.— M. N. D. RODIONOW (*Chemiker Zeit., Rep.*, 1905, p. 187).

— La dionine (éthylmorphine) et la codéine (méthylmorphine) donnent les mêmes réactions colorées. L'auteur, pour différencier ces deux alcaloïdes, se sert du réactif de Wagner (12 gr. 7 d'iode et 18 gr. d'iodure de potassium dans 1.000 cc. d'eau); on prend 2 cc. d'une solution chlorhydrique de codéine à 1 p. 100, et l'on ajoute 10 gouttes du réactif Wagner; il se forme immédiatement un trouble d'un rouge brun, qui finit par se déposer. En agitant fortement, la couleur du précipité ne change pas et il se dépose très facilement. En prenant 2 cc. d'une solution chlorhydrique de dionine à 1 p. 100 et en la soumettant au même réactif, on obtient le même trouble coloré et le même dépôt; mais, en agitant fortement, le précipité devient d'un brun orangé, et, au lieu de se déposer, il vient au contraire surnager à la surface du liquide. Cette réaction se produit que la solution soit neutre, chlorhydrique et sulfurique.

L. G.

BIBLIOGRAPHIE

Les petits métaux (*titane, tungstène, molybdène*, par P. Trauchor, ingénieur-chimiste, 1 vol. de l'*Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire* (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris), prix : 2 fr. 50. — Les divers traités de chimie industrielle ou de métallurgie que possède actuellement la littérature scientifique ont paru négliger jusqu'ici l'étude des petits métaux, tels que le titane, le tungstène, le molybdène et le vanadium, ces éléments n'étant présentés que d'une manière vague, incomplète et sans documentation précise.

Le but de cet ouvrage est de suppléer à cette lacune en donnant un résumé aussi parfait que possible de l'histoire du titane, du tungstène et du molybdène et de leurs intéressantes applications à l'industrie sidérurgique, pour l'obtention de divers aciers spéciaux.

Cet ouvrage ne comporte pas l'étude du vanadium, ce métal ayant été déjà présenté par M. Nicolardot dans un intéressant volume de la bibliothèque de l'*Encyclopédie*.

L'examen de chacun de ces petits métaux comprend une série de chapitres donnant :

1^o L'historique et la minéralogie de l'élément étudié, les divers minéraux et minerais étant passés en revue;

2^o L'analyse des produits naturels ou industriels tels que le rutile, le wolfram, le molybdénite, le ferrotitane, le ferrotungstène, le ferromolybdène, les aciers spéciaux, etc.;

3^o Les divers procédés permettant d'enrichir les minerais et d'obtenir le métal par voie métallurgique ou électrométallurgique;

4^o La production minière et le marché de ces minerais et produits spéciaux (rutile, wolfram, molybdénite, ferrotitane, ferrotungstène, etc.);

5^o Les diverses applications du titane, du tungstène et du molybdène (métallurgie, céramique, analyse chimique, etc.), principalement à l'industrie des aciers spéciaux.

Enfin, l'ouvrage se termine par une bibliographie des ouvrages ou articles de revue traitant de ces métaux, particulièrement au point de vue métallurgique.

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, 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^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.

CHIMISTE 33 ans, très sérieux, excellentes références, connaissant le travail d'usine, parlant anglais et allemand. cherche situation de chimiste ou directeur. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales G. R.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'acide titanique dans les sols et dans les cendres de végétaux,

Par MM. H. PELLET et CH. FRIBOURG.

D'après tous les essais que nous avons faits sur le dosage de l'acide titanique dans les sols et dans les cendres, nous avons déduit deux méthodes de dosage :

1^o Une méthode colorimétrique directe, assez rapide, basée sur la réaction à l'eau oxygénée, et qui peut s'appliquer indistinctement aux sols et aux cendres, en faisant varier la quantité de matière prise pour l'essai.

La réaction colorimétrique par réduction des solutions sulfuriques de TiO^2 par le zinc demande des richesses en TiO^2 assez fortes et ne peut donc être utilisée pour un essai direct.

2^o Des méthodes pondérales, variant, comme début, suivant la teneur présumée en TiO^2 , mais se ramenant finalement à une précipitation de l'acide titanique, en solution bisulfatée à acidité déterminée, et à une purification du précipité obtenu par fusion avec du carbonate de potasse.

On vérifie les précipités par titrage à l'eau oxygénée et également par coloration avec le zinc.

I. MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DIRECTE. — Prendre 0gr.50 de terre sèche, finement pulvérisée ou 2gr.50 de cendre ; les introduire dans une capsule de platine contenant au préalable 15 gr. d'acide fluorhydrique pur ; ajouter ensuite 1 cc. de SO^2H^2 pur à 66°B ; évaporer à siccité ; détacher le résidu, ce qui est facile ; le pulvériser à la spatule et le mélanger avec 5 gr. de bisulfate de potasse (préparé synthétiquement avec les quantités théoriques de sulfate neutre et d'acide sulfurique à 66°B) ; fondre ; reprendre par l'eau distillée contenant 15 cc. de SO^2H^2 pur pour 100 cc. et à une température maxima de 60° ; laisser refroidir ; compléter 100 cc. (tout doit être *dissous*) ; prendre 1 à 10 cc., qu'on complète à 10 cc. avec de l'eau distillée ; ajouter 5 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes et examiner au colorimètre Josse ; par comparaison avec une solution d'acide titanique pur à 0gr.10 ou 1 gr. par litre, on déduit la quantité d'acide titanique.

Une solution à 1 gr. par litre donne environ 600 à 700 colories (en prenant 10 cc. et 5 cc. d'eau oxygénée).

Une solution à 0gr.10 par litre donne environ 60 à 70 colories.

II. MÉTHODES PONDÉRALES. — 1° *Pour les terres contenant environ 2 p. 100 d'acide titanique au minimum.* — Mettre dans une capsule de platine 30 gr. d'acide fluorhydrique pur et y ajouter, par petites portions, 3 gr. de terre desséchée et finement pulvérisée ; ajouter ensuite 3 cc. d'acide sulfurique pur ; évaporer au bain-marie ; calciner légèrement pour aller juste à siccité et ne pas décomposer les sulfates formés ; pulvériser grossièrement le résidu dans la capsule avec une spatule et le mélanger avec 15 gr. de bisulfate de potasse ; fondre le tout ; après refroidissement, détacher le culot de la capsule et le pulvériser grossièrement ; dissoudre ensuite dans 200 à 250 cc. d'eau à une température de 60° ; après refroidissement, compléter 300 cc. ; filtrer, afin de séparer les traces de sable (5 à 10 milligr. au maximum) ; prélever 250 cc. du liquide (c'est-à-dire 2 gr. 50 de terre), qu'on met dans un verre de 400 cc. ; sur le restant, prendre 40 cc., qu'on titre avec une solution de potasse telle que 10 cc. neutralisent 5 gr. de bisulfate de potasse ; aux 250 cc. ajouter une quantité de liqueur de potasse telle qu'ils renferment 5 gr. de bisulfate de potasse non neutralisé ; ajouter ensuite 50 cc. de solution d'acide sulfureux (à 1020-1025 de densité) fraîchement préparée ; porter à l'ébullition pendant 2 heures et ajouter deux fois, pendant la durée de l'ébullition, 50 cc. de solution sulfureuse ; filtrer et laver à l'eau bouillante ; calciner le précipité, qui est de l'acide titanique presque pur, contenant un peu d'acide phosphorique ; refondre ce précipité avec 2 gr. de carbonate de potasse pur et reprendre par l'eau bouillante ; filtrer ; laver avec une solution de carbonate de potasse à 2 p. 100. L'acide titanique reste sous forme de titanate insoluble. Une très faible partie passe en solution ; on en tient compte par un essai témoin avec les mêmes quantités d'acide titanique initial.

Le titanate insoluble est calciné, puis refondu avec 1 gr. de bisulfate de potasse ; on le précipite ensuite comme il a été dit plus haut ; le TiO_2 obtenu est calciné, et l'on y ajoute le chiffre trouvé pour la fusion du carbonate de potasse.

On rapporte à 100 gr. de terre sèche.

On vérifie sur les derniers précipités obtenus leur pureté par un titrage à l'eau oxygénée et par la réaction au zinc, en opérant sur une solution assez concentrée (5 p. 1000).

2° *Pour les terres contenant moins de 1 p. 100 d'acide titanique.* — Prendre 2 capsules de platine, et, dans chacune d'elles, mettre 5 gr. de terre séchée finement pulvérisée ; calciner, afin de détruire les matières organiques ; dans chaque capsule, mettre

40 gr. de carbonate de soude et 40 gr. de carbonate de potasse ; mélanger et fondre ; reprendre par l'eau chlorhydrique le résultat des deux fusions ; évaporer à siccité et calciner, afin d'insolubiliser la silice ; reprendre par l'eau chlorhydrique et filtrer ; calciner la silice. On a : 1° de la silice ; 2° une solution chlorhydrique.

La silice est traitée par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique et laisse un résidu sulfaté.

La solution chlorhydrique est précipitée par l'ammoniaque ; le précipité est séché à l'étuve, et le filtre seul est calciné.

L'ensemble du résidu de la silice et des précipités par l'ammoniaque est fondu avec 15 à 20 gr. de bisulfate de potasse.

On suit alors la méthode ordinaire pour la précipitation de l'acide titanique (c'est-à-dire avec 5 gr. de bisulfate non neutralisé par 250 cc. de solution).

On fait un ou deux traitements intermédiaires au carbonate de potasse fondu.

Finalement, une dernière précipitation donne l'acide titanique pur.

On le vérifie quantitativement par l'eau oxygénée, et qualitativement par le zinc.

3° *Cendres de végétaux contenant environ 0.20 p. 100 d'acide titanique.* — Attaquer 50 gr. de cendres par HCl dilué ; évaporer à siccité ; calciner ; reprendre par l'eau chlorhydrique ; séparer la silice par filtration.

On a : 1° de la silice ; 2° une solution chlorhydrique.

La silice est traitée par le mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique. On suit le traitement ordinaire, pour doser l'acide titanique, traitement qui consiste dans les opérations suivantes :

1° Fusion au bisulfate de potasse et précipitation ;

2° Fusion au carbonate de potasse ;

3° Seconde fusion au bisulfate de potasse et précipitation de l'acide titanique pur.

On fait la vérification par l'eau oxygénée et par le zinc.

Pour la solution chlorhydrique, on la concentre, et l'on y ajoute 0gr.50 de perchlorure de fer sublimé et 25 gr. de phosphate d'ammoniaque ; on évapore à siccité dans du platine, et l'on calcine jusqu'à disparition du chlorure d'ammonium ; la masse pâteuse est reprise, après refroidissement, par de l'eau chlorhydrique ; on filtre ; on lave les précipités à l'eau bouillante ; on calcine légèrement ; on fond avec du carbonate de potasse ; on reprend par l'eau bouillante ; le résidu est fondu avec du bisulfate de potasse et l'on précipite l'acide titanique.

Celui-ci est de nouveau fondu avec du carbonate de potasse, puis on traite au bisulfate et l'on précipite de nouveau.

L'acide titanique obtenu est à peu près pur. On le titre à l'eau oxygénée, et on le vérifie qualitativement par le zinc.

L'ensemble des deux résultats :

1^o Sur la silice ;

2^o Sur la solution chlorhydrique,

donne l'acide titanique total contenu dans la cendre examinée.

Nota. - Pour la solution chlorhydrique, on pourrait simplifier le traitement en employant la méthode de précipitation par le phosphate de soude et l'hyposulfite de soude en solution chlorhydro-acétique (méthode Carnot pour le dosage de l'alumine), qui précipite seul l'acide titanique de l'alumine à l'état de phosphates.

Par des traitements au carbonate de potasse, suivis de fusions bisulfatées et précipitations, on arriverait plus facilement à l'acide titanique pur.

Influence de la présence du titane sur le dosage de l'alumine, en présence de l'oxyde de fer et de l'acide phosphorique, par les principaux procédés employés à ce jour,

Par MM. H. PELLET et CH. FRIBOURG.

On peut dire qu'il existe trois méthodes générales à suivre pour doser l'alumine en présence du fer et de l'acide phosphorique ; ce sont :

1^o La méthode Lasne ;

2^o La méthode Rivot, Sainte-Claire-Deville, L'Hôte ;

3^o La méthode Carnot.

Au cours des essais faits par nous pour vérifier l'exactitude de la méthode Carnot, nous avons constaté que le titane peut en modifier les résultats ; en effet, par des essais exécutés sur des solutions pures et sur des solutions synthétiques composées, représentant à peu près la composition des cendres de certains végétaux, l'alumine ajoutée a été exactement retrouvée.

Nous avons montré que les cendres de canne à sucre renferment du titane dans une proportion sensible (0,17 p. 100) qui parfois atteint et dépasse 1, 2 p. 100 du poids des cendres. Nous avons indiqué, en outre, que l'acide titanique peut provenir presque uniquement de la présence de la terre adhérente aux végétaux, certaines terres contenant près de 2 p. 100 de titane.

Dans ces conditions, quelle que soit la cause de la présence

du titane dans la recherche et le dosage de l'alumine, on est exposé à en trouver.

Quelle est donc l'influence exercée par ce corps sur l'exactitude des résultats du dosage de l'alumine par divers procédés ?

Examinons d'abord le *procédé Carnot*.

En appliquant ce procédé tel que nous l'avons décrit précédemment pour nos essais de contrôle (1), nous avons obtenu, d'une cendre de canne, du phosphate d'alumine dans lequel le titane a été recherché.

Sur un poids de phosphate d'alumine titane de 0gr.142, nous avons dosé 0gr.010 d'acide titanique.

Voici, du reste, les détails de nos opérations :

Nous avons pris le mélange synthétique dont nous nous sommes servis pour les essais du procédé Carnot et qui contient du phosphate de soude, du chlorure de sodium, du perchlorure de fer, du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie en solution chlorhydrique (1), et nous avons préparé les trois solutions suivantes :

A (témoin).	B
50 cc. de solution synthétique	50 cc. de solution synthétique.
25 cc. de solution silicatée	25 cc. de solution silicatée.
25 cc. d'HCl pur.	25 cc. d'HCl pur.
	50 cc. de solution d'alun pur.
C	
50 cc. de solution synthétique.	
25 cc. de solution silicatée.	
25 cc. d'HCl pur.	
5 cc. de solution d'alun pur.	

Ces divers mélanges ont été évaporés à siccité, pour insolubiliser la silice, puis calcinés; nous avons repris par 35 cc. d'HCl pur et 100 cc. d'eau; nous avons filtré et lavé, et, sur le liquide, nous avons appliqué le procédé Carnot, qui nous a donné les résultats suivants :

A	B	C
1.692	6.980	4.842
1.670	6.717	4.795
0.022	0.263	0.047

Les 0.022 de A, traités par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, ont donné à peu près le même poids (0,017); on peut

(1) Voir *Annales de chimie analytiques*, 1905, p. 376.

donc dire que c'est de l'alumine apportée par le silicate de soude, et peut-être une trace de silice non insolubilisée. En retranchant ce nombre 0,022 des résultats obtenus en B et C, on a, pour B, 0,241, et, pour C, 0,025 de phosphate d'alumine, soit, en multipliant par 0,4185, 0,1008 d'alumine pour A et 0,0104 d'alumine pour B.

On retrouve donc, à peu de chose près, l'alumine ajoutée, mais on voit qu'il peut rester un peu de silice, et il y a lieu de vérifier sa présence à l'aide de l'acide fluorhydrique ou plutôt du fluorure d'ammonium, qu'on a facilement à l'état de pureté.

Afin de nous rendre compte de l'influence que peut exercer l'acide titanique dans l'exécution de la méthode Carnot, nous avons préparé les deux solutions suivantes :

A	B
5 cc. de solution d'alun pur. 10 cc. de solution bisulfatée de TiO_2 à 1 gr. par litre, (soit 0 gr.10 de TiO_2). 25 cc. d'HCl pur.	5 cc. de solution d'alun pur. 10 cc. de solution bisulfatée de TiO_2 à 1 gr. par litre, (soit 0 gr.10 de TiO_2). 25 cc. d'HCl pur. 50 cc. de solution synthétique.

Nous avons neutralisé par l'ammoniaque chacune de ces deux solutions jusqu'à précipitation persistante, puis nous avons redissous le précipité à l'aide de 4 cc. d'HCl pur; nous avons ajouté 2 gr. de phosphate de soude (soit 20 cc. de solution à 10 p. 100).

A se trouble, tandis que B reste limpide; si l'on dilue à 500 cc., A se trouble davantage et B reste toujours limpide.

Il se produit donc un phénomène très intéressant : la présence du fer, de la chaux, de la magnésie, etc. en B empêche la précipitation du titane, car il y a lieu de supposer que le précipité formé en A est du phosphate de titane. Nous avons continué la méthode Carnot, et les précipités calcinés ont donné :

A	B
9.4128	1.6905
<u>9.3750</u>	<u>1.6523</u>
0.0378	0.0382

Sans titane, on aurait, d'après nos essais antérieurs, entre 0,021 et 0,024 de précipité, soit une moyenne de 0,023; le titane introduit a donc donné $0.038 - 0.023 = 0.015$ de précipité, qui correspond à 0 gr.010 d'acide titanique pur.

Nous avons fondu les deux précipités obtenus avec 5 gr. de

bisulfate de potasse ; nous avons repris par 15 cc. de SO_2H^2 et dilué à 100 cc. ; nous avons titré à l'eau oxygénée, et nous avons, dans les deux cas, retrouvé les 0gr.010 d'acide titanique qui avait été totalement entraîné lors de la précipitation.

Les auteurs parlent peu du phosphate de titane ; ils mentionnent seulement celui qui est obtenu par précipitation directe avec des solutions titaniques additionnées d'acide phosphorique ; il se formerait, dans ces conditions, un précipité qui, séché à 100° , aurait pour formule $2\text{TiO}^2 \text{P}^2\text{O}^5$, mais on ne dit pas ce qu'il devient après calcination.

Ce corps a un poids moléculaire de 342 ($2\text{TiO}^2 = 160$ et $\text{P}^2\text{O}^5 = 142$). Les 10 milligr. d'acide titanique retrouvés, si l'on admettait le titane combiné avec l'acide phosphorique selon les proportions de la formule ci-dessus, correspondraient à $\frac{302 \times 0.010}{160} = 0,019$ de phosphate de titane. Or, nous avons trouvé 0 gr.014. Nous pensons que le composé obtenu par nous est plus riche en titane et correspond à la formule $3\text{TiO}^2 \text{P}^2\text{O}^5$.

En résumé, nos expériences prouvent qu'il y a lieu de tenir compte de l'acide titanique dans l'application de la méthode Carnot.

Il est donc certain que, dans le dosage de l'alumine dans les cendres de végétaux ou dans tout autre produit, si l'on soupçonne la présence du titane, on doit le constater et le doser ensuite par le procédé le plus simple, qui est le procédé colorimétrique décrit dans ce Recueil (1905, p. 413).

Pour cela, il suffit de faire fondre le phosphate d'alumine avec 5 gr. de bisulfate de potasse ; on dissout, et l'on amène au volume de 100 cc., puis on titre colorimétriquement le titane.

Une question se pose : doit-on retrancher le titane à l'état d'acide titanique ou à l'état de phosphate de titane, ou bien peut-on régulariser sa précipitation à l'état de phosphate de titane ? c'est ce que des essais nouveaux nous apprendront.

Evidemment cette vérification de la pureté du phosphate d'alumine s'impose dans tous les procédés où l'on obtient le phosphate d'alumine, notamment dans le procédé Lasne.

Relativement au procédé Rivot, Sainte-Claire-Deville, L'Hôte, dans lequel on sépare l'acide phosphorique, on précipite le fer et l'alumine ensemble par l'ammoniaque seule ou additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque.

Si donc il y a du titane, il se précipite avec ces deux bases, mais, comme ensuite les vapeurs d'acide chlorhydrique contribuent à former du chlorure de titane qui est volatil, il est à pen-

ser que, dans ces conditions, l'acide titanique ou le titane réduit est éliminé avec le fer.

Cependant la réduction de l'acide titanique par l'hydrogène ne paraît pas aussi facile que celle de l'oxyde de fer. D'autre part, s'il y a du phosphate de titane formé, ce corps n'est probablement pas réductible, ni volatilisable par l'acide chlorhydrique, de sorte que, dans ces conditions, on doit aussi vérifier la pureté du résidu laissé par le procédé Rivot-L'Hôte au point de vue du titane.

Des essais sont également à exécuter pour connaître exactement la manière dont se comporte le titane, lors du dosage de l'alumine par les procédés Carnot, Lasne, Rivot-L'Hôte, qui sont aujourd'hui les principaux procédés pour la séparation et le dosage de l'alumine dans n'importe quelle matière.

Nous ajouterons que le procédé Crispo, tout spécialement indiqué pour le dosage de l'alumine et du fer dans les phosphates et superphosphates, peut être appliqué aussi dans le même but.

Nous pensons pouvoir faire prochainement connaître les résultats de nos nouveaux essais.

Dosage du fer métallique dans le fer réduit,

Par MM. H. CORMIMBOEFF et L. GROSMAN.

Le fer réduit couramment employé en pharmacie est toujours constitué, tout au moins pour les produits les plus purs, par du fer métallique, de l'oxyde ferroso-ferrique, avec quelques traces de sulfure de fer et d'arséniure de fer; il est donc intéressant de pouvoir se rendre compte de la valeur d'un semblable produit, en y déterminant la quantité exacte de fer métallique qu'il contient.

Les méthodes indiquées dans ce but sont assez nombreuses, mais, ou bien elles sont imparfaites et peu constantes dans leurs résultats, ou bien elles ne sont pas pratiques.

Le Codex français recommande d'attaquer 1 gr. de fer réduit par l'acide chlorhydrique étendu et de mesurer le volume du gaz hydrogène dégagé; une semblable détermination n'est ni commode ni pratique dans le laboratoire du pharmacien; elle exige, d'une part, un appareil spécial, et, d'autre part, beaucoup de soins, si l'on veut être certain du résultat, car les analyses de gaz sont toujours très délicates; de plus, l'hydrogène dégagé n'est pas pur; il se trouve mélangé avec de

l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène sulfuré, et sa purification demande une manipulation longue et ennuyeuse.

Nous ne parlerons pas de la méthode au sulfate de cuivre, qui donne des résultats incertains; celle qui nous paraît la plus pratique est donnée par la Pharmacopée allemande IV. Elle consiste à traiter 0gr. 30 de fer réduit par 10 cc. de solution d'iodure de potassium, auxquels on ajoute 1gr. 5 d'iode pulvérisé; on agite le mélange; lorsque la solution paraît être complète, on étend à 100 cc., et 50 cc. du mélange sont décolorés par une solution d'hyposulfite de soude N/10.

Les reproches à faire à cette méthode sont les suivants: la prise d'essai est un peu faible; le temps nécessaire à l'attaque n'est pas suffisamment indiqué, et, point capital, la pesée exacte de 1 gr. 50 d'iode est une opération très délicate.

Nous avons modifié cette méthode, de manière à la rendre plus pratique et plus sûre; voici comment on opère: on prépare, d'abord, deux solutions:

1° Une solution d'iode double-normale, préparée en dissolvant exactement 254 gr. d'iode dans 360 gr. d'iodure de potassium; chaque cc. de cette solution correspond, par conséquent, à 0gr. 056 de fer (1);

2° Une solution d'hyposulfite de soude double-normale, correspondant exactement à la précédente.

Mode opératoire. — On pèse exactement 1 gr. de fer réduit, et l'on traite celui-ci par 25 cc. de la solution d'iode indiquée ci-dessus; on laisse en contact pendant six heures au moins, en ayant soin d'agiter de temps en temps; au bout de ce laps de temps, on étend d'un assez grand excès d'eau (250 à 300 cc. environ), et l'on titre l'iode restant en liberté avec la solution d'hyposulfite.

Supposons qu'on ait employé 11 cc. de cette dernière solution pour décolorer la liqueur; nous dirons 25 cc. — 11 cc. = 14 cc. de solution d'iode exigée pour l'attaque du fer; comme chaque cc. de celle-ci correspond à 0gr. 056 de fer, la quantité de fer métallique sera donc $0,056 \times 14 = 0,784$ ou 78,4 p. 100. La méthode ainsi modifiée est essentiellement pratique, car, une fois les liqueurs préparées, il n'y a plus qu'une manipulation très

(1) Il est difficile de peser exactement 254 gr. d'iode; on tourne la difficulté en pesant grossièrement 260 gr. de ce corps, qu'on dissout dans l'eau en présence de l'iodure de potassium; on amène à un litre, puis on titre exactement l'iode contenu, soit au moyen d'une liqueur type d'acide arsénieux, soit au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude; on ajoute ensuite de l'eau pour obtenir exactement 254 gr. d'iode par litre.

simple, et l'on peut conduire plusieurs essais à la fois avec la plus grande facilité.

Recherches sur le dosage et les variations de la caséine dans le lait de femme,

Par MM. G. PATEIN et L. DEVAL.

Le dosage pondéral de la caséine dans le lait de femme présente certaines difficultés, et l'acide acétique, indiqué comme agent de précipitation, expose à des chances d'erreur : si l'on en emploie une quantité insuffisante, la caséine est incomplètement précipitée ; si l'on en met trop, elle est partiellement redissoute ; de plus, la précipitation se fait souvent mal ; la caséine ne se dépose pas, et le liquide filtre très lentement. Aussi, Denigès a-t-il rendu un réel service aux chimistes en faisant connaître un procédé volumétrique, auquel il a donné le nom de *méthode cyanhydrargyrométrique*, dont le manuel opératoire définitif est décrit dans le *Journal de pharmacie et de chimie* (année 1898). Ce procédé, qui s'applique aussi bien au lait de femme qu'au lait des différents animaux, est rigoureux et rapide ; toutefois, il exige 25 cc. de lait pour le dosage de la caséine seule, et la quantité de lait de femme apportée au pharmacien permet rarement une semblable prodigalité. Ajoutons que les pharmaciens qui ne font pas couramment des analyses peuvent ne pas avoir de liqueurs titrées toutes prêtes et hésiteront à en préparer pour une occasion qui ne se renouvellera peut-être pas de longtemps.

M. Guiraud (*Le lait de femme à l'état physiologique*. — Thèse de Bordeaux, 1897) a modifié le procédé de dosage pondéral en substituant l'acide trichloracétique à l'acide acétique, comme l'avait recommandé Roux pour l'analyse du lait de vache. Il obtient ainsi, comme nous le verrons plus loin, sensiblement les mêmes chiffres que par le procédé Denigès ; mais, ici encore, il faut pouvoir consacrer au dosage de la caséine seule 10 cc. de lait, car la présence de l'acide trichloracétique rend impossible le dosage par la liqueur de Fehling, le seul applicable au dosage du sucre dans le lait de femme.

N'ayant eu à notre disposition, au cours d'une série d'analyses que nous avons faites, que quelques cc. de lait, nous avons cherché s'il ne serait pas possible : 1° de précipiter, d'une manière complète, la caséine pour la doser en poids, en employant l'acide acétique étendu, qui ne présente pas l'inconvénient que nous avons signalé à propos de l'acide trichloracé-

tique; 2^o de déterminer les éléments principaux du lait : *beurre, caséine, lactose, sels*, dans ces quelques cc. Nous avons reconnu qu'on peut arriver à ce double résultat en modifiant le procédé Adam, qui n'exige que 10 cc. de lait. Cela dit pour bien spécifier que nous présentons notre mode opératoire, non pas comme étant supérieur à ceux de MM. Denigès, Guiraud et Roux, mais comme capable de répondre aux exigences des cas particuliers qui se présentent assez fréquemment.

Nous ne décrivons pas le procédé Adam pour le dosage du beurre; nous rappellerons seulement que, pour doser la caséine dans le lait de vache d'après cette méthode, on recueille les liquides constituant le lactosérum; on les additionne de 2 cc. d'acide acétique à 15 p. 100; on parfait ensuite, avec de l'eau distillée, le volume de 100 cc. un peu forts; on agite très vivement, avec une baguette de verre, pendant une minute, et l'on voit des flocons de caséine nager dans le liquide limpide; on couvre et on laisse déposer; une fois le liquide éclairci on le verse sur un filtre taré sec, en recouvrant l'entonnoir après chaque affusion, afin de prévenir toute évaporation; on recueille ainsi un volume de liqueur variable, mais toujours à un titre dix fois plus faible que celui du lait, et dans lequel on peut doser les sels par évaporation, puis par calcination, et le lactose par la liqueur de Fheling; quant à la caséine restée sur le filtre, on la lave à l'eau distillée; le filtre est essoré entre des feuilles de papier à filtrer, séché à l'étuve et pesé après refroidissement sous une cloche à acide sulfurique; à la suite de nombreuses expériences, Adam a reconnu qu'on peut se dispenser de laver la caséine à l'eau distillée, avant d'essorer le filtre; on se borne à retrancher un centigramme du poids de la caséine brute ainsi obtenue.

Un grave reproche à faire à cette méthode, c'est qu'elle prescrit, dans tous les cas, la même quantité de 2 cc. d'acide acétique, c'est à dire d'un corps vis-à-vis duquel la caséine est singulièrement sensible. Si l'on joint à cela les différences d'alcalinité que peut présenter le lactosérum pour des causes variées (évaporation à l'air, ancienneté du réactif, etc., etc.), on comprend que le volume d'acide à employer est, au contraire, essentiellement variable et doit être déterminé avec soin dans chaque cas particulier. Aussi, quant à nous, opérons-nous toujours comme nous le décrivons plus loin pour le lait de femme.

Les erreurs dues à l'emploi de l'acide acétique suivant la méthode d'Adam ont été signalées à propos du lait de vache par M. Roux (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, année

1891, p. 129), qui a remplacé l'acide acétique par l'acide trichloracétique; celui-ci fournit la totalité des albuminoïdes, soit 1 à 2 gr. de plus par litre que par addition d'acide acétique. D'autre part, le sérum trichloracétique se prête bien à l'examen polarimétrique, mais non au dosage par la liqueur de Fehling. Or, comme le lactose, dans le lait de femme, ne peut être dosé que par ce dernier procédé, il s'ensuit que la méthode de Roux ne peut être appliquée à ce lait, si l'échantillon est tellement faible qu'on soit obligé d'effectuer le dosage du lactose sur le liquide dont on a précipité la caséine.

Adam, après avoir indiqué la correction à faire lorsqu'on ne lave pas la caséine sur le filtre, ajoute que c'est surtout pour l'analyse du lait de femme que cette marche est recommandée, la caséine de ce lait étant plus altérable et plus difficilement précipitable que celle du lait de vache. De là, d'après lui, deux prescriptions essentielles : 1^o employer, pour l'analyse du lait de femme, une liqueur galactimétrique spéciale, à peine alcalinisée, de manière à pouvoir précipiter la caséine avec aussi peu d'acide que possible ; 2^o doser la caséine à l'état brut, sans la soumettre à des lavages qui pourraient l'altérer et en redissoudre une partie. On voit combien sont vagues de telles indications. Pour les nombreuses analyses de lait de femme que nous avons à faire, nous avons employé le mode opératoire suivant : après séparation de la couche éthéro-butyrique dans le dosage du beurre par la méthode Adam, le lactosérum et les eaux de lavage sont reçus dans une éprouvette graduée de 100 cc. ; pour opérer dans des conditions toujours identiques, le volume est porté à 50 cc. ; puis, avec une petite pipette, on ajoute *goutte à goutte de l'acide acétique à 13 p. 100, en agitant continuellement* ; les premières gouttes produisent un trouble que l'agitation fait disparaître ; lorsque ce trouble devient persistant et cesse d'augmenter par une nouvelle addition d'acide acétique dilué, on en ajoute encore 1 à 2 gouttes, et l'on s'assure que le liquide a une réaction franchement acide au tournesol ; on verse alors dans l'éprouvette 30 cc. d'alcool à 90°, et l'on complète le volume de 100 cc. ; on agite vivement, et on laisse reposer après avoir recouvert l'éprouvette ; au bout de peu de temps, la partie supérieure s'éclaircit, la caséine commençant à se déposer ; on s'assure alors qu'une goutte d'acide acétique dilué ne trouble plus la liqueur, c'est-à-dire que la précipitation est complète ; la caséine se dépose lentement, et il faut attendre douze heures pour qu'elle soit bien rassemblée ; à ce moment, on décante le liquide limpide sur un petit filtre sans plis et taré (la filtration est d'autant plus rapide

qu'on a attendu plus longtemps); on verse enfin la caséine sur le filtre et l'on entraîne les dernières particules de celle-ci avec quelques gouttes d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool à 90°, qui serviront ainsi à rincer l'éprouvette et à laver le précipité sur le filtre. On peut remplacer ce lavage à l'eau alcoolisée par un rinçage de l'éprouvette contenant les dernières traces de caséine avec un peu du liquide filtré : il y aura lieu alors de faire la correction indiquée par Adam et de déduire 1 centigr. du poids de caséine brute obtenue.

De quelque manière qu'on ait opéré, on laisse égoutter; on essore le filtre par pression entre plusieurs feuilles de papier à filtrer, et on le pèse après dessiccation à l'étuve à 100° et refroidissement en présence de l'acide sulfurique. En multipliant par 100, on a le poids de caséine contenue dans un litre de lait.

Le fait d'avoir constaté, après le dépôt de la caséine, que le liquide qui surnage ne précipite plus par l'acide acétique dilué, montre qu'on a employé suffisamment de ce réactif, mais on pourrait en avoir mis un excès, qui aurait redissous un peu de caséine; aussi faut-il s'assurer que la précipitation a été complète et que le liquide filtré n'est troublé, ni par l'acide azotique, ni par le réactif d'Esbach.

En effet, si l'opération a été bien conduite, le liquide filtré reste limpide après addition de ces deux réactifs.

Le réactif de Tanret et l'acide trichloracétique donnent souvent un louche, mais celui-ci correspond à une quantité de matière albuminoïde négligeable.

Dans un certain nombre de cas, nous avons effectué le dosage de la caséine par notre procédé et par celui de Denigès; quoique les chiffres fournis par notre méthode aient été généralement inférieurs, les résultats sont très voisins de ceux de Denigès; ainsi nous avons trouvé :

Par notre procédé.	Par le procédé Denigès
8 gr. 00	9 gr. 10
10 — 50	11 — 20
12 — 30	13 — 20
11 — 40	12 — 90
10 — 00	11 — 00

Nous croyons, d'ailleurs, que la différence peut être due, en partie, à des substances autres que la caséine. M. Guiraud, avec le procédé pondéral Adam-Roux, avait obtenu des résultats analogues :

	Procédé pondéral Adam-Roux.	Procédé volumétrique Denigès.
Caséine dans le colostrum	28 gr. 50	29 gr. 50
—	22 — 50	23 — 00
—	19 — 20	19 — 50

M. Guiraud a obtenu la même concordance pour les laits exempts de colostrum, et il a entièrement confirmé les chiffres de la courbe établie par Denigès. Pour quarante-quatre échantillons de lait de femme examinés assez longtemps après l'état colostré, il a trouvé une moyenne de 11 gr. 17 de caséine par litre (14 gr. au maximum, 8 gr. 50 au minimum). Ces chiffres sont singulièrement différents de ceux qu'on rencontre dans les divers ouvrages ; on trouve, en effet :

Simon (15 observations).	35 gr. 30	de caséine par litre.
(14 —)	38 — 00	— —
Boussingault	38 — 00	— —
Henri et Chevallier	25 — 20	— —
Millon et Commaille	6 — 82	— —
A. Gautier (<i>Chimie physiologique</i> , 1874).	19 — 00	— —
Vernois et Becquerel	39 — 20	— —
Guibourt et Planchon	21 — 20	— —
Chevallier et Baudrimont	19 — 00	— —
Duclaux (<i>Le lait</i> , 1887)	9 — 80	— —
Denigès (<i>Chimie analytique</i>)	11 — 00	— —
Villiers et Collin (1900).	19 — 00	— —
Hérail (<i>Pharmacologie</i> , 1901)	17 — 60	— —
Marfan (1903).	16 — 00	— —
A. Gautier (<i>L'alimentation</i> , 1904)	22 — 90	— —

En présence de telles divergences, nous avons fait l'analyse du lait d'un certain nombre de nourrices. Grâce au concours de M. le Docteur Bonnaire, accoucheur de l'hôpital Lariboisière, que nous sommes particulièrement heureux de remercier ici, nous avons pu nous procurer des laits très variés comme âge et comme origine. M. Deval, dans un travail spécial, publiera les résultats obtenus pour les différents éléments de ces laits ; le tableau suivant indique seulement les chiffres de la caséine par litre de lait :

Age de la femme.	Parité.	Age du lait en jours depuis l'accouchement.	Nombre d'analyses.	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
22 ans	I	262 j. à 276 j.	10	9,50	6,75	8,00
22 —	I	68 j. à 73 j.	4	9,50	8,40	8,96
28 —	II	67 j. à 289 j.	35	12,80	6,50	9,21
27 —	II	170 j. à 390 j.	26	11,80	7,00	8,55
32 —	VI	24 j. à 65 j.	9	13,50	5,00	8,83
18 —	I	10 j. à 25 j.	3	17,50	9,00	14,16
17 1/2	I	43 j. à 55 j.	3	17,50	9,00	13,16
22 —	I	158 j. à 193 j.	4	10,20	5,90	8,21

sout ensuite dans le sulfate ferrique et SO_4H^2 , et l'on titre par le permanganate de potasse le sulfate ferreux ainsi obtenu.

PRÉPARATION DES LIQUEURS.

A. *Liqueur de cuivre.*

40 gr. de sulfate de cuivre
par litre.

B. *Liqueur alcaline.*

200 gr. de sel de Seignette
150 gr. de soude caustique
q. s. d'eau pour faire 1 litre.

Mélanger 20 cc. de A et 20 cc. de B.

C. *Liqueur de fer.*

50 gr. de sulfate ferrique
200 gr. d'acide sulfurique
q. s. d'eau pour faire 1 litre.

D. *Permanganate de potassium.*

5 gr. de permanganate pour
1000 cc.

On titre par l'acide oxalique $\frac{N}{10}$

Après avoir introduit 5, 10 ou 15 cc. d'une solution sucrée à 0,5 p. 100 dans une fiole conique, on ajoute 40 cc. du mélange A et B; on complète 60 cc.; on fait bouillir exactement pen-

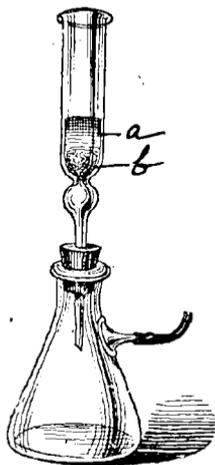


Fig. 1.

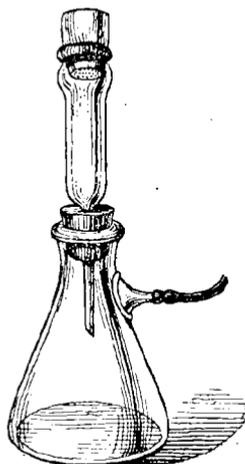
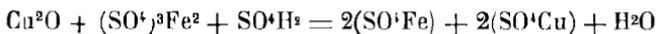


Fig. 2.

nant 3 minutes, et l'on verse le plus rapidement possible le liquide chaud sur un filtre Soxhlet à amiante (fig. 1) ou dans un creuset de Gooch (fig. 2) (1) relié à la trompe à vide par la fiole à filtration.

(1) Ce creuset, qui est en porcelaine, est percé de petits trous à sa partie inférieure; on le garnit d'une couche d'amiante en bouillie de quel-

En *b*, on met 1 cc. d'amiante tassée et en *a* une couche plus mince de bouillie d'amiante et d'eau (le liquide doit filtrer modérément); on jette sur le filtre le moins possible d'oxydule de cuivre, et on le lave plusieurs fois par décantation à l'eau chaude; on jette les eaux de lavage, et on lave la fiole à l'eau distillée; on verse alors sur l'oxydule de cuivre 10 cc. environ de la solution ferrique, et l'on jette le tout sur le filtre. Il se produit la réaction suivante :

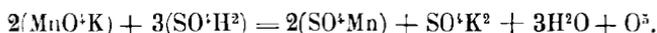


On lave deux ou trois fois la fiole et le filtre à l'aide de la solution ferrique, de manière à n'employer en tout que 20 cc. environ. Afin de faciliter la dissolution, il faut mettre en suspension, avec un agitateur, la partie *a* du filtre d'amiante pendant la filtration (1); on lave deux ou trois fois à l'eau chaude, et l'on titre au moyen du permanganate de potasse.

N. B. — Il est indispensable, lorsqu'on prépare la liqueur ferrique, d'ajouter goutte à goutte le permanganate, pour obtenir juste la coloration rose, car le sel ferreux, qui existe toujours en petite quantité dans le sulfate ferrique, fausserait les résultats si on ne l'oxydait pas.

TITRAGE DES LIQUEURS. — Il suffit, pour la conduite des opérations, de titrer le permanganate à l'aide de l'acide oxalique N/10 (on emploie 20 cc. de ce dernier) et d'exprimer le titre en cuivre métallique.

On sait que :



D'autre part, on sait qu'il faut 5 molécules d'acide oxalique pour s'emparer de 50.

Donc 2 molécules de permanganate (315,85) correspondent à 5 molécules d'acide oxalique (630) ou, en prenant la moitié de ces poids, pour simplifier, 157,9 de permanganate correspondant à 315 d'acide oxalique.

Supposons que nous ayons trouvé 12 cc. 6 de permanganate pour 20 cc. d'acide oxalique N/10; 20 cc. d'acide oxalique N/10 contiennent 0 gr. 126 d'acide, ce qui correspond, d'après les rapports ci-dessus, à 0 gr. 06315 de permanganate de potasse.

ques millimètres d'épaisseur, qu'on a soin de tasser avant chaque opération.

(1) C'est là la partie la plus délicate de l'opération, car il ne faut pas qu'il reste la moindre parcelle d'oxyde emprisonnée dans l'amiante. Les manipulations sont rendues plus faciles par l'emploi du creuset de Gooch.

12cc.6 de permanganate contenant 0gr.06315 de ce sel, il en résulte qu'un litre de liquide renferme 5gr.0119 de permanganate.

Pour calculer l'équivalence de cette liqueur en cuivre métallique, il faut remarquer que 2MnO^{K} donnent 50 et que 5Cu^{O} prennent 50 pour donner 40 CuO.

157,9 de permanganate correspondent donc à 316,5 de cuivre métallique, et, par suite, la liqueur renfermant 5gr.0119 de permanganate correspond à 10gr.045 de Cu par litre.

Le rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{sucré}}$ sera établi une fois pour toutes ; il suffira ensuite de titrer la solution de permanganate par rapport à l'acide oxalique N/10.

On prépare une solution de sucre inverti à 0,5 p. 100, et l'on emploie des doses croissantes de cette solution. Il résulte de nombreuses expériences que la courbe qu'on peut établir est une ligne droite pour les proportions de sucre comprises entre 25 et 75 milligr. En deçà et au delà, il devient nécessaire de faire de nombreuses déterminations pour établir une courbe exacte.

FORMULES PERMETTANT DE CALCULER IMMÉDIATEMENT LE TITRE EN CUIVRE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE. — Si n représente le nombre de cc. de permanganate employé pour saturer 20 cc. d'acide oxalique normal, on aura $\frac{126,579}{n} = \text{titre en Cu de la liqueur de permanganate.}$

Si nous faisons $n = 12,6$, nous écrivons :

$$\frac{126,579}{12,6} = 10,045.$$

Si 10,045 correspondent à 1000 cc.,

0,010045 correspondent à 1 cc. = coefficient.

Il suffit donc de multiplier le coefficient par le nombre de cc. de permanganate employé pour l'oxydation du sel ferreux, si l'on désire connaître la quantité de cuivre correspondant au glucose.

TABLEAU PERMETTANT D'ÉTABLIR UNE COURBE. — La solution sucrée renfermant exactement 0,52035 de glucose p. 100,

Solution sucrée					
2 cc. 5	contenant	13	milligr. de glucose =	2 cc.65	de MnO^{K} .
5 cc.	—	26	—	=	5 cc.20 —
7 cc.5	—	39	—	=	7 cc.50 —
8 cc.8	—	44,2	—	—	8 cc.65 —
10 cc.	—	52,03	—	=	10 cc.0 —

Solution
sucrée

11 cc.3	contenant 59,84 milligr. de glucose =	11 cc.12 de MnO ⁴ K.
12 cc.5	— 63,03 —	= 12 cc.0 —
13 cc.5	— 70,24 —	= 13 cc. —
15 cc.	— 78,05 —	= 14 cc.2 —

Or, le titre en Cu de notre MnO⁴K étant 10,045 p. 1.000, on aura pour 1 cc. = 0,010045.

Ce qui donnera :

cc. de permanganate	Coefficient	Cu	Milligr. de glucose
2,65	× 0,010045	= 26,619	correspondant à 13
5,20	× 0,010045	= 52,23	— 26
7,50	× 0,010045	= 75,33	— 39
8,65	× 0,010045	= 86,89	— 44,2
10,0	× 0,010045	= 100,45	— 52,03
11,12	× 0,010045	= 112,50	— 59,84
12	× 0,010045	= 120,54	— 63,03
13	× 0,010045	= 130,58	— 70,24
14,2	× 0,010045	= 142,63	— 78,05

Fleur de soufre et soufre sublimé.

Nous avons reproduit, dans le numéro de ce Recueil du mois d'octobre dernier, un article du *Bulletin de la Société des agriculteurs de France* contestant la valeur du procédé de titrage des soufres sublimés, publié par M. Domergue dans les *Annales de chimie analytique* du 15 décembre 1904.

En réponse à l'article paru dans le *Bulletin de la Société des agriculteurs de France*, M. le professeur Domergue a adressé au président de cette Société la note suivante, que nous sommes heureux de reproduire nous-mêmes et qui contribuera, nous en sommes persuadés, à réduire à néant les objections de l'auteur de l'article du *Bulletin de la Société des agriculteurs de France*.

« Monsieur le Président de la Société des agriculteurs de France,

« Le compte rendu de la séance de la section de viticulture du 26 juin 1905 (1) contient une communication du laboratoire de la Société des agriculteurs de France au sujet d'un article

(1) Numéro du *Bulletin de la Société des agriculteurs de France* du 1^{er} août 1905.

que j'ai publié dans les *Annales de chimie analytique* sur le soufre sublimé.

« L'auteur anonyme de cette communication ayant cru devoir critiquer les conclusions de mon article, je viens vous prier d'accueillir la rectification que j'ai l'honneur de vous adresser à ce sujet.

« Ce que j'ai cherché à établir, c'est, d'abord, une distinction de dénomination entre les divers produits qu'on extrait d'une chambre de condensation, et ensuite une méthode permettant de classer commercialement ces divers produits.

« *Dénomination.* — On devrait réserver le nom de *fleur de soufre* au produit présentant la forme utriculaire et donner le nom de *soufre sublimé* à l'ensemble des produits de condensation, abstraction faite du candi, qui est du soufre fondu.

« *Classement.* — Si l'on admet ces dénominations, un soufre sublimé sera classé suivant sa richesse en soufre utriculaire ou fleur de soufre, c'est-à-dire en insoluble au sulfure de carbone. Or, il résulte de mes expériences qu'on peut prendre 33 p. 100 comme chiffre moyen d'insoluble dans la fleur de soufre pure; par conséquent, la teneur en fleur de soufre d'un soufre sublimé commercial sera égale au poids d'insoluble dans le sulfure de carbone multiplié par 3.

« En admettant, comme limite inférieure du phénomène de *rétrogradation* (analogue à celui qu'on observe dans les superphosphates), le chiffre de 12 p. 100, il en résulte que :

« Un soufre renfermant moins de 12 p. 100 d'insoluble au sulfure de carbone devra être considéré comme additionné de trituré; mais un chiffre d'insoluble supérieur à 12 p. 100 n'indique pas fatalement la pureté du produit. Si je reprends les exemples cités par le chimiste anonyme, j'arrive à des conclusions différentes.

« Dans le premier, un soufre contenant, à l'origine, 30 à 35 p. 100 d'insoluble et rétrogradant à la longue jusqu'à 12 p. 100 ne sera pas, pour cela, considéré comme additionné de trituré, mais bien comme renfermant 36 p. 100 de fleur de soufre au moment de l'expérience. Dans ce cas, la garantie d'insoluble est variable avec le temps; c'est donc une affaire d'entente entre le fabricant et son acheteur.

Dans le deuxième exemple, si l'on soumet à mon analyse un mélange à parties égales de sublimé à 26 à 30 p. 100 d'insoluble et de trituré, ma conclusion sera que le produit examiné renferme 39 à 45 p. 100 de fleur, et le *sourire ironique* dont

parle mon honorable contradicteur fleurira, non pas sur les lèvres du marchand, mais bien sur les miennes:

« J'espère, Monsieur le Président, que ces explications, que vous trouverez peut-être un peu longues, convaincront les membres de votre Société et vous permettront de rétablir la vérité.

« Veuillez agréer, etc. .

« A. DOMERGUE ».

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'aldéhyde formique. — M. THÉVENON (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'août 1905). — Le procédé que propose M. Thévenon consiste à ajouter à la solution dans laquelle on recherche le formol des cristaux de métol (sulfate de méthylparamidophénol); il se produit, si la solution contient du formol, une coloration rouge-grenat, qui se développe lentement à froid. plus rapidement à chaud.

Il faut éviter de dépasser la température de 75°, qui nuirait à la réaction et ferait virer la coloration au jaune-brun.

Cette réaction n'est empêchée ni par les acides acétique ou lactique, ni par le sulfate de magnésie ou le sulfate de soude. Au contraire, la soude et les alcalis modifient la réaction et font virer la couleur rouge au rouge-brun.

La réaction est sensible même avec une solution ne contenant que 1 p. 10.000 de formol à 40 p. 100

Pour rechercher le formol dans le lait, on précipite la caséine par quelques gouttes d'acide acétique dilué au 1,5, et l'on filtre; au lacto-sérum obtenu, on ajoute un excès de cristaux de métol, et l'on plonge le ballon dans un bain-marie dont la température ne dépasse pas 75°; au bout d'une demi-heure, la réaction est complète.

Analyse rapide des matières sucrées (lévulose, glucose et saccharose. — M. BLAREZ (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet-août 1905). — J'ai publié, en 1903, dans le *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* (p. 232 et 353) une *Étude sur les matières sucrées les plus importantes des vins et des moûts de raisins*. Dans ce travail, j'ai indiqué les formules que j'avais établies expérimentalement pour calculer les deux sucres (lévulose et glucose) dans les mélanges ne renfermant que ces deux matières, formules qui sont :

$$\text{Lévulose p. 1000} = \frac{P \times 0,484 + \alpha}{1,35}.$$

$$\text{Glucose p. 1000} = P - \text{lévulose.}$$

formules dans lesquelles P représente la somme des deux sucres par litre de solution, et α la déviation en degrés saccharimétriques, à la température de 15°, l'observation se faisant dans un tube de deux décimètres, avec le polarimètre à pénombre, à la lumière monochromatique jaune.

J'ai attiré tout particulièrement l'attention sur la nécessité de faire l'examen polarimétrique à la température de 15°, car, sur les deux sucres (glucose et lévulose), si le pouvoir rotatoire du premier n'est pas sensiblement modifié par une petite variation de température, il n'en est pas de même du second. Si l'on fait la lecture du polarimètre à une température supérieure à 15°, et qu'il s'agisse d'un mélange à parties égales de glucose et de lévulose, les calculs indiquent un excès de glucose sur le lévulose, excès d'autant plus grand que la température sera plus élevée. Au contraire, si la lecture est faite au-dessous de 15°, l'inverse a lieu, et le calcul indique la prédominance du lévulose.

Il est à la rigueur possible de faire les lectures à 15°, mais, dans la pratique courante, dans le fort de l'hiver ou en plein été, la chose n'est pas toujours très commode ; aussi, ai-je pour ainsi dire renoncé, lorsqu'il s'agit de déterminations usuelles, à opérer rigoureusement à 15° ; je fais la lecture saccharimétrique à la température du laboratoire, température que je détermine sur le liquide polarisé immédiatement après l'observation, et j'effectue une correction. C'est cette correction dont je vais donner les formules.

Un premier cas à considérer est celui où l'on se trouve en présence de gluco-lévulose formé exactement de parties égales de glucose et de lévulose.

J'ai préparé différentes solutions de sucre interverti à doses oscillant entre 10 et 50 p 100. Pour chacune de ces solutions, j'ai déterminé la déviation saccharimétrique à deux températures quelconques, différant de 8 à 10°, et oscillant entre 10° et 25°. Dans chacun de ces cas, j'ai divisé la différence entre les deux lectures extrêmes, d'abord par le nombre de degrés compris entre celle des deux lectures, puis par la déviation observée à la température la plus basse. J'ai ainsi obtenu des chiffres excessivement voisins de 0,014, que j'ai été conduit à adopter. Du reste, les expériences ont été faites à des époques très éloignées les unes des autres.

Il résulte de ce fait que, si à 50° une solution de gluco-lévulose dévie de 1° saccharimétrique à gauche, sous deux décimètres d'épaisseur, à la température de $\theta \pm 1^\circ$, la déviation sera

$1 \pm 0,014$, car l'élévation de température diminue la déviation lévogyre, et la diminution de température l'augmente.

Cela étant posé, voici la formule de correction :

La déviation à 15° est égale à la déviation à θ° , augmentée ou diminuée du produit de cette même déviation à θ° par autant de fois $0,014$ qu'il y a de degrés entre θ° et 15° , c'est-à-dire :

$$D \text{ à } 15^\circ = d \text{ à } \theta \pm d \times [0,014 \times \text{la différence entre } \theta^\circ \text{ et } 15^\circ].$$

Si $\theta > 15$, il faut le signe +.
Si $\theta < 15$, il faut le signe -.

J'ai vérifié l'exactitude de cette formule entre 10 et 25° , limites de températures qu'il est facile de ne pas dépasser dans un laboratoire.

Il y a à examiner un deuxième cas, celui dans lequel il n'y a pas parties égales de glucose et de lévulose.

S'il est utile de faire subir à la lecture saccharimétrique une correction, cela est dû à la présence du lévulose dans le liquide polarisé. S'il n'y avait pas de lévulose, et si tout le sucre était du glucose, le chiffre correctif $0,014$ deviendrait égal à zéro ; tout le second membre de l'équation serait nul, et la lecture directe à θ° pourrait être considérée comme si elle avait été faite à 15° .

Si, au contraire, il n'y avait que du lévulose en tant que sucre réducteur, au lieu de moitié glucose et moitié lévulose, il est facile de comprendre que ce même coefficient de correction devrait être doublé, c'est-à-dire rendu égal à $0,028$.

En somme :

Si tout glucose, coefficient correctif	Zéro.
Si 1/2 glucose 1/2 lévulose, coefficient correctif.	0,014
Si tout lévulose, coefficient correctif	0,028

Tous les cas possibles, lorsqu'il n'y a que ces deux sucres en présence, sont compris entre ces deux extrêmes, et, si l'on voulait faire subir une correction rationnelle à la lecture, il faudrait, d'abord, que le problème fût résolu et non à résoudre, pour connaître la valeur du coefficient correctif à employer.

En appelant A la proportion de lévulose dans le mélange pour 100 parties de sucres (glucose et lévulose), le coefficient correctif serait égal à

$$\frac{0,028}{100} \times A.$$

Dans le tableau ci-dessous, j'ai calculé les coefficients relatifs à des mélanges dans lesquels la proportion de lévulose croît de 0 à 100, pendant que celle de glucose décroît dans les mêmes proportions.

Lévulose p. 100	Glucose p. 100	Coefficient de correction	Rapport $\frac{P}{\alpha}$	Déviatiou
0	100	0,000	2,06	Dextrogyre
10	90	0,0028	2,9	—
20	80	0,0056	4,9	—
30	70	0,0084	12,8	—
35	65	0,0098	∞	Presque nulle
40	60	0,0112	17,83	Lévogyre.
45	55	0,0126	8,03	—
50	50	0,0140	5,23	—
55	45	0,0154	3,86	—
60	40	0,0168	3,06	—
65	35	0,0182	2,54	—
70	30	0,0196	2,16	—
80	20	0,0224	1,67	—
90	10	0,0252	1,36	—
100	0	0,0280	1,15	—

S'il n'est pas possible de savoir exactement et *a priori* le coefficient correctif à employer, on peut suffisamment le pressentir lorsqu'on connaît :

1^o La quantité de sucres réducteurs (glucose et lévulose) rapportés au litre ;

2^o La déviation pour deux décimètres à la température de l'observation (si elle est comprise entre 10 et 25°)

On doit, tout d'abord, savoir qu'aux températures comprises entre 10 et 25°, les solutions de lévulose et de glucose mélangés sont *dextrogyres*, lorsque la proportion de lévulose est inférieure à 30 p. 100 par rapport à la quantité totale des deux sucres.

On doit encore savoir que, lorsque cette même proportion centésimale de lévulose est voisine de 33 à 35 p. 100, les solutions n'ont qu'une très faible action sur la lumière polarisée (par suite de compensation).

Enfin, lorsque la proportion centésimale de lévulose dépasse 40 p. 100, le mélange des deux sucres est nettement *lévogyre*.

Dans le premier comme dans le dernier de ces trois cas, si l'on divise le poids de sucre total réducteur P par litre (dosé par les liqueurs cupriques) par la déviation polarimétrique α , dextrogyre ou lévogyre, on obtient un rapport $\frac{P}{\alpha}$, qui, par sa valeur, indique, comme je l'ai établi précédemment, les proportions centésimales et respectives des deux sucres (glucose et lévulose).

Ce sont ces rapports que j'ai inscrits dans la quatrième colonne du tableau précédent.

Exemple : Une solution sucrée renferme 200 gr. de sucre réducteur par litre ; elle dévie, à 20°, de 100 divisions à gauche.

Le rapport $\frac{P}{\alpha}$ à 20° sera : $\frac{200}{100} = 2$.

Ce nombre 2 étant très rapproché du chiffre 2,16, qu'on trouve dans le tableau, le coefficient correctif sera de 0,0196, et, si l'on veut avoir la déviation à 15°, on la calculera ainsi :

$$D \text{ à } 15^\circ = 100^\circ + 100^\circ [0,0196 \times (20 - 15)] = 109^\circ,8.$$

Il est très fréquent qu'on ait à analyser des mélanges de saccharose, de lévulose et de glucose. En se servant des formules que je vais indiquer, le problème est aussi simplifié que possible, et les résultats sont suffisamment précis, attendu que, quoi qu'on fasse et quelle que soit la complexité des formules dont on peut faire usage, ils ne peuvent être qu'approximatifs.

Les trois exemples que je vais citer suffiront pour montrer la simplicité de ces analyses par l'emploi des formules et des tableaux que j'ai dressés.

1° *Vin blanc très sucré et alcoolisé (moût mûté à l'alcool)*. — L'analyse relative aux matières sucrées a fourni :

Sucre réducteur (dosage direct par liqueur cupro-potassique) . . .	188 gr. 00 p. 1000
Sucre réducteur total après inver- sion	188 gr. 00 p. 1000

Il n'y a donc pas de saccharose.

Déviation polarimétrique (pour 2 décimètres) à 21° = 34°3 à gauche.

Si l'on divise 188 par 34,3, on trouve 5,4. Ce chiffre étant plus voisin de 5,23 que de tout autre, il faut prendre le coefficient correctif 0,014.

La déviation à 15° sera alors calculée ainsi :

$$34^\circ3 + 34^\circ3 [0,014 \times (21 - 15)] = 37^\circ2.$$

et l'on n'aura plus qu'à calculer au moyen des formules rappor-
tées au début de ce travail.

$$\text{Lévulose p. 1000} = \frac{188 \times 0,484 + 37^\circ2}{1,35} = 94,95.$$

$$\text{Glucose p. 1000} = 188 - 94,95 = 93,05.$$

Ces deux quantités étant très voisines, le sucre de ce vin est donc du sucre interverti avec une très légère prédominance de lévulose, comme s'il y avait eu un commencement de fermentation immédiatement arrêtée par mûtage à l'alcool.

2° *Fruits au jus sucré*. — L'analyse du jus a donné :

Sucre réducteur direct (dosage par la liqueur cuprique).	102 gr. 00 p. 1000
Sucre réducteur total dosé après inversion par la liqueur cuprique.	330 gr. 00 p. 1000

Ce dernier chiffre montre la présence du saccharose, dont la proportion est de :

$$[330 \text{ gr.} - 102 \text{ gr.}] \times 0,95 = 216 \text{ gr.} 60 \text{ p. } 1000.$$

L'examen polarimétrique, après inversion à 19° dans un tube de deux décimètres, a donné une déviation lévogyre de — 59°3.

Si l'on divise 330 par 59,3, on obtient 5,5, nombre se rapprochant assez de 5,23 pour qu'on puisse employer le coefficient correctif 0,014.

La déviation à 15° sera donc :

$$59^{\circ}3 + 59^{\circ}3 [0,014 \times (19 - 15)] = 62^{\circ}6.$$

$$\text{Le rapport } \frac{P}{\alpha} \text{ est égal à } \frac{330}{62^{\circ}6} = 5,27.$$

Ce rapport 5,27 montre que le sucre polarisé est du sucre interverti, formé de parties égales de glucose et de lévulose.

Du reste, en effectuant les calculs, on a :

$$\text{Lévulose p. } 1000 = \frac{330 \times 0,484 + 62^{\circ}6}{1,35} = 164 \text{ gr.} 7 \text{ p. } 1000.$$

$$\text{Glucose p. } 1000 = 330 - 164,7 = 165 \text{ gr.} 3 \text{ p. } 1000.$$

Ces deux nombres peuvent être considérés comme identiques.

Donc ce jus sucré renferme par litre :

216 gr. 60 de saccharose et 102 gr. de sucre interverti, provenant soit du fruit, soit de l'inversion partielle du saccharose employé pendant la préparation.

3° *Fruits au jus sucré.* — L'analyse du jus a donné :

Sucre réducteur dosage direct (par liqueur cuprique)	216 gr. 6 p. 1000
Sucre réducteur total après inversion (par liqueur cuprique)	420 gr. 80 p. 1000

Ce dernier chiffre indique la présence du saccharose dans la proportion de :

$$[420,80 - 216,60] \times 0,95 = 194 \text{ gr. p. } 1000.$$

L'examen polarimétrique, après inversion, à la température de 13°, a donné, dans un tube de deux décimètres, une déviation lévogyre de — 25°.

Si on divise 420,80 par 25, on obtient le rapport 17,8, qui montre un notable excès de glucose par rapport au lévulose. Ce rapport montre, en outre, qu'on peut appliquer le coefficient correctif 0,0112.

La déviation à 15° sera donc :

$$25^{\circ} - 25^{\circ} [0,0112 \times (15 - 12)] = 24,2.$$

En effectuant les calculs, on aura :

$$\text{Lévulose} = \frac{420,80 \times 0,484 + 24,2}{4,35} = 168 \text{ gr. } 80 \text{ p. } 1000.$$

$$\text{Glucose} = 420,80 - 168,80 = 252 \text{ gr. } 00 \text{ p. } 1000.$$

Excès du glucose sur le lévulose = $252,00 - 168,80 = 83 \text{ gr. } 20$
p. 100.

La composition de la matière sucrée de ce jus est donc :

<i>Saccharose</i>	194 gr.00 p. 1000
<i>Sucre interverti</i>	133 gr.40 p. 1000
<i>Glucose</i> (d'une autre origine).	83 gr.20 p. 1000

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du bismuth à l'état de molybdate double de bismuth et d'ammoniaque. — MM. ED.-H. MILLER ET F. VAN DYKE CRUSER (*Journ. of amer. chem. Society*, 1905, p. 16). — Dans cette méthode, le bismuth est précipité à l'état de sel double (*molybdate de bismuth et d'ammoniaque*), qui, après calcination, est pesé à l'état de $\text{Bi}^2\text{O}^3\text{4MoO}^3$.

Pour faire une semblable détermination, un grand excès (4 ou 5 fois la quantité théorique) de molybdate d'ammoniaque est ajouté à la solution de nitrate de bismuth; on ajoute quelques gouttes de rouge Congo et de l'ammoniaque diluée, jusqu'à ce que la solution devienne rose; on ajoute un peu d' AzO^3H étendu, jusqu'à ce que la liqueur teintée prenne une coloration lilas; on dilue le tout à 150 ou 200 cc., et l'on chauffe légèrement, en agitant de temps à autre; lorsque la solution a atteint 50 ou 60°, elle est filtrée dans un creuset de Gooch, et le précipité est lavé avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 3 p. 100, jusqu'à ce que le volume du filtrat soit de 400 ou 500 cc.; le creuset, muni de son couvercle, est chauffé à 160°, et lorsque le précipité est parfaitement sec, on l'humecte avec quelques gouttes d' AzO^3H concentré, on chauffe au bec Bunsen, de façon que le fond du creuset atteigne le rouge sombre; on répète le traitement par AzO^3H , et l'on chauffe jusqu'à ce que le précipité soit d'une belle coloration jaune et que son poids reste constant.

Les résultats obtenus par cette méthode donnent un maximum d'erreur de 0 gr. 0011 pour 0 gr. 3 de bismuth.

H. C.

Tableau d'essai et de valeur monétaire pour l'or.

— R. J. HOLLAND (*Mining Magazine*, 1905, p. 525). — Aux Etats-Unis, l'or et l'argent, sous forme de métal pur, d'alliages (lingots) ou de monnaie, sont estimés en poids *troy*, et la valeur du poids est exprimée en *onces troy*, avec l'emploi de *penny-weights* et de *grains* pour les parties décimales d'une once ; il en est généralement de même en Angleterre, en Australie, dans l'Afrique du Sud, etc., tandis que, dans les pays où le système métrique est en vigueur, les poids d'or sont exprimés en grammes, kilogrammes.

La valeur monétaire, en monnaie d'or, d'une quantité donnée d'or pur dépend de la valeur donnée au type légal des unités monétaires respectives.

L'unité monétaire, aux Etats-Unis, est le dollar-or. Son poids est fixé à 25grains8 d'or à 900 millièmes de fin, c'est-à-dire que 900 millièmes de métal pur équivalent à 23grains22 d'or pur ; en effet, $25.8 \times 900 = 23.22$.

En d'autres termes, 800 dollars-or, au type légal à 900 millièmes de fin, pèsent exactement 43 onces et contiennent 38.7 d'or pur. Calculée avec l'une ou l'autre de ces valeurs types, la valeur légale d'une once d'or pur est de 23.6718346 dollars-or américains. On emploie généralement la valeur de 20 dollars 67 par once.

D'une même manière, on obtiendrait les valeurs monétaires par once ou par kilogramme d'or pur pour les unités monétaires des autres pays (livre sterling, franc, mark, etc.).

Dans les essais de minerais pour or et argent, les unités de poids ordinairement employées aux Etats-Unis sont :

1° la tonne de 2.000 livres avoir du poids pour la pesée des minerais ;

2° le système des poids de l'*assay-ton*, proposé par le professeur Chandler, de l'Université Columbia, pour la pesée des essais de minerais ;

3° l'*once troy* pour la teneur en or fin par tonne.

L'*assay-ton* est le rapport numérique d'une tonne avoir du poids à une once *troy*, exprimé en milligrammes. Ce rapport est de 29milligr.466.

Donc, en prenant 1 *assay ton* (A. T.) comme prise d'essai d'un minerai, le nombre de milligr. d'or ou d'argent obtenu dans l'essai donne directement la teneur en onces de métal précieux à la tonne de minerai.

La valeur monétaire correspondant en monnaie d'or américaine de l'or fin contenu est obtenue en multipliant la teneur en

onces par la valeur monétaire légale d'une once d'or fin, soit 20.67 dollars-or (U. S.).

Dans les pays employant la tonne métrique (2.204 livres 622 *avoir du poids*) ou la longue tonne (2.240 livres *avoir du poids*), un même calcul donnerait l'*assay-ton* pour ces deux nouvelles bases.

L'auteur donne, sous forme de tableau, les valeurs monétaires correspondant à des teneurs variant de 1 once jusqu'à 680 onces à la tonne *avoir du poids*.

P. T.

Emploi de l'anode tournante et de la cathode de mercure, en analyse électrolytique. — MM. LILY G. KOLLOK ET EDGAR F. SMITH. (*Proceed. amer. phil. Soc.*, 1905, p. 137.) — Des recherches antérieures ont montré qu'en analyse électrolytique, l'anode tournante permet l'emploi de courants plus intenses, avec un dépôt métallique complet en très peu de temps ; de plus, par l'emploi de la cathode de mercure, d'intéressantes déterminations et séparations de métaux deviennent possibles.

Les auteurs ont donc combiné un dispositif peu coûteux, comprenant une anode tournante en platine et une cathode en mercure.

Description de l'appareil. — Le vase électrolytique est constitué par un tube à essais de 3 cent. 5 de diamètre et 7 cent. 5 de hauteur ; on ramollit légèrement le fond de ce tube à la flamme d'un chalumeau, et l'on y fixe un fil de platine de 2 cent. de longueur, faisant une saillie intérieure d'environ 5 millimètres. Le fond du tube est aplati à chaud sur une plaque d'amiante.

L'anode de 7 cent. 5 de longueur est formée d'un fil de platine de 1 millimètre de diamètre, roulé en spirale plate de 1 cent. 5 de diamètre. Elle est insérée dans un manchon formant la partie tournante, laquelle est munie de trois poulies de diamètre variable (2 à 5 centimètres). Ces poulies sont reliées par une courroie à deux poulies du moteur. La vitesse de rotation peut varier ainsi de 100 à 1.800 révolutions par minute. Un ampère-mètre, un volt-mètre et un rhéostat (de 1 à 100 ohms) sont introduits dans le circuit. Les tubes d'électrolyse doivent être toujours très propres. Le mercure, avant d'être utilisé, est lavé à l'alcool et à l'éther, puis, lorsque l'odeur de ce dernier a disparu, il est placé dans un exsiccateur jusqu'au moment de la pesée. On le laisse généralement pendant 5 minutes dans la balance avant de noter le poids définitif.

Le poids de mercure utilisé dans un dosage varie ordinairement de 40 à 50 gr. et peut être employé pour deux ou trois dosages, sauf pour le chrome. La surface de la cathode est d'environ 9 centimètres carrés. Après avoir pesé le tube contenant le mercure, l'électrolyte est introduit ; le tube est placé

sur une feuille de cuivre, et l'anode est abaissée ; la distance entre l'anode et la cathode dépend du volume de l'électrolyte. Avec 5 cc. de ce liquide, la distance était de 5 millimètres, et dans les autres expériences de 1 centimètre.

Le tube est ensuite couvert ; l'anode est mise en rotation, et le courant est établi ; la vitesse de rotation de l'anode peut varier, soit à l'aide du moteur, soit à l'aide des poulies. Avec les courants intenses employés, l'électrolyte est fréquemment chauffé à l'ébullition. La vapeur qui se condense sur les parois et sur le couvercle de verre entraîne continuellement de petites portions du liquide qui peuvent être projetées pendant la durée de l'opération. Plus grande est la concentration de l'électrolyte, plus rapide est le dépôt, mais les dernières traces sont toujours difficiles à enlever ; pour cette raison, on laisse encore passer le courant pendant quelques minutes après la décoloration de l'électrolyte. Lorsque l'électrolyse est terminée, l'anode est arrêtée ; le couvercle de verre est enlevé, et le vase est rempli d'eau distillée ; on siphonne jusqu'au niveau de la spirale, et l'on ajoute de nouveau de l'eau distillée, jusqu'à ce que le courant tombe à zéro. Cette eau de lavage est essayée, pour s'assurer du complet dépôt. Le courant est ensuite interrompu ; on enlève le tube et on le lave à nouveau à l'eau distillée, en l'inclinant et le faisant tourner, afin de laver l'amalgame plus complètement ; on élimine ensuite le plus possible d'eau, et on lave deux fois à l'alcool absolu et deux fois à l'éther.

Après volatilisation complète de l'éther, on place le tube dans un exsiccateur et l'on pèse comme précédemment.

Dosage du zinc. — La solution de cette première expérience contenait 0gr.2025 de zinc métal, dans un volume de 15 cc. sous forme de sulfate. La vitesse de l'anode était de 400 révolutions par minute. L'intensité du courant était de 1 ampère, et sa force électromotrice de 5 volts. Le courant passa durant 30 minutes. La solution siphonnée ne contenait aucune trace de zinc. Plusieurs essais ainsi conduits ont donné les résultats suivants en 25 minutes : 0.2027 ; 0.2030 ; 0,2025 ; 0.2025 ; 0.2021 ; 0.2027. Dans un volume de 10 cc., le zinc était complètement séparé en 20 minutes.

En des temps variables, les résultats obtenus furent les suivants :

En 5 minutes	0gr. 1196
» 10 »	0 » 1774
» 15 »	0 » 1897
» 20 »	0 » 2002
» 25 »	0 » 2027

En employant un courant de deux ampères et ajoutant SO_4H^2 pour augmenter la conductibilité, le dépôt fut terminé en

15 minutes dans les conditions suivantes : Volume total 15 cc. ; SO_4H^2 0cc.4 ; intensité du courant = 2 amp. ; force électromotrice = 7 volts ; vitesse de l'anode = 500 révolutions par minute. La quantité double de zinc fut dissoute dans 15 cc. ; on ajouta 25 cc de SO_4H^2 ; l'anode tournant à 800 tours, le dépôt fut complet en 30 minutes, avec 1.5 ampère et 10 volts.

En 10 minutes	0gr.3701 de dépôt
» 15 »	0 » 3997 »
» 20 »	0 » 4011 »
» 30 »	0 » 4058 »

La même quantité de zinc dans 20 cc. fut électrolysée avec 2 ampères et 6 volts, les autres conditions étant les mêmes ; dans les 10 premières minutes, il n'y eut que 0gr. 3352 de dépôt.

Lorsque le mercure contient plus de 1 gr. de zinc, il est meilleur, pour obtenir des résultats rapides, de le changer.

Le tableau suivant résume les diverses expériences.

Numéros de l'expérience	Zinc en grammes	SO_4H^2 en cc.	Volume en cc.	Intensité amp.	F. E. M. volts	Révolutions de l'anode par minute	Temps en minutes	Zinc trouvé en grammes	Erreur en grammes
1	0.2025	0	15	1	7	750	30	0.2027	+ 0.0002
2	»	»	»	1	7	»	25	0.2030	+ 0.0005
3	»	»	»	1	7	»	»	0.2015	- 0.0010
4	»	»	»	1	7	»	»	0.2020	- 0.0005
5	»	»	»	1	7	»	»	0.2025	»
6	»	»	10	2	7	»	25	0.2024	- 0.0001
7	»	0.25	10	2	7	»	30	0.2027	+ 0.0002
8	0.4050	»	20	1.5	6	»	45	0.4054	+ 0.0004
9	0.2025	»	40	1	5	»	25	0.2025	»
10	»	»	40	1	5	»	25	0.2029	+ 0.0004
11	»	»	15	1	5	»	25	0.2025	»
12	»	»	»	1	5	»	20	0.2027	+ 0.0002
13	»	»	»	2	6	»	15	0.2030	+ 0.0005
14	»	»	»	2	6	»	15	0.2020	- 0.0005
15	»	»	»	2	6	»	15	0.2021	- 0.0004
16	0.4050	»	»	5	8	1400	6	0.4057	+ 0.0007
17	»	»	»	5	8	480	6	0.4045	- 0.0005
18	»	»	»	5.6	7.5	480	8	0.4042	- 0.0008
19	»	»	10	5	7	640	5	0.4050	»

Cuivre.

Pour ces expériences, on a employé une solution de sulfate de cuivre contenant 0gr. 3945 de cuivre métal dans 5 cc.

Le tableau suivant résumé les essais pour le cuivre.

Cuivre en grammes	SOH ₂ en cc.	Volume en cc.	Intensité amp.	F. E. M. volts	Révolutions de l'arcade	Temps en minutes	Cuivre trouvé en grammes	Erreur en grammes
0.7890	0.25	12	3.5	6	1200	10	0.7900	+ 0.001
0.3945	0.15	»	4.0	6	1080	5	0.3941	- 0.0004
0.3945	0.25	»	3.5	6	1200	6	0.3942	- 0.0003
0.3945	0.15	»	5.0	6.5	»	5	0.3944	- 0.0001
0.3945	0.00	10	2.4	9.7	»	6	0.3946	+ 0.0001
0.3945	0.17	10	3.5	8.5	»	4	0.3944	- 0.0001
0.3945	0.17	»	4	6	1080	5	0.3946	+ 0.0001

Nickel.

Les expériences ont été faites avec une solution de sulfate de nickel contenant 0 gr. 4802 de métal.

Le tableau suivant résume quelques-uns des résultats obtenus :

Nickel en grammes	SOH ₂ en cc.	Volume en cc.	Intensité amp.	F. E. M. volts	Révolutions de l'arcade	Temps en minutes	Nickel trouvé en grammes	Erreur en grammes
0.4802	0.25	18	2	7	600	18	0.4802	- 0.0003
0.4802	0.25	12	2.4	6.5	600	10	0.4806	+ 0.0002
0.4802	0.25	12	5	6.5	600	10	0.4796	- 0.0009
0.9604	0.25	10-30	4	6	1100	10	0.9597	- 0.0007
0.4802	0.25	12	3	7	1100	10	0.4796	- 0.0006
0.9604	0.25	12	3.5	7	1100	16	0.9604	»
0.4802	0.25	12	5	6	880	8	0.4806	+ 0.0004
0.4802	0.25	7	6	5	1200	9	0.4801	- 0.0001

Avec un courant de 6 ampères et 5 volts, la solution est décolorée en 4 minutes. L'amalgame obtenu est très clair et de consistance molle lorsque la quantité ordinaire de mercure (40 gr.) est combinée à 1 gr. de nickel.

Cobalt.

Ce métal ne se sépare pas aussi rapidement que le nickel dans les mêmes conditions. Les dernières traces sont très difficiles à éliminer.

Divers résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Cobalt en grammes	SO ₄ H ₂ en cc.	Volume en cc.	Intensité amp.	F. E. M. volts	Révolutions de l'anode	Temps en minutes	Cobalt trouvé en grammes	Erreur en grammes
0.3525	0.35	15	5	7	1250	15	0.3522	- 0.0003
0.3525	0.25	15	4	6	600	14	0.3523	- 0.0002
0.3525	0.50	10	4	6	1000	15	0.3530	+ 0.0005
0.3525	0.00	10	4	6	1240	16	0.3528	+ 0.0003
0.3525	0.25	10	3	6	1200	10	0.3521	- 0.0004
0.3525	0.25	10	5	8	800	10	0.3522	- 0.0003
0.3525	0.25	10	3	8	1400	12	0.3523	- 0.0002
0.7050	0.50	15	6	7	1200	30	0.7052	+ 0.0002
0.1762	0.35	10	4	8	560	7	0.1762	"

Chrome.

La solution employée est une solution de sulfate de chrome. L'addition de SO₄H₂ est nécessaire si l'on veut éviter une séparation d'oxyde de chrome, mais un excès d'acide retarde ou empêche la précipitation. Avec 10 gouttes (40 gouttes = 1 cc.) et un courant de 2,5 ampères et 6 volts, il faut une demi-heure pour déposer 0gr.23 de chrome. Avec 0cc.5 de SO₄H₂ et un courant de 5 ampères et 4 volts, la solution ne paraît pas avoir dimi-

Chrome en grammes	SO ₄ H ₂ 40 gouttes = 1 cc.	Volume en cc.	Intensité amp.	F. E. M. volts	Révolutions de l'anode	Temps en minutes	Chrome trouvé en grammes	Erreur en grammes
0.1180	5	10-15	3.4	7	280	15	0.1186	+ 0.0006
0.1180	3	10-15	2.4	11-9	280	15	0.1187	+ 0.0007
0.1180	3	10-15	1.3	9	640	20	0.1185	+ 0.0005
»	»	8-15	5.3	10-8	220	15	0.1186	+ 0.0006
»	»	10-15	1.3	11-9	520	20	0.1186	+ 0.0006
»	»	5-15	1.2	11-9	640	17	0.1175	- 0.0005
»	»	5-15	2.4	9-8	480	15	0.1180	»
0.2360	»	5-15	2.5	10	520	50	0.2355	- 0.0005
0.1180	5	5-15	3	7-5	400	15	0.1179	- 0.0001
0.1180	3	7-15	4.5	8	640	6	0.1175	- 0.0005
»	3	»	3.4	10-9	640	10	0.1180	»
»	7	»	3.4	10-8	200	13	0.1187	+ 0.0007
»	3	5-15	3.5	8	640	11	0.1177	- 0.0003
0.2360	4	»	3	12	640	35	0.2359	- 0.0001
0.1180	3	»	3.4	10-8	320	11	0.1179	- 0.0001
0.1180	3	»	3.4	10	540	11	0.1182	+ 0.0002

nué de coloration au bout d'une heure. Les conditions suivantes ont donné le dosage le plus rapide : une solution contenant 0gr.1180 de chrome et 3 gouttes de SO₄H₂ a été électrolysée avec

un courant de 4 à 5 ampères et 6 volts, la vitesse de l'anode étant de 400 tours par minute. En 4 minutes, la solution était décolorée, et, en 6 minutes, tout le chrome était séparé. Le lavage était effectué comme précédemment; de l'alcool anhydre était versé à deux reprises successives dans le tube d'électrolyse aussi rapidement que possible; cette opération est suivie de deux lavages à l'éther, afin d'empêcher toute oxydation possible du chrome.

Fer.

SO⁴H² en grande quantité retarde la précipitation. Les conditions qui donnent les résultats les plus satisfaisants sont les suivantes :

5 cc. de solution contenant 0gr.275 de fer métal, 3 gouttes de SO⁴H², avec un courant de 3 à 4 ampères et 7 volts, la rotation de l'anode étant de 520 à 920 tours par minute, le fer est complètement déposé en 7 minutes.

Le fer est sous forme de sulfate ferreux.

Fer en grammes	SO ⁴ H ² en gouttes	Volume en cc.	Intensité amp.	F. E. M. volts	Révolutions de l'anode	Temps en minutes	Fer trouvé en grammes	Erreur en grammes
0.2075	7	5	4-5	8-7	520	14	0.2072	- 0.0003
»	4	5-15	5-4	6.5-5	680	14	0.2078	+ 0.0003
»	5	5-10	3-2-4	6.5	680	15	0.2077	+ 0.0002
»	3	5	2-2.5	7-6	680	15	0.2073	- 0.0002
»	3	5	4	6.5	680	10	0.2080	+ 0.0005
»	3	5	3-4.5	7-6	920	7	0.2078	+ 0.0003
»	3	5	2-3	6	740	9	0.2076	+ 0.0001
»	3	5	6.5-5.5	6.5-5.5	700	9	0.2076	+ 0.0001

L'article des auteurs comprend aussi, pour chaque métal, une courbe donnant le rapport de la quantité de métal déposé au temps de dépôt, dans des conditions déterminées. P. T.

Recherche de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique. — M. CIPOLLINA (*Riforma medica*, 1904, n° 49).

— Le réactif est constitué par un mélange d'eau d'aniline et d'hypochlorite de soude ou de chaux. La coloration violette de ce mélange est modifiée déjà par l'acide chlorhydrique à 0,25 p. 1000. Ainsi l'acide chlorhydrique à 2 et au-dessus p. 1000 colore la solution en bleu améthyste; de 0,25 à 2 p. 1000, la coloration est violet-rouge, passant plus tard au jaunâtre.

La présence simultanée de l'acide lactique n'influence pas le réactif, qui permet ainsi d'apprécier un excès plus ou moins grand d'acide chlorhydrique libre dans le suc stomacal.

Evaluation alcoométrique rapide. — M. SESÉ (*Annales de la Sociedad Española de física y química* de mars 1905). — Ce procédé est une application directe de la précipitation fractionnée en analyse quantitative. Il repose sur le fait suivant : si, à une solution alcoolique concentrée d'acide benzoïque, on ajoute graduellement de l'eau pure ou alcoolisée, il arrive un moment où la quantité d'eau est suffisante pour produire une pellicule blanche, qui annonce le début d'une cristallisation et dont l'apparition peut servir de limite dans une opération de dosage.

Cette méthode est d'une grande simplicité, bien que l'auteur n'ait pu encore étudier l'influence de la température sur la marche de l'opération.

G. P.

Recherche de l'alcool dénaturé dans les essences, les teintures et les extraits fluides. — M. R. PETERS (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1905, p. 521). — Depuis le changement fiscal sur les droits de l'alcool utilisé en pharmacie, établi en Allemagne par la loi du 18 septembre 1902, on rencontre d'assez nombreux produits mélangés d'alcool dénaturé employé au lieu d'alcool pur. En Allemagne, la dénaturation officielle est obtenue avec 5 p. 100 d'esprit de bois, renfermant au moins 25 p. 100 d'acétone. Pour la recherche de cette fraude, l'auteur se base sur la présence de l'acétone ; il démontre, d'abord, que le procédé de Messinger, qui consiste dans la transformation en iodoforme, est ici inapplicable, de même que l'essai au permanganate de potasse, de même que le dosage de l'alcool méthylique par le procédé Riche, Bary et Windisch, ou la recherche de l'acétone par celui de Bartal, modifié par Wallach (transformation par le brome en tétrabromure).

Il donne la préférence à la réaction de Legal, qui repose sur l'emploi d'une solution fraîche de nitroprussiate de soude, laquelle, en présence de la soude, donne, avec l'acétone, une coloration rouge. Voici comment il opère :

10 cc. de liquide alcoolique sont étendus d'eau ; on distille 10 cc. ; on ajoute au distillatum 1 cc. de solution de nitroprussiate de soude à 1 p. 100 fraîchement préparée à l'abri de la lumière, et 2 cc. de soude à 4 p. 100. En présence de l'acétone, on obtient une coloration rouge plus ou moins intense, qui passe toujours au jaune au bout de quelque temps. S'il n'y a pas d'acétone, on obtient immédiatement une coloration jaune.

Les liquides incolores, comme l'alcool camphré, peuvent être examinés directement sans distillation. Les aldéhydes et l'huile de fusel, qui peuvent être présents dans l'alcool, donnent la même réaction, mais, comme on doit employer de l'alcool fin pour les préparations, cela n'a pas d'importance dans ce cas particulier.

Dans trente-six examens de produits pharmaceutiques (coca, ratanhia, alcool camphré, etc.) ou commerciaux (kirsch, alcools, essence), l'auteur a obtenu dans tous les cas la coloration rouge très nette, ce qui démontre la présence de la falsification par l'alcool dénaturé.

R. R.

Analyse chimique des savons ordinaires. — M. G. DE SALAS. (*Boletín del Laboratorio municipal de Madrid*, 1904, nos 8 et 9). — Les savons de bonne qualité doivent présenter un ensemble de caractères dont les principaux sont les suivants : ils doivent se dissoudre en totalité dans l'eau ou dans l'alcool, quel qu'en soit le degré. Leur solution aqueuse doit être très légèrement alcaline. Une densité supérieure à 1,048 à 15° fait soupçonner une adulation. De même, on doit suspecter tout savon qui s'enfonce *rapidement* dans une solution de sel ordinaire à 10 p. 100. On doit regarder comme mauvais tout savon qui, trituré avec du calomel ou du nitrate mercureux, noircit la masse, ou colore en rouge sang le réactif à l'acétophthaléine préparé de la manière suivante :

Phénolphtaléine.	1 gramme
Eau distillée.	100 c. cubes.
Alcool à 90°	100 —
Acide acétique	4 —

Cet examen sommaire doit être complété par le dosage des éléments constitutifs du savon et par la recherche des impuretés.

G. P.

Détermination de la vanilline, de la coumarine et de l'acétanilide dans l'extrait de vanille. —

MM. A.-L. WINTON ET E. MONROÉ BACLEY (*Journ. of. amer. chem. Society*, 1905, p. 719). — 25 gr. d'extrait de vanille sont placés dans un bécber portant deux marques indiquant les volumes de 25 et 50 cc. ; on ajoute de l'eau jusqu'au trait 50 cc., et le mélange est évaporé à une température inférieure à 70° jusqu'au volume de 25 cc ; la dilution et l'évaporation sont répétées une deuxième fois ; on ajoute alors goutte à goutte au liquide une solution d'acétate de plomb normal, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; celui-ci est recueilli sur un filtre humide et lavé trois fois avec de l'eau chaude, en prenant soin que le volume du filtratum total n'excède pas 50 cc. ; après refroidissement, le filtratum est agité avec de l'éther, quatre fois consécutives, en employant chaque fois 15 cc. de dissolvant ; les liqueurs éthérées, réunies, sont agitées à quatre ou cinq reprises différentes avec une solution d'ammoniaque à 2 p. 100. et les solutions ammoniacales, réunies, sont mises de côté ; la solution éthérée

est transvasée dans une capsule tarée et évaporée à la température ordinaire ; le résidu est séché dans un exsiccateur et pesé ; il est ensuite traité à trois reprises différentes par 15 cc. d'éther de pétrole (distillant de 30° à 40°) ; on décante chaque fois (cette opération a pour but d'enlever la coumarine) ; le résidu restant dans la capsule est séché et pesé de nouveau ; la différence entre les deux poids donne la coumarine. Le résidu contenu dans la capsule est de l'acétanilide, qui, si elle est pure, doit fondre à 112°. L'éther de pétrole est mis à évaporer à la température ordinaire, et, si la coumarine, qui constitue le résidu, est pure, elle doit fondre à 67°.

Les solutions ammoniacales sont ensuite acidifiées par HCl, refroidies et agitées quatre fois avec de l'éther ; les liqueurs éthérées, réunies, sont évaporées à la température ordinaire dans une capsule de platine tarée ; le résidu est séché dans un dessiccateur à SO_2H^2 et pesé. Ce résidu constitue la vanilline pure, qui fond à 80°. Si l'acétanilide a été trouvée et caractérisée, la vanilline en entraîne toujours, et, pour la séparer, il faut redissoudre cette dernière dans 15 cc. d'une solution d'ammoniaque à 10 p. 100 et agiter celle-ci à deux reprises avec un égal volume d'éther ; par évaporation des liqueurs éthérées et après avoir pesé le résidu, on obtient l'acétanilide contenue dans la vanilline. La quantité totale d'acétanilide est donc déterminée en additionnant ce dernier poids avec le premier poids obtenu plus haut.

Les analyses d'extrait de vanille contenant des quantités connues de vanilline, de coumarine et d'acétanilide montrent que ce procédé de séparation est exact, et l'erreur n'a jamais excédé 0,02 p. 100 des quantités prises.

H. C.

Le tétrachlorure de carbone comme dissolvant pour différencier les bitumes. — MM. CLIFFORD RICHARDSON et C.-N. FORREST (*The Analyst*, août 1905, p. 279). — L'emploi du tétrachlorure de carbone comme dissolvant a été facilité par l'introduction sur le marché d'un produit commercial pur exempt de bisulfure de carbone.

Le tétrachlorure de carbone employé comme dissolvant présente plusieurs avantages : il a un pouvoir de dissolution considérable ; il ne dissout qu'une trace d'eau ; il n'est ni inflammable ni explosible, et enfin, il peut rendre non inflammables les dissolvants inflammables qu'on mélange avec lui.

Malheureusement, il possède une grande densité, et, poids pour poids, il revient plus cher que les autres dissolvants.

A l'égard des bitumes, quoique son action dissolvante soit moins énergique que celle du sulfure de carbone, il est cependant d'une grande valeur, car il peut sélectionner certains hydro-

carbures et leurs dérivés qui existent dans les bitumes natifs, tandis que les vrais asphaltes sont aussi bien dissous par lui et au même degré que par le sulfure de carbone.

Il permet de déterminer le degré de transformation d'un bitume natif exposé à l'air, ainsi que le changement qu'il a subi lorsqu'il a été porté à une trop haute température dans les préparations industrielles.

Les auteurs recommandent, pour ces essais, l'emploi de tétrachlorure de carbone exempt de sulfure de carbone et une température ne dépassant pas 25°.

H. C.

Sur une méthode de clarification des vins. — M. R. BODMER (*The Analyst*, août 1905, p. 264). — Il y a quelque temps, l'auteur reçut d'Allemagne du vin qui laissait un sédiment bleu dans le fond des bouteilles. Ayant recueilli ce sédiment pour l'examiner, il reconnut la présence du ferrocyanure de fer et celle du zinc. Il se demandait comment ces substances avaient pu être introduites dans le vin, lorsque, ayant fait part de cet incident à M. Hehner, celui-ci lui montra une note publiée dans le *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel* (1903, p. 452) par le Dr Karl Windisch sur un certain *clarifiant* que celui-ci avait examiné et qui, vendu sous le nom de *Heins Schnell-Klarung*, consistait en deux solutions :

1° Une solution de sulfate de zinc, contenant 11gr.417 de ce sel cristallisé pour 100 cc. d'eau.

2° Une solution de ferrocyanure de potassium, contenant 10gr.52 de ce sel pour 100 cc. d'eau ;

Les deux solutions étaient supposées d'équivalente concentration.

La première solution était ajoutée au vin dans la proportion de 200 cc. pour 200 litres de vin, puis on ajoutait un même volume de la deuxième solution ; un précipité de ferrocyanure de zinc était formé, lequel déterminait rapidement et complètement la clarification du vin.

Examinant de plus près cette question, l'auteur a reconnu que ces solutions étaient employées par les importateurs de vins avec l'impression qu'elles ne contenaient aucune matière nuisible pour la santé et n'étaient pas en contravention avec les lois allemandes sur les vins. De plus, cette préparation est brevetée en Allemagne et en Suède, et le vendeur avertit qu'elle est sûre et permise.

En examinant le vin qu'il avait reçu, l'auteur, après en avoir séparé le précipité bleu, y reconnut la présence du ferrocyanure de potassium.

S'étant procuré d'autres vins de différentes sources, l'auteur n'y a pas constaté la présence du ferrocyanure de potassium ni

du sédiment bleu, mais, par contre, ils contenaient du zinc dans la proportion de 28 milligr de sulfate de zinc cristallisé pour 1 litre de vin.

Cette proportion de zinc est faible il est vrai, mais elle n'est pas sans inconvénients dans les vins légers, qui peuvent être bus par beaucoup de personnes dans la proportion de deux bouteilles par jour.

Ce procédé de clarification est très dangereux, car, si les solutions ne se neutralisent pas exactement, le vin peut contenir un excès de ferrocyanure de potassium ou un excès de sulfate de zinc.

De plus, le Dr Windisch dit, dans sa note, que le ferrocyanure de zinc n'est pas complètement insoluble dans les vins acides et que le précipité formé peut se redissoudre.

Pour déterminer quantitativement le zinc, l'auteur opère comme suit :

500 cc. de vin sont évaporés, et le résidu est traité par AzO^3H et SO^4H^2 (comme dans la méthode pour déterminer l'arsenic dans la bière). Le produit final est traité par l'eau bouillante additionnée d'un peu d'HCl.

On ajoute de l'ammoniaque en excès, et le précipité d'oxyde de fer est séparé par le filtre; le filtratum, acidulé par l'acide acétique, est traité par un courant d'hydrogène sulfuré, et le précipité de sulfure de zinc est, après lavage à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, redissous dans AzO^3H dilué; la solution est évaporée à siccité; le résidu est calciné, puis pesé à l'état d'oxyde de zinc.

H. C.

Indice de formaldéhyde des teintures. — M. WEISS (*American Druggist*, 1905, II, p. 68). — L'indice de formaldéhyde d'une teinture est le poids du précipité obtenu par l'action de la formaldéhyde sur 100 gr. de teinture. Pour obtenir ce poids, on opère d'une façon différente avec les diverses teintures. L'auteur cite le procédé employé pour la teinture de cachou. Dans une capsule de 250 cc., on verse 40 cc. de teinture; on lave la pipette avec 20 cc. d'eau; on ajoute au mélange 15 cc. de formaldéhyde à 30 p 100 et 40 cc. d'HCl. Un précipité brun-rougeâtre se produit, même à froid; on évapore à moitié; on dilue avec 200 cc. d'eau; on filtre sur un filtre taré; on lave avec 250 cc. d'eau; on sèche à l'étuve, et l'on pèse. La teinture de cachou donne un précipité variant de 11,72 à 14,64. Celle de noix vomique (alcool à 40°), 10,10, et celle de ratanhia 6,0.

A. D.

Sulfocyanure ferrique. — M. JOSÉ CARRACIDO (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1905, p. 509). — A la suite de recherches spéciales, l'auteur estime que la coloration rouge-sang

caractéristique, qui constitue une des réactions les plus sensibles des sels de fer par les sulfocyanures alcalins, ne repose pas sur la formation d'un sulfocyanure ferrique, comme on l'a cru jusqu'à présent, sans jamais avoir isolé ce composé, mais bien sur un processus d'oxydation, l'oxygène étant emprunté au sel ferrique. Entre autres raisons, il fait remarquer que l'acide nitrique empêche ou détruit la coloration rouge.

R. R.

BIBLIOGRAPHIE

Bulletin scientifique et industriel de la maison Rourc-Bertrand. — Fascicule d'octobre 1905, (2^e série, n^o 2). — Ce bulletin est divisé, comme les précédents, en 3 parties. Dans la première (Travaux scientifiques), nous trouvons un travail de M. Marin Molliard sur la menthe poivrée basiliquée et la suite des recherches de MM. Charabot et Hébert sur la végétation des plantes à parfums.

Dans la seconde partie, figurent des documents intéressants sur les huiles essentielles exotiques et, notamment sur l'essence d'Ylang-Ylang.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

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, 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^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.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'iode dans le thymol iodé,

PAR M. H. CORMIMBEUF.

Les thymols iodés (aristols) contiennent, suivant le mode de fabrication, des proportions plus ou moins considérables d'iode, qui peuvent varier de 15 à 45 p. 100. D'une façon générale, on peut dire que les produits vendus dans le commerce sous ce nom sont presque tous de véritables thymols chloroïodés, plutôt que des thymols diiodés ; dans tous les cas, il est utile de se renseigner sur la teneur en iode de ceux-ci.

Les méthodes ordinaires pour la recherche et le dosage des halogènes dans les composés organiques (méthode à chaux, méthode Carius, etc.) peuvent être employées, mais celles-ci sont assez longues et exigent des appareils spéciaux assez coûteux ; elles présentent, de plus, un grave inconvénient, consistant en ce que, si l'on n'y prend garde, on peut laisser échapper le chlore et doser comme iode tous les halogènes.

Pour rendre pratique le dosage de l'iode dans les produits sus-nommés, j'ai été amené à rechercher et à étudier diverses méthodes, et celle à laquelle je me suis arrêté est la suivante, qui n'est peut être pas applicable à tous les composés organiques, mais qui donne des résultats exacts dans le cas qui nous occupe. Cette méthode permet de doser l'*iode seul*, et elle présente encore l'avantage d'exiger un matériel extrêmement restreint.

0 gr 5 de thymol iodé sont mélangés intimement, dans un mortier, avec 3 gr. de carbonate de soude sec et pur ; le mélange est placé dans un petit creuset de nickel ou de platine ; on chauffe graduellement jusqu'à combustion complète de la matière organique ; on amène le mélange à fusion ; celle-ci étant atteinte, on laisse refroidir ; on traite par l'eau chaude, jusqu'à dissolution complète ; on filtre la solution, qui contient toujours quelques particules de charbon non brûlé, et le filtratum obtenu est additionné de la moitié de son volume d'ammoniacque ; on ajoute alors une quantité suffisante de solution de nitrate d'argent ; on filtre, et on lave le précipité comme à l'ordinaire ; on le sèche, et l'on pèse comme iodure d'argent, duquel on déduit facilement la quantité d'iode, qu'on multiplie par 50 pour avoir le pourcentage.

La liqueur filtrée, débarrassée du précipité d'argent, est addi-

DÉCEMBRE 1905

tionnée d'acide nitrique jusqu'à forte réaction acide ; dans le cas où le produit contient du chlore, on obtient un précipité de chlorure d'argent, qu'on traite à la manière habituelle et duquel on déduit le poids de chlore.

La description de cette méthode prouve qu'elle est extrêmement simple ; on peut, en quelques heures, déterminer très exactement la quantité d'iode et de chlore que contient l'échantillon soumis à l'analyse.

Influence des éléments de la farine bise sur l'extraction du gluten et sur la panification,

Par MM. LINDET et L. AMMANN.

L'extraction du gluten, en vue de son dosage, est d'autant plus difficile que la farine est moins blanche ; cette extraction devient même impossible lorsqu'il s'agit des farines bises dites *troisièmes* et *quatrièmes*. Ce phénomène, qui semble n'avoir pas été étudié, présente cependant un grand intérêt, puisque les éléments qui agissent sur le gluten dans les farines bises se retrouvent dans les autres, proportionnellement à la quantité de débris d'enveloppes qu'elles renferment, la perte en gluten devenant minima et négligeable avec les farines supérieures.

Lorsque, à un poids donné de farine blanche, on ajoute des quantités croissantes de farine bise, on constate, tout d'abord, que le gluten extrait fixe une partie de la matière azotée plastique de la farine bise, quantité qui peut s'élever jusqu'à 10 p. 100 du poids de celle-ci, puis, que la matière azotée ainsi fixée diminue progressivement, et qu'enfin le poids de gluten que la farine blanche aurait donné diminue à son tour jusqu'à devenir nul ; tout s'échappe alors des mains de l'opérateur.

Les mêmes actions se reproduisent si l'on fait absorber de la farine bise à un gluten préalablement rassemblé, pour le malaxer ensuite sous un filet d'eau ; si l'on incorpore peu à peu une quantité déterminée de farine bise, le gluten gagne des matières azotées ; si, au contraire, cette même quantité est introduite d'un seul coup, le gluten se désagrège. La farine bise renferme donc des éléments qui agissent sur le gluten proportionnellement à leur poids.

Nous avons constaté que la présence d'une plus grande quantité de matières azotées solubles dans les farines bises n'a pas d'influence sur l'extraction du gluten ; une farine blanche, débarrassée de ces matières azotées par un lavage à l'eau glacée, donne autant de gluten que si elle n'avait pas été lavée ; en outre, ces matières azotées solubles ne dissolvent pas le gluten.

Les phénomènes signalés plus haut semblent tenir à quatre causes, dont les effets se superposent :

1^o La gluténine, qui, comme l'a montré M. Fleurent, prédomine par rapport à la gliadine dans les farines inférieures, s'oppose d'autant plus à l'extraction du gluten que le rapport des deux matières azotées s'écarte davantage du rapport type fixé par lui (75 p. 100 de gliadine, 25 p. 100 de gluténine); nous avons pu retirer une petite quantité de gluten d'une farine incapable d'en fournir directement, en ajoutant à celle-ci de la gliadine extraite par l'alcool à 70°.

2^o L'excès d'acidité que présentent les farines inférieures doit être pris en considération; en saturant cette acidité par le carbonate de soude, comme l'a fait M. Fleurent vis-à-vis des farines vieilles, nous avons recueilli un peu de gluten, alors que la farine employée ne pouvait pas en donner.

3^o Nous avons constaté, dans les farines bisés, la présence d'une matière mucilagineuse, d'une gomme, provenant principalement des débris de sons, et qui paraît être, en grande partie du moins, l'amylane ($n = 146$), signalée dans l'orge par l'un de nous. Cette matière mucilagineuse, en s'interposant entre les molécules de gluten, empêche celui-ci de se rassembler. On peut reproduire ce phénomène en mélangeant de la farine blanche avec ce mucilage desséché dans le vide, à froid; le pâton ainsi préparé se désagrège sous un filet d'eau, sans fournir de gluten; il en est de même si l'on malaxe de la farine blanche avec de l'eau chargée de mucilage de seigle, de mucilage de graines de lin, de gélatine ou de glycérine. Les matières mucilagineuses sont donc susceptibles de s'opposer à la réunion du gluten.

4^o En présence des faits relatés ci-dessus, il semble qu'on puisse obtenir du gluten avec de la farine bise préalablement débarrassée par l'eau de son acidité et de son mucilage; il n'en est rien; on se trouve, en effet, en présence d'un autre écueil: les débris cellulosiques du son divisent le gluten et empêchent ses particules de s'agglutiner. On peut, en effet, isoler ces débris par une saccharification diastasique suivie d'une digestion pap-sique et mélanger ces débris à de la farine blanche, reconstituer, en un mot, la farine bise, à ce point de vue; le pâton, malaxé à l'eau, cesse de fournir du gluten. La même expérience peut être faite en substituant à ces débris de la sciure de bois très finement divisée ou de la pulpe de féculerie. De même, les débris cellulosiques ou la sciure de bois peuvent être mécaniquement incorporés à du gluten de farine blanche; celui-ci, trituré sous un filet d'eau, se désagrège et s'échappe des mains. La présence de

ces débris de son n'a pas seulement l'inconvénient de désagréger, d'user le gluten ; lorsqu'ils ne sont pas trop nombreux et qu'on est parvenu à réunir quand même un gluten, court et cassant, on constate que la teneur de celui-ci en matières azotées, au lieu d'être de 88 à 92 p. 100 ($Az \times 6,25$), comme il l'est dans les glutens ordinaires, s'abaisse avec la quantité de débris jusqu'à 80 et même 78 p. 100. M. Balland avait, d'ailleurs, constaté que les glutens des farines supérieures renferment plus d'azote que ceux des farines ordinaires.

C'est à la forme irrégulière de ces débris qu'il faut attribuer leur adhérence au gluten ; on peut en avoir la preuve dans l'action comparée de l'amidon cru et de l'amidon étuvé vis-à-vis du gluten ; le premier, dont la surface est lisse et la forme lenticulaire, glisse aisément entre les mailles glutineuses et s'échappe ; le second, qui a éclaté partiellement à la chaleur sèche, présente une surface rugueuse et dentelée, qui use le gluten d'une part, et qui, d'autre part, surcharge le produit plastique recueilli, à la façon des débris cellulosiques ou de la sciure de bois.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer pourquoi la pâte des farines bises lève mal à la panification : la céréaline de Mège-Mouriez et les autres diastases, que les débris de sons et de germes apportent, ne possèdent qu'une action oxydante vis-à-vis des composés solubles de la farine et qu'une action saccharifiante vis-à-vis de l'amidon ; elles n'agissent pas sur le gluten, comme on l'a prétendu ; l'excès de gluténine et l'acidité des farines bises, leur teneur en matières mucilagineuses, la présence des débris cellulosiques, divisent le gluten, le rendent court et cassant et moins propre à se soulever sous l'influence de l'acide carbonique.

Détermination rapide de la fusibilité des scories,

Par M. VALLETY.

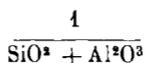
On fond 2 gr. de scories avec 8 gr. d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de carbonate de potasse, jusqu'à fusion tranquille ; on refroidit brusquement le creuset dans l'eau, puis on dissout dans l'acide sulfurique étendu ; on évapore la solution au bain de sable, jusqu'à émission de fumées d'acide sulfurique ; on laisse refroidir ; on étend d'eau et l'on filtre ; on a ainsi la silice qui correspond à 2 gr. de scorie.

La liqueur filtrée est divisée en deux parties égales ; dans l'une (qui représente 1 gr. de matière), on dose le fer par le perman-

ganate de potasse, après réduction par la poudre de zinc; on obtient ainsi le fer très exactement, puisqu'on est en milieu sulfurique.

Sur l'autre portion de la liqueur (qui correspond également à 1 gr. de matière), on précipite les métaux des cinquième et sixième groupes à l'aide d'hydrogène sulfuré; on filtre; on oxyde la liqueur filtrée, après ébullition, par l'eau de brome; on projette alors dans la liqueur bouillante de l'oxyde de zinc en excès, et l'on fait bouillir pendant quelque temps; on précipite ainsi l'oxyde de fer et l'alumine; on filtre, puis on redissout le précipité sur le filtre par l'acide chlorhydrique étendu; on reprécipite alors par l'ammoniaque.

Ayant la somme oxyde de fer et alumine et l'oxyde de fer, on a facilement l'alumine, et la caractéristique de fusibilité est caractérisée par :



Cette méthode, essayée sur des scories de fusibilité très différente, m'a toujours donné des résultats qui concordaient avec la méthode classique.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'aldéhyde éthylique. — MM. SEYEWETZ ET BARDIN (*Bull. de la Société chimique* du 5 septembre 1905, p. 1000). — MM. Seyewetz et Gibells ont montré qu'on peut doser l'aldéhyde formique et ses polymères en additionnant le produit à titrer d'une solution de sulfite de soude rendue neutre à la phénolphthaléine par addition de quelques gouttes d'acide, puis en ajoutant un acide titré dans le mélange jusqu'à réaction acide persistante à la phénolphthaléine. L'addition d'acide donne naissance à du bisulfite de soude, acide à la phénolphthaléine, mais qui s'unit à l'aldéhyde pour donner une solution neutre vis-à-vis du même indicateur.

Les auteurs ont utilisé cette réaction pour le dosage de l'éthanal. La solution d'aldéhyde à titrer est diluée de façon qu'elle ne renferme pas plus de 7 à 8 p. 100 d'éthanal; on ajoute 10 cc. de cette solution dans 40 cc. environ de solution de sulfite de soude anhydre à 10 p. 100, additionnée d'une goutte de solution alcoolique de phénolphthaléine à 2 p. 1000 et neutralisée exactement.

Afin d'éviter toute volatilisation d'aldéhyde, il est prudent de refroidir les solutions à 4° ou 5°; on ajoute ensuite $\text{SO} \cdot \text{H}^2$ titré

jusqu'à décoloration. Du volume d'acide employé on déduit la quantité d'aldéhyde d'après l'équation suivante :



Les auteurs ont constaté que la présence de l'alcool, de la paral-déhyde ou de l'acétal est sans influence. Si la liqueur renferme de l'acide acétique, on le dose à part.

La paral-déhyde ne réagit pas, alors que le trioxyméthylène réagit.

Les auteurs ont obtenu de bons résultats en appliquant cette méthode de dosage à des solutions diluées jusqu'à 1 pour 3000.

Nouvel albuminomètre. — M. RENARD (*Moniteur scientifique* de novembre 1905, p. 832). — L'appareil imaginé par M. Renard est basé sur l'opacité des solutions albumineuses, en particulier des urines, précipitées au moyen d'une solution d'iodure double de potassium et de mercure à concentration quatre fois plus grande que le réactif de Tanret.

L'appareil se compose d'une éprouvette à pied, au fond de laquelle est disposé un disque émaillé, portant en son centre un point noir.

On additionne 100 cc. d'urine de 0 cc. 5 de réactif; on agite; on attend 2 ou 3 minutes, puis on agite de nouveau, afin de mettre le précipité en suspension, et l'on verse le liquide dans l'éprouvette, en évitant la mousse, jusqu'à ce que l'œil, placé à l'orifice, ne puisse plus apercevoir le point noir; on lit alors la hauteur du liquide; la graduation est faite de manière à donner directement la teneur en albumine.

Lorsque l'urine renferme plus de 0 gr. 50 d'albumine par litre, on l'étend d'un volume d'eau convenable.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage iodométrique du cuivre. — M. T. BROWN. (*Mining Magazine*, 1905, p. 234). — On pèse, selon la teneur supposée de la substance à analyser, 2 gr. 5, 1 gr. ou 0 gr. 5 dans une capsule de porcelaine recouverte d'un verre de montre. Pour une substance à forte teneur ou une matie, on pèse 0 gr. 5 dans un vase d'Erlenmayer, muni d'un petit entonnoir; on ajoute un peu d'eau, 15 cc. d' AzO^3H concentré, 3 cc. d' HCl , puis on fait bouillir en concentrant jusqu'à 5 cc.; on refroidit; on ajoute avec précaution 10 cc. de SO^4H^2 concentré, puis on porte

à l'ébullition sur une plaque chaude, jusqu'à formation de vapeurs d'anhydride ; on refroidit ; on ajoute 25 cc. d'eau et l'on fait bouillir pendant 5 minutes, afin de dissoudre les sulfates anhydres ; le résidu est filtré, puis lavé ; on amène le filtratum au volume de 150 cc., qu'on additionne de 20 à 30 cc. de solution d'hyposulfite de soude saturée ; on fait bouillir pendant une demi-heure, jusqu'à éclaircissement parfait du liquide ; on filtre ; on lave à l'eau chaude, puis le précipité séché est calciné dans un creuset de porcelaine. Le produit calciné est passé dans un vase conique, le creuset étant lavé avec AzO^3H chaud, puis à l'eau ; on ajoute 5 gr. de chlorate de potasse, et l'on fait bouillir. La suite des opérations est à ce moment semblable au titrage ordinaire iodométrique.

Cette méthode est très pratiquée dans l'ouest des Etats-Unis.

P. T.

Essai et coupellation des tellurures d'or. — MM. C. BAILLAR et E.-C. WOODWARD. (*Mining Magazine*, 1905, p. 235). — Le récent travail de MM. Hillebrand et Allen (1) a montré l'intérêt qu'on apporte à la détermination des pertes possibles, en métaux précieux, dans l'essai des minerais tellurés. Les résultats de M. Woodward confirment généralement les assertions de MM. Hillebrand et Allen, les pertes à la coupellation étant très faibles, tandis que celles par les scories sont notablement plus considérables. Les résultats obtenus par M. Woodward figurent dans le tableau suivant. Chaque résultat est la moyenne de quatre fusions, sauf lorsque la charge est de 0,25 *assay-ton* ; dans ce cas, la moyenne correspond à six fusions. Dans chaque cas, toute la scorie et toute la partie saturée des coupelles furent fondues.

	Essai	Coupelle	Scorie	Valeur totale	Perte à la coupellation p. 100	Perte par scorification p. 100
N°4.	97.42	0.15	0.35	97.62	0.16	0.35
N°2.	97.86	0.13	0.11	98.10	0.13	0.11
N°3.	95.80	0.20	0.35	96.40	0.21	0.36
N°4.	97.02	0.32	0.44	97.88	0.33	0.45

M. Bailar, dans une expérience qu'il fit sur un tellure de Cripple Creek obtint d'étranges résultats. Ce minerai était un tellure d'or et d'argent absolument pur, sans trace de gangue. Il fut enveloppé dans une feuille de plomb pur du poids de 10 gr. et coupellé directement. La coupellation terminée, on ne trouva aucun bouton. Comme ce minerai était sans aucun doute

(1) Voir *Annales de chimie analytiques*, 1905, p. 407.

riche en or, la coupelle fut essayée à la manière ordinaire, et l'on retrouva ainsi 0 gr. 4 d'or. Dans une autre expérience, le bouton obtenu pesait 136 milligr. ; la coupelle essayée contenait encore 259 milligr. Enfin, un minerai telluré, contenant 498 onces d'or à la tonne, fut essayé à la façon ordinaire ; trois fusions furent faites, chacune de 0,5 *assay-ton* ; les coupelles furent ensuite essayées et contenaient encore respectivement : 16,86, 21,46 et 17 milligr. d'or, correspondant à environ 33 à 43 onces d'or à la tonne.

Ces résultats semblent donc démontrer qu'il faut avoir une pratique spéciale de ces minerais tellurés de la région de Cripple-Creek pour obtenir des résultats satisfaisants.

P. T.

Dosage du thorium — M. COSYNS (*Bull. de la Société chimique de Belgique*, 1905, p. 118). — M. Cosyns signale une intéressante application des radiations émises par l'oxyde de thorium et qu'il a eu l'idée d'employer au dosage de ce corps dans les terres rares. Sachant qu'un manchon Auer contient environ 98 p. 100 d'oxyde de thorium il le place sur de minces feuilles de plomb superposées en gradins, de façon à obtenir des épaisseurs différentes. L'impression photographique d'une plaque sensible placée en dessous est proportionnelle à la quantité de thorium. M. Cosyns a pu ainsi constituer une véritable échelle de sensibilité, qu'il suffit de comparer à l'épreuve photographique obtenue dans les mêmes conditions avec l'échantillon de terres rares à examiner.

Recherche du strontium à l'état de sulfate. — M. DE KONINCK (*Bull. de la Société chimique de Belgique*, 1905, p. 119). — L'auteur a procédé à divers essais ayant pour but de déterminer le degré de sensibilité de cette recherche. Après avoir rappelé les données très variables qu'on trouve sur la solubilité du sulfate de strontium, il décrit rapidement les essais qu'il a faits en ajoutant, dans diverses conditions, du sulfate d'ammoniaque à du chlorure de strontium. Voici les conclusions qu'il en tire :

1^o La réaction est d'autant plus sensible, au moins dans certaines limites, que le sulfate d'ammoniaque se trouve en excès. On peut en ajouter environ quarante fois la quantité théoriquement nécessaire ;

2^o Dans tous les cas, la précipitation complète du sulfate de strontium est toujours lente. A froid, elle exige quatre heures. La chaleur favorise la réaction et la rend aussi plus sensible : dans les meilleures conditions, on arrive à déceler 0 gr. 005 de chlorure de strontium en dissolution dans 100 cc. d'eau.

Coloration du spirochetes pallida. — M. G. GIEMSA (*Deutsche medicinische Wochenschrift*, 1905, n° 26). — M. Giemsa (de Hambourg) a préconisé un procédé de coloration du *spirochetes pallida*, qui consiste à se servir de deux solutions aqueuses différentes, dont l'une contenait les matières colorantes basiques (azur II = azur de méthylène pur et bleu de méthylène pur) et l'autre la matière colorante acide (éosine). Ce procédé présentait quelques inconvénients : la solution d'éosine se conservait difficilement ; d'autre part, il était difficile de faire le mélange des solutions en proportions convenables.

M. Giemsa a modifié la formule de sa solution : outre l'alcool méthylique, il ajoute de la glycérine. Cette solution ne s'altère pas, et l'eau dont on l'additionne ne précipite pas la matière colorante.

Voici sa formule (1) :

Azur II. Eosine	3 gr.
Azur II.	0 — 80
Glycérine chimiquement pure .	250 — »
Alcool méthylique	250 — »

On fixe les frottis desséchés à l'air par une immersion de 15 à 20 minutes dans l'alcool absolu ; on prend 2 gouttes de solution colorante, qu'on additionne de 1 cc. d'eau ; on verse cette solution sur la préparation, et on la laisse en contact avec elle pendant 10 à 15 minutes ; on lave à l'eau ; on enlève l'excès d'eau avec un papier buvard ; on laisse sécher et l'on monte au baume du Canada.

Il est bon d'ajouter de 1 à 10 gouttes d'une solution aqueuse au 1/1000 de carbonate de potasse à la solution colorante diluée.

On peut prolonger pendant une heure le contact de la préparation avec la matière colorante.

Moyen de différencier le bacille de la fièvre typhoïde d'avec le colibacille et le bacille éberthiforme. — M. P. TRAPANI (*Gazetta degli ospedali* du 14 mai 1905).

— Pour différencier le bacille d'Eberth du colibacille et du bacille éberthiforme, qu'on rencontre assez fréquemment dans les matières fécales et les urines de sujets bien portants, ainsi que dans certaines eaux, l'auteur propose le procédé suivant, basé sur la propriété que possède le bacille d'Eberth de ne pas se développer sur plaques au contact de la glycérine neutre, tandis que le colibacille et le bacille éberthiforme se développent très bien.

On prend trois éprouvettes stérilisées, dont chacune contient 1 cc. d'eau distillée stérilisée ; dans une de ces éprouvettes,

(1) On trouve cette solution toute préparée chez le D Grübler, à Leipzig.

on délaie une anse de platine de bacille d'Eberth ; dans une autre, on procède de même pour le colibacille, et dans la troisième pour le bacille éberthiforme ; on maintient les trois éprouvettes pendant une heure à l'étuve à 30 degrés ; on prend, dans chacune d'elles, dix anses de platine de liquide, qu'on transporte dans des tubes à essais contenant chacune 2 cc. 5 de glycérine neutre stérilisée ; on renferme les trois tubes à l'abri de la lumière et à la température ordinaire pendant quarante-huit heures ; onensemence alors six boîtes de Petri avec le liquide des trois éprouvettes non glycérinées et des trois tubes glycérinés, et l'on constate qu'il se développe de nombreuses colonies sur les boîtes ensemencées avec le contenu des éprouvettes ; quant aux trois autres boîtes, on ne voit de colonies que dans les deux boîtes qui avaient été ensemencées avec le contenu des éprouvettes renfermant le colibacille et le bacille éberthiforme.

La glycérine doit être neutre, et plutôt alcaline qu'acide.

Nouvelle réaction pour déceler la présence de l'acétone dans l'urine. — M. V. FROMMER (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1903, n° 32). — Un petit nombre de procédés connus pour la recherche de l'acétone dans l'urine permettent d'opérer sur l'urine elle-même ; on est obligé de distiller l'urine et de faire les recherches sur le distillatum ; or, pendant la distillation, une partie de l'acide acétoacétique de l'urine se transforme en acétone.

Le procédé que propose M. Frommer consiste à prendre 10 cc. d'urine, dans laquelle on projette 1 gr. de potasse caustique ; on ajoute ensuite 10 à 15 gouttes d'une solution alcoolique au dixième d'aldéhyde salicylique, et l'on chauffe à 70° ; si l'urine contient de l'acétone, il se produit un anneau rouge-pourpre au contact des couches de liquide.

Si l'aldéhyde salicylique est ajoutée après dissolution complète de la potasse caustique, le liquide se colore en jaune, puis en rouge-pourpre, et enfin en rouge-cramoisi.

Cette réaction est très sensible et ne se produit avec aucun des éléments qu'on peut rencontrer dans l'urine. M. Frommer a ajouté de l'acétone à de l'eau et à de l'urine, et il a obtenu la réaction ci-dessus indiquée ; il a encore constaté que cette réaction se produit dans tous les cas où les réactions de Lieben et de Legal donnent des résultats positifs.

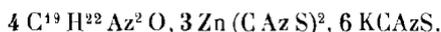
Conservation de l'urine pour l'analyse. — Les chimistes-analystes suisses, qui, dans leurs méthodes unifiées, avaient adopté le chloroforme pour la conservation des urines à analyser, ont reconnu que ce moyen est peu approprié et notamment défectueux pour les urines grasses ; ils viennent

d'adopter l'emploi d'un petit cristal de thymol, par litre d'urine, qui donne de très bons résultats. R. R.

Dosage des alcaloïdes dans le quinquina. — M. P. W. ROBERTSON (*Merck's Report*, 1905, p. 278). — En traitant les alcaloïdes du quinquina par le sulfocyanure d'ammonium et un sel de zinc ou de mercure, on obtient des sels doubles insolubles. La sensibilité est de :

- 1 : 50.000 pour la quinine.
- 1 : 25.000 pour la cinchonine.
- 1 : 20.000 pour la cinchonidine.

La méthode de dosage consiste à précipiter les alcaloïdes par un excès de réactif et à doser ensuite l'excès de sulfocyanure. Pour calculer, on emploie la formule :



A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Le vinaigre, par ASTRUC. - 1 vol. de 163 pages (Gauthier-Villars, 155, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. 50. — Dans ce volume, l'auteur s'est efforcé de condenser en un petit nombre de pages la théorie et la technique de la fabrication du vinaigre.

La matière première, la fabrication, tant au point de vue chimique qu'au point de vue pratique, l'installation et l'aménagement des locaux, les différents appareils et procédés, leur conduite, le produit fabriqué, ses traitements, ses maladies, sa composition, ses essais, la recherche de ses adulations les plus communes comme les plus rares, sont successivement passés en revue et minutieusement étudiés.

Le chapitre 1^{er} est consacré à l'histoire et à l'état actuel de la vinaigrerie en France.

Le chapitre II est une étude des matières premières utilisées en vinaigrerie.

Le chapitre III, qui comporte le plus de développements, est consacré à la fabrication; l'auteur étudie successivement celle-ci au point de vue théorique et au point de vue pratique.

Le chapitre IV traite de la conservation et du traitement du vinaigre.

Enfin, dans le Ve chapitre, l'auteur étudie le vinaigre au point de vue de sa composition, de son analyse et de ses falsifications.

Ce petit volume condense d'une manière parfaite les connaissances essentielles aux techniciens et leur sera un utile *vade-mecum*.

L'acide sulfureux en œnologie et en œnotechnologie, par P. CARLES, lauréat de l'Institut, chimiste-expert des tribunaux, diplôme d'honneur de la Société d'agriculture de la Gironde (Féret et fils, éditeurs à Bordeaux). Prix : 1 fr. 10. — L'acide sulfureux prend tous

les ans une place plus prépondérante dans les soins que réclament les vins et même toutes les autres boissons fermentées. Voilà le motif pour lequel M. le Dr P. Carles en a fait sur ce point une étude complète. Son travail comprend quatre chapitres :

Dans le premier, il montre que, selon des cas bien délimités, l'acide sulfureux est indispensable, utile ou même nuisible à la bonne tenue des vins ; plus loin, il détermine par des expériences directes l'irrégularité des résultats qu'entraîne le méchage des fûts ; puis il met en relief les inconvénients des solutions de cet acide, et, par contre, les avantages des bisulfites cristallisés, dont il apprend à faire des liqueurs mères minutieusement titrées.

Tout le chapitre II est consacré au rapport présenté par M. Carles au Comité technique d'œnologie institué près le Ministère du commerce à Paris, au sujet des difficultés soulevées par la douane des Etats Unis pour l'admission des vins méchés.

Dans le chapitre III, M. Carles indique plusieurs moyens de réduire les proportions d'acide sulfureux existant déjà dans les vins en cercles et en bouteilles.

Enfin, le chapitre IV fait connaître les doses d'acide sulfureux actuellement tolérées par les Etats-Unis dans les vins.

Cette brochure sera lue avec profit par tous ceux qui récoltent ou qui conservent non-seulement des vins, mais aussi des boissons fermentées de toute nature (cidre, bière, vin de prune, etc.), justiciables, par leur tenue, autant que le vin, de l'emploi judicieux de l'acide sulfureux.

Les chimistes y trouveront des renseignements fort utiles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

VI^e Congrès international de chimie appliquée de Rome, 1906.

Le 6^e Congrès international de chimie appliquée s'ouvrira à Rome le mercredi 19 avril 1906 et durera jusqu'au 26.

La Commission italienne d'organisation de ce Congrès a pour président d'honneur M. Canizzaro ; pour président effectif M. Paterno di Sessa, et pour secrétaire général M. Villavecchia.

En France, un Comité de patronage et d'organisation a été constitué sous les auspices de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, qui désire assurer la participation du plus grand nombre possible de chimistes français à cette grande manifestation scientifique.

Le Bureau de ce Comité est ainsi composé : *Président d'honneur*, M. Berthelot ; *Président*, M. Moissan ; *Vice présidents*, MM. Adolphe Carnot, Gallois et Lindet ; *Secrétaire général*, M. Dupont ; *Secrétaire adjoint*, M. Silz.

Les membres du Bureau, auxquels ont été adjoints MM. Barbet, G. Bertrand Etard, Lebeau, Pellet et Vivien, forment la Commission permanente.

Le Congrès comprendra 11 sections, dont nous indiquons ci-dessous le nom du président et les noms des membres du Bureau français.

SECTION I

Chimie analytique ; appareils et instruments de chimie.

Président : M. Pietro Spica, de Padoue.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Chesneau ; *vice-présidents*, MM. Delachanal et Ferdinand Jean ; *secrétaire*, M. Goutal.

SECTION II

Chimie inorganique et industries qui s'y rapportent.

Président : M. le professeur Luigi Gabba, de Milan.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Etard ; *vice-président*, M. Vogt ; *secrétaire*, M. Brochet.

SECTION III

Métallurgie et usines. Explosifs.

Présidents : MM. Ettore Mattisolo, de Rome, et le Colonel Joseph Vinci, de Fontana Siri.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Adolphe Carnot ; *vice-président*, M. Vieille ; *secrétaire*, M. Barthélemy.

SECTION IV

Chimie organique et industries qui s'y rapportent.

SOUS-SECTION A.

Président : M. le professeur Giacomo Ciarnician, de Bologne.

SOUS-SECTION B.

Président : M. le professeur Guillaume Korner, de Milan.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Lindet ; *vice-président*, M. Moureu ; *secrétaire*, M. Arpin.

SECTION V

Industrie et chimie du sucre.

Président : M. le professeur Victor Villavecchia, de Rome.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Dupont ; *vice-présidents*, MM. Manoury et Pellet ; *secrétaire*, M. Silz.

SECTION VI

Fermentation et amidon.

SOUS-SECTION A.

Fermentation et œnologie.

Président : M. Mario Zecchini, de Turin.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Barbet ; *vice-président*, M. Mathieu ; *secrétaires*, MM. Donard et Lucien Lévy.

SOUS-SECTION B.

Industrie de la fécule, de l'amidon et dérivés.

Président : M. le professeur Italo Giglioli, de Rome.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Fleurent ; *vice-présidents*, MM. Laze et Rocques ; *secrétaire*, M. J. Lévi.

SECTION VII

Chimie agricole.

Président : M. le professeur Angelo Menozzi, de Milan.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Vivien ; *vice-présidents*, MM. G. Bertrand et Garola ; *secrétaire*, M. Vivier.

SECTION VIII

Hygiène ; chimie médicale et pharmaceutique ; bromatologie.

SOUS-SECTION A.

Hygiène et chimie médicale.

Président : M. le professeur Guareschi, de Turin.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Henri de Rotschild ; *vice-président*, M. Nicloux ; *secrétaire*, M. de Raczkowski.

SOUS-SECTION B.

Chimie pharmaceutique.

Président : M. le professeur Luigi Balbiano, de Rome.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Riche ; *vice-président*, M. Patein ; *secrétaire*, M. Halphen.

SOUS-SECTION C.

Bromatologie ; chimie des matières alimentaires.

Président : M. le professeur Arnaldo Piretti, de Naples.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Armand Gautier ; *vice-président*, M. Toulouse ; *secrétaire*, M. Trillat.

SECTION IX

Photochimie ; photographie.

Président : M. le colonel Joseph Pizzighelli.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Bardy ; *vice-président*, M. Auguste Lumière ; *secrétaire*, M. Adolphe Braun.

SECTION X

Electrochimie ; physico-chimie.

Président : M. le professeur Raphael Nasini, de Padoue.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Moissan ; *vice-président*, M. Henri Gall ; *secrétaire*, M. Lebeau.

SECTION XI

Droit ; économie politique et législation dans leurs relations avec l'industrie chimique.

Président : M. Jean-Baptiste Pirelli, de Milan.

BUREAU DU COMITÉ FRANÇAIS. — *Président*, M. Cheval ; *vice-président*, M. Feltz ; *secrétaire*, M. Léon Guillet.

La cotisation des membres du Congrès est fixée à 20 francs pour les messieurs et 15 francs pour les dames.

Les langues admises sont l'italien, le français, l'anglais et l'allemand.

Le programme du Congrès comprend une excursion à Naples et une autre en Sicile.

Les Compagnies de chemins de fer français feront la réduction ordinaire de 50 p. 100 ; mais les Compagnies italiennes se montreront plus larges ; avec la carte qui sera remise aux congressistes, ceux-ci obtiendront des billets avec réduction de 75 p. 100, qui seront valables pendant 20 jours, et avec lesquels ils pourront visiter isolément n'importe quelle partie de l'Italie.

Les personnes désireuses de se faire inscrire peuvent dès maintenant s'adresser soit directement à M. Villavecchia, secrétaire général du Congrès, 34, via della Luce, à Rome, soit à l'Association des chimistes de sucrerie, 156, boulevard Magenta, à Paris. Les adhérents recevront le programme complet vers le milieu de décembre.

D'après le règlement du Congrès, les titres des communications que doivent faire les congressistes devaient être adressés avant le 15 novembre, mais il est vraisemblable que cette date sera reculée.

La nouvelle loi sur les fraudes. — Voici le texte de cette loi, qui a été promulguée le 5 août 1905 :

Article premier. — Quiconque aura trompé ou tenté de tromper le contractant :

Soit sur la nature, les qualités substantielles, la composition et la teneur en principes utiles de toutes marchandises ;

Soit sur leur espèce ou leur origine lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'espèce ou de l'origine, faussement attribuée aux marchandises, devra être considérée comme la cause principale de la vente ;

Soit sur la quantité des choses livrées où sur leur identité par la livraison d'une marchandise autre que la chose déterminée qui a fait l'objet du contrat ;

Sera puni de l'emprisonnement pendant trois mois au moins, un an au plus, et d'une amende de 100 francs au moins, de 5.000 francs au plus, ou de l'une de ces deux peines seulement

Art. II. — L'emprisonnement pourra être porté à deux ans, si le délit ou la tentative de délit prévus par l'article précédent ont été commis :

Soit à l'aide de poids, mesures et autres instruments faux ou inexacts ;

Soit à l'aide de manœuvres ou procédés tendant à fausser les opérations de l'analyse ou du dosage, du pesage ou du mesurage, ou bien à modifier frauduleusement la composition, le poids ou le volume des marchandises, même avant ces opérations ;

Soit, enfin, à l'aide d'indications frauduleuses tendant à faire croire à une opération antérieure et exacte.

Art. III. — Seront punis des peines portées par l'article 1^{er} de la présente loi :

1^o Ceux qui falsifieront des denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, des substances médicamenteuses, des boissons et des produits agricoles ou naturels destinés à être vendus ;

2^o Ceux qui exposeront, mettront en vente ou vendront des denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, des boissons ou des produits agricoles ou naturels qu'ils sauront être falsifiés ou corrompus ou toxiques ;

3^o Ceux qui exposeront, mettront en vente ou vendront des substances médicamenteuses falsifiées ;

4^o Ceux qui exposeront, mettront en vente ou vendront, sous forme indiquant leur destination, des produits propres à effectuer la falsification des denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, des boissons et des produits agricoles ou naturels, et ceux qui auront provoqué à leur emploi par le moyen de brochures, circulaires, prospectus, affiches, annonces ou instructions quelconques.

Si la substance falsifiée ou corrompue est nuisible à la santé de l'homme ou des animaux, ou si elle est toxique, de même si la substance médicamenteuse falsifiée est nuisible à la santé de l'homme ou des animaux, l'emprisonnement devra être appliqué. Il sera de trois mois à deux ans, et l'amende de 500 à 10.000 francs.

Ces peines seront applicables même au cas où la falsification nuisible serait connue de l'acheteur ou du consommateur.

Les dispositions du présent article ne sont pas applicables aux fruits frais et légumes frais fermentés ou corrompus.

Art. IV. — Seront punis d'une amende de 50 francs à 3.000 francs et d'un emprisonnement de six jours au moins et de trois mois au plus, ou de l'une de ces deux peines seulement :

Ceux qui, sans motifs légitimes, seront trouvés détenteurs, dans leurs magasins, boutiques, ateliers, maisons ou voitures servant à leur commerce, ainsi que dans les entrepôts, abattoirs et leurs dépendances et dans les gares ou dans les halles, foires et marchés :

Soit de poids ou mesures faux ou autres appareils inexacts servant au pesage ou au mesurage des marchandises ;

Soit de denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, de boissons, de produits agricoles ou naturels qu'ils savaient être falsifiés, corrompus ou toxiques ;

Soit de substances médicamenteuses falsifiées ;

Soit de produits, sous forme indiquant leur destination, propres à effectuer la falsification des denrées servant à l'alimentation de l'homme ou des animaux, ou des produits agricoles ou naturels ;

Si la substance alimentaire falsifiée ou corrompue est nuisible à la santé de l'homme ou des animaux, ou si elle est toxique, de même si la substance médicamenteuse falsifiée est nuisible à la santé de l'homme ou des animaux, l'emprisonnement devra être appliqué ;

Il sera de trois mois à un an et l'amende de 100 francs à 5.000 francs ;

Les dispositions du présent article ne sont pas applicables aux fruits frais et légumes frais fermentés ou corrompus.

Art. V. — Sera considéré comme en état de récidive légale quiconque, ayant été condamné par application de la présente loi, ou par application des lois sur les fraudes dans la vente :

1^o Des engrais (loi du 4 février 1888) ;

2^o Des vins, cidres et poirés (lois des 14 août 1889, 11 juillet 1891, 24 juillet 1894, 6 avril 1897) ;

3^o Des sérums thérapeutiques (loi du 25 avril 1895) ;

4^o Des beurres (loi du 16 avril 1897) ;

5^o De la saccharine (articles 49 et 53 de la loi du 30 mars 1902) ;

6^o Des sucres (loi du 28 janvier 1903, article 7 ; loi du 31 mars 1903, article 32) ;

Aura, dans les cinq ans qui suivront la date à laquelle cette condamna-

tion sera devenue définitive, commis un nouveau délit tombant sous l'application de la présente loi ou des lois susvisées ;

Au cas de récidive, les peines d'emprisonnement et d'affichage devront être appliquées.

Art VI. — Les objets dont la vente, l'usage ou la détention constituent le délit, s'ils appartiennent encore au vendeur ou détenteur, seront confisqués ; les poids et autres instruments de pesage, mesurage ou dosage, faux ou inexacts, devront être aussi confisqués et, de plus, seront brisés.

Si les objets confisqués sont utilisables, le tribunal pourra les mettre à la disposition de l'administration, pour être attribués aux établissements d'assistance publique.

S'ils sont inutilisables ou nuisibles, les objets seront détruits ou répandus aux frais du condamné.

Le tribunal pourra ordonner que la destruction ou l'effusion aura lieu devant l'établissement ou le domicile du condamné

Art. VII. — 1^o Le tribunal pourra ordonner, dans tous les cas, que le jugement de condamnation sera publié intégralement ou par extrait dans les journaux qu'il désignera et affiché dans les lieux qu'il indiquera, notamment aux portes du domicile, des magasins, usines et ateliers du condamné, le tout aux frais du condamné, sans toutefois que les frais de cette publication puissent dépasser le maximum de l'amende encourue.

2^o Lorsque l'affichage sera ordonné, le tribunal fixera les dimensions de l'affiche et les caractères typographiques qui devront être employés pour son impression.

3^o En ce cas et dans tous les autres cas où les tribunaux sont autorisés à ordonner l'affichage de leur jugement à titre de pénalité pour la répression des fraudes, ils devront fixer le temps pendant lequel cet affichage devra être maintenu, sans que la durée en puisse excéder sept jours.

4^o Au cas de suppression, de dissimulation ou de lacération totale ou partielle des affiches ordonnées par le jugement de condamnation, il sera procédé de nouveau à l'exécution intégrale des dispositions du jugement relatif à l'affichage.

5^o Lorsque la suppression, la dissimulation ou la lacération totale ou partielle aura été opérée volontairement par le condamné, à son instigation ou par ses ordres, elle entraînera contre celui-ci l'application d'une peine d'amende de 50 francs à 1.000 francs.

6^o La récidive de suppression, de dissimulation ou de lacération volontaire d'affiches par le condamné, à son instigation ou par ses ordres, sera punie d'un emprisonnement de six jours à un mois et d'une amende de 100 francs à 2.000 francs.

7^o Lorsque l'affichage aura été ordonné à la porte des magasins du condamné, l'exécution du jugement ne pourra être entravée par la vente du fonds de commerce réalisée postérieurement à la première décision qui a ordonné l'affichage.

Art. VIII — Toute poursuite exercée en vertu de la présente loi devra être continuée et terminée en vertu des mêmes textes.

L'article 463 du Code pénal sera applicable, même en cas de récidive, aux délits prévus par la présente loi.

Le tribunal, en cas de circonstances atténuantes, pourra ne pas ordonner l'affichage et ne pas appliquer l'emprisonnement.

Le sursis à l'exécution des peines d'amende édictées par la présente loi ne pourra être prononcé en vertu de la loi du 25 mars 1891.

Art. IX. — Les amendes prononcées en vertu de la présente loi seront réparties d'après les règles tracées à l'article 41 de la loi de finances du 26 décembre 1890, modifiée par l'article 45 de la loi de finances du 29 avril 1893 et par l'article 83 de la loi de finances du 13 avril 1898.

La commission départementale peut, sur la proposition du préfet, accorder aux communes qui auront organisé une police municipale alimentaire des subventions prélevées sur le reliquat disponible du fonds commun.

Les délinquants condamnés aux dépens auront à acquitter, de ce chef, en dehors des frais ordinaires, et au profit des communes, les frais d'expertise engagés par ces dernières, lorsqu'elles auront pris l'initiative de déceler la fraude et d'en saisir la justice (laboratoires municipaux).

Art. X. — En cas d'action pour tromperie ou tentative de tromperie sur l'origine des marchandises, des denrées alimentaires ou des produits agricoles et naturels, le magistrat instructeur ou les tribunaux pourront ordonner la production des registres et documents des diverses administrations et notamment celles des contributions indirectes et des entrepreneurs de transports.

Art. XI. — Il sera statué par des règlements d'administration publique sur les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi, notamment en ce qui concerne :

1^o La vente, la mise en vente, l'exposition et la détention des denrées, boissons, substances et produits qui donneront lieu à l'application de la présente loi ;

2^o Les inscriptions et marques, indiquant soit la composition, soit l'origine des marchandises, soit les appellations régionales et de crus particuliers, que les acheteurs pourront exiger sur les factures, sur les emballages ou sur les produits eux-mêmes, à titre de garantie de la part des vendeurs, ainsi que les indications extérieures ou apparentes nécessaires pour assurer la loyauté de la vente et de la mise en vente ;

3^o Les formalités prescrites pour opérer des prélèvements d'échantillons et procéder contradictoirement aux expertises sur les marchandises suspectes ;

4^o Le choix des méthodes d'analyses destinées à établir la composition, les éléments constitutifs et la teneur en principes utiles des produits ou à reconnaître leur falsification ;

5^o Les autorités qualifiées pour rechercher et constater les infractions à la présente loi, ainsi que les pouvoirs qui leur sont conférés pour recueillir des éléments d'information auprès des diverses administrations publiques et des concessionnaires de transports.

Art. XII. — Toutes les expertises nécessitées par l'application de la présente loi seront contradictoires et le prix des échantillons reconnus bons sera remboursé d'après sa valeur le jour du prélèvement.

Art. XIII. — Les infractions aux prescriptions des règlements d'administration publique pris en vertu de l'article précédent seront punies d'une amende de 16 à 50 francs.

Au cas de récidive dans l'année de la condamnation, l'amende sera de 50 à 500 francs.

Au cas de nouvelle infraction constatée dans l'année qui suivra la

deuxième condamnation, l'amende sera de 500 à 1.000 francs, et un emprisonnement de six jours à quinze jours pourra être prononcé.

Art. XIV. — L'article 423, le paragraphe 2 de l'article 477 du Code pénal, la loi du 27 mars 1851 tendant à la répression plus efficace de certaines fraudes dans la vente des marchandises, la loi des 5 et 9 mai 1855 sur la répression des fraudes dans la vente des boissons, sont abrogés.

Néanmoins, les incapacités électorales édictées par la loi du 24 janvier 1889 continueront à être appliquées comme conséquence des peines prononcées en vertu de la présente loi.

Art. XV. — Les pénalités de la présente loi et ses dispositions en ce qui concerne l'affichage et les infractions aux règlements d'administration publique rendus pour son exécution sont applicables aux lois spéciales concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais, des vins, cidres et poirés, des sérums thérapeutiques, du beurre et la fabrication de la margarine. Elles sont substituées aux pénalités et dispositions de l'article 423 du Code pénal et de la loi du 27 mars 1851 dans tous les cas où les lois postérieures renvoient aux textes desdites lois, notamment dans les :

Article 1^{er} de la loi du 24 juillet 1824 sur les altérations de noms ou appositions de noms sur les produits fabriqués ;

Articles 1^{er} et 2 de la loi du 4 février 1888 concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais ;

Articles 7 de la loi du 14 août 1889, 2 de la loi du 11 juillet 1891 et 1^{er} de la loi du 24 juillet 1894 relatives aux fraudes commises dans la vente des vins ;

Article 3 de la loi du 25 avril 1895 relative à la vente des sérums thérapeutiques ;

Article 3 de la loi du 6 avril 1897 concernant les vins, cidres et poirés ;

Articles 17, 19 et 20 de la loi du 16 avril 1897 concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine.

La pénalité d'affichage est rendue applicable aux infractions prévues et punies par les articles 49 et 53 de la loi de finances du 30 mars 1902, 7 de la loi du 28 janvier 1903, 32 de la loi de finances du 31 mars 1903, et par les articles 2 et 3 de la loi du 18 juillet 1904.

Article XVI. — La présente loi est applicable à l'Algérie et aux colonies.

Les balances de précision et la vérification des poids et mesures. — Il semblait que, après la circulaire du 28 juillet 1904, qui a été publiée dans ce Recueil (1904, p. 402) et qui a fixé les conditions que doivent remplir les balances de précision pour n'être plus soumises au poinçonnage et à la vérification, aucune difficulté ne pouvait désormais surgir relativement à la possession des balances de précision ; or, certains vérificateurs ont émis la prétention d'exiger que les balances de précision ne soient plus placées dans les locaux où ont lieu des transactions commerciales.

D'autre part, certains agents du service estiment que la circulaire du 28 juillet 1904 n'a pas autorisé les constructeurs d'une manière suffisamment explicite à munir les balances de précision de vis de réglage, d'écrous de rappel ou de tout autre accessoire qu'ils jugeraient convenable.

Enfin, ces mêmes agents soulevaient certaines difficultés de moindre importance relativement aux boîtes de poids.

En présence des prétentions nouvelles émises par les agents en question, la Chambre syndicale des fabricants d'instruments de pesage s'est émue et a prié M. le Ministre du commerce de donner de nouvelles instructions à ses agents, et elle a demandé que l'Association générale des pharmaciens de France et le Syndicat des chimistes voulussent bien faire de leur côté une démarche analogue. Au double titre de secrétaire général de ces deux groupements, nous avons adressé à M. le Ministre du commerce une pétition qui a été soumise, comme celle de la Chambre syndicale des fabricants d'instruments de pesage, à la Commission de métrologie, et M. le Ministre du commerce nous a communiqué récemment le texte de la circulaire adressée par lui aux préfets, circulaire indiquant l'avis de ladite Commission sur les points qui avaient fait l'objet des pétitions dont le Ministre avait été saisi.

Voici le texte de cette circulaire :

« Plusieurs Chambres syndicales viennent d'appeler mon attention sur des divergences d'interprétation auxquelles a donné lieu la circulaire de mon département en date du 28 juillet 1904, relative aux balances de précision. Afin de dissiper toute équivoque, et après avoir pris l'avis de la Commission de métrologie usuelle du Bureau national des poids et mesures, j'ai résolu de la manière suivante les questions qui m'ont été posées sur la mise à exécution de la circulaire dont il s'agit.

« I. — *La mesure de tolérance en vertu de laquelle les balances dites « de précision » sont dispensées de la formalité de la vérification et du poinçonnage oblige-t elle leurs détenteurs à ne les mettre et à ne les employer que dans les laboratoires ?*

« Ces balances ne se prêtent pas, par la délicatesse de leurs organes, aux pesées commerciales courantes. C'est pourquoi je ne vois pas d'inconvénient sérieux à en tolérer la présence dans les magasins. Toutefois, il appartiendra aux vérificateurs des poids et mesures de s'assurer que toutes les conditions posées dans la circulaire du 28 juillet 1904 sont bien et toujours réalisées ; ils seront notamment en droit d'exiger du détenteur qu'il procède ou fasse procéder sous leurs yeux à l'essai de la sensibilité. Le refus d'obtempérer à cette invitation entraînera le retrait de la dispense dont la partie intéressée bénéficiait à l'égard de l'article 4 de la loi du 4 juillet 1837 ; les choses rentreront dès lors dans le droit commun, et la saisie pourra être prononcée conformément aux dispositions de l'article 33 de l'ordonnance du 17 avril 1839.

« Le laboratoire du savant, du professeur, de l'amateur n'est pas soumis à l'exercice des vérificateurs.

« Il en est de même du laboratoire annexé à différentes industries, telles que les raffineries, les distilleries, les pharmacies, etc., sous réserve que, dans ces locaux, on ne procède qu'à des opérations n'intéressant pas directement les transactions commerciales.

« II. — *Quelle procédure convient-il d'observer à l'égard des balances dites « de précision » qui ne satisfont pas aux règles fixées par la circulaire du 28 juillet 1904 ?*

« La balance qui ne présentera pas la sensibilité requise sera l'objet d'un bulletin de rajustage et, pour régulariser sa situation, le détenteur aura la faculté ou bien de faire ramener l'appareil au degré de sensibilité

voulu, ou encore de le soumettre à la vérification et au poinçonnage dans les conditions prévues par la circulaire du 25 juin 1903.

« L'expérience a démontré que, pour éviter des abus et rendre les sanctions possibles, il convenait d'exiger du fabricant ou de l'ajusteur qu'il mit sur la plaque obligatoire, non-seulement son nom, mais encore sa marque telle qu'il l'a fait inscrire au bureau de vérification. Cette nouvelle disposition sera applicable à tous les instruments neufs versés dans le commerce à partir du 1^{er} janvier 1906 et à ceux qui, dans la suite, seraient mis en réparation.

« III. — *Les vérificateurs des poids et mesures sont-ils fondés à exiger l'apposition de la plaque indicatrice prévue par la circulaire du 28 juillet 1904 sur les balances de précision déjà poinçonnées ?*

« La plaque indicatrice est de rigueur si le détenteur veut que les balances dont il s'agit jouissent de la tolérance prévue par la circulaire du 28 juillet 1904.

« IV. — *Sont-ils fondés à se référer à la circulaire ministérielle du 25 juin 1903 en continuant à considérer l'emploi des vis de réglage, écrous de rappel et autres accessoires comme prohibés dans les balances de précision ?*

« La circulaire du 28 juillet 1904, après avoir défini la balance de précision, dispose explicitement que « les constructeurs auront la faculté de lui donner telle forme et de la munir de tels accessoires qu'ils jugeront convenables pour l'emploi qui en sera fait ». Ce texte est catégorique; il laisse aux constructeurs toute latitude; si la signification en a pu être contestée, c'est sans doute parce que les agents ont pensé que les balances de précision détenues dans les magasins devaient rester soumises au régime établi par la circulaire du 25 juin 1903.

« V. — *Les vérificateurs sont-ils fondés à exiger que toute balance de précision munie de la plaque indicatrice soit accompagnée d'une boîte de poids de précision de forme spéciale portant également la plaque prévue par la circulaire du 28 juillet 1904 ?*

« Cette dernière circulaire n'a ni pu ni voulu substituer les poids spéciaux aux poids légaux : elle a seulement entendu user de tolérance. Le détenteur d'une balance de précision est donc libre d'y joindre ou non une boîte de poids spéciaux. La saisie pourrait être pratiquée à l'égard de ceux de ces poids qui seraient détournés de leur destination, par exemple s'ils étaient trouvés sur le plateau d'une balance soumise au contrôle ou mêlés aux poids légaux servant aux transactions.

« VI. — *Quel est exactement le régime applicable aux séries de poids de précision de forme légale, mais de fabrication antérieure à la circulaire du 28 juillet 1904 ? Doit-on les supprimer ? Seroit-on tenu de leur faire subir un poinçonnage qui peut les détériorer ou bien sera-t-on autorisé à couvrir de la plaque réglementaire la boîte qui les renferme ?*

« S'ils sont détenus dans l'un des lieux énoncés à l'article 4 de la loi du 4 juillet 1837, les poids de précision ayant une forme identique à celle des poids légaux restent soumis, comme ceux-ci, à la formalité de la vérification et du poinçonnage réglementaires. Il n'est usé de tolérance qu'à l'égard des poids qui, par leur aspect extérieur, se signalent à l'attention du détenteur mis en garde, dès lors, contre leur emploi dans les pesées courantes,

« Vous voudrez bien porter ces instructions complémentaires à la connaissance des vérificateurs des poids et mesures de votre département, en les invitant à en donner communication aux intéressés. Je compte d'ailleurs sur la clairvoyance, le tact et la modération des agents de ce service pour assurer au mieux des intérêts du commerce et de ceux de la garantie publique l'exécution de la présente circulaire, dont je vous adresse un nombre suffisant d'exemplaires.

« Je vous prie de m'accuser réception de cet envoi.

« *Le Ministre du commerce, de l'industrie,
des postes et des télégraphes.*

F. DUBIEF ».

Prix proposés pour 1906 par la Société chimique de Paris. — Ces prix, relatifs à l'étude de questions industrielles, seront distribués, s'il y a lieu, chaque année, à l'assemblée générale de la Pentecôte, à l'auteur du meilleur mémoire paru dans le *Bulletin* et relatif à ces questions ; les membres étrangers à la Société pourront également concourir, à la condition d'envoyer leurs mémoires deux mois avant l'assemblée générale. Les récompenses donneront à celui qui en sera jugé digne le titre de lauréat de la Société.

Les mémoires seront jugés par la Commission des prix, dans laquelle siègera, avec voix délibérative, le président du Syndicat intéressé.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront aux concurrents qui en feront la demande les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux.

La Chambre syndicale de la parfumerie française, sur la proposition de M. Piver, son président, met à la disposition du Conseil de la Société chimique une médaille d'or annuelle, dont la valeur pourra s'élever à 250 fr., destinée à récompenser le meilleur travail relatif à l'une des questions ci-dessous ou tout autre intéressant directement l'industrie de la parfumerie :

1^o Augmentation, par la sélection, le mode de culture, le choix des engrais, du rendement des plantes en essence, sans diminuer la qualité de celle-ci ;

2^o Amélioration, au cours de la distillation, de la qualité des essences, soit en arrêtant la décomposition des éthers, des acétols, etc. . . , soit au contraire en favorisant leur formation ;

3^o Reconnaissance de la falsification des essences et des parfums ;

4^o Recherche d'un dissolvant pouvant remplacer l'alcool dans la parfumerie.

Le Syndicat de la parfumerie (13, rue d'Enghien) pourra mettre à la disposition des concurrents les échantillons et les renseignements qui leur seraient nécessaires.

La Chambre syndicale des fabricants de produits pharmaceutiques, sur la proposition de son président, M. Catillon, met à la disposition du Conseil de la Société chimique un prix de 250 francs, qui serait destiné à récompenser un travail relatif à la préparation économique d'un produit, à la recherche de sa pureté, de la fraude dont il est l'objet, et qui, d'une façon générale, serait reconnu utile au développement de l'industrie des produits pharmaceutiques. Ce prix pourra être renouvelé l'année suivante, si ce premier concours donne des résultats favorables.

La Chambre syndicale des grains, graines et farines de Paris, sur la proposition de son président, M. Regnault-Desroziers, met au concours la question suivante : *Etude des caractères physiques et chimiques que présentent les farines blanches au moyen des gaz oxygénés de l'azote ou de l'ozone*. Elle accorde, pour ce travail, une médaille ou un prix d'une valeur de 200 francs.

Elle pourra, si ce concours donne de bons résultats, poser, l'année suivante, une autre question intéressant l'industrie de la meunerie. Elle mettra des échantillons à la disposition des concurrents (Secrétariat, à la Bourse du commerce).

Le Syndicat général des cuirs et peaux de France, sur la proposition de M. Poullain, son président, soumet à la Société les deux questions suivantes : 1° *Caractérisation des différents extraits tannants, permettant de reconnaître les fraudes par substitution, à un extrait déterminé, d'un extrait d'origine différente et de qualité inférieure*; 2° *Etudier le mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre dans le tannage à l'huile, à l'alun, au chrome, etc.*

Le Syndicat met à la disposition de la Société une somme de 100 francs (Secrétariat, 10, rue de Lancry).

M. Pillet, qui, depuis plusieurs années, a la générosité d'offrir à la Société un prix de 500 francs pour récompenser un travail relatif aux huiles essentielles, le réserve, cette année, à une destination spéciale; il demande qu'il ait pour objet unique *l'étude des constituants principaux des huiles essentielles, au point de vue de leur dosage et de leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie (anéthol, menthol, eugénol, citral, eucalyptol, safrol, thymol, apiol, etc.)*..

Pour le rapprocher des précédents, ce prix portera dorénavant le nom du prix du *Syndicat des huiles essentielles* (fondation Pillet).

Le Syndicat général des corps gras, sur la proposition de son président, M. Collot, accorde deux médailles d'or de 250 francs, ou la même valeur en espèces, pour la solution de chacune des questions suivantes :

1° *Etude des procédés permettant d'arrêter la modification 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° *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).

La Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris, sur l'invitation de son président, M. Cuvillier, et avec la collaboration d'un de ses membres, M. Houdart, met à la disposition du Conseil de la Société chimique une médaille d'or annuelle d'une valeur de 500 francs, qui sera distribuée à l'auteur du meilleur mémoire relatif à *l'Etude de procédés nouveaux ou de nouvelles bases d'appréciation dans les calculs d'analyse, permettant de préciser plus qu'on ne peut le faire aujourd'hui les fraudes par mouillage, sucrage, ou alcoolisation.*

En outre, elle serait disposée à récompenser par un prix un travail intéressant, alors même qu'il ne toucherait pas d'une façon immédiate aux intérêts spéciaux du commerce qu'elle représente.

La Chambre syndicale des constructeurs de machines agricoles (M. Senet, président) offre une médaille d'or d'une valeur de 50 fr. au meilleur travail relatif aux études suivantes : *trempe de l'acier, mal-léubilité de la fonte, protection contre la rouille, injection des bois, adhérence des peintures, émaillage, nickelage*, etc. (Secrétariat, 10, rue de Lancry).

La Pharmacie centrale de France, sur l'initiative de son Directeur, M. Buchet, distribuera, chaque année, pendant cinq ans, un prix de 250 fr. au meilleur travail relatif à un sujet d'analyse permettant le contrôle industriel.

Distinctions honorifiques. — Nous avons le plaisir d'annoncer que M. Jacquemin, directeur de l'Institut de recherches chimiques de Malzéville, membre du Syndicat des chimistes, vient d'être promu *Officier du Mérite agricole* ; nous lui adressons nos sincères félicitations.

Nous félicitons également M. Guérin, directeur du laboratoire central de Guatémala, membre du Syndicat des chimistes, qui vient d'être promu *Officier de l'instruction publique*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

INGÉNIEUR-CHIMISTE 23 ans, diplômé ayant fait stage dans industrie, demande situation. Excellentes références. — Ecrire au Bureau des *Annales* aux initiales L. M.

PHARMACIEN-CHIMISTE cherche une place d'*associé* dans un laboratoire d'analyses, s'occuperait tout spécialement d'analyses biologiques. — Ecrire à l'*Office chimique*, 15, boulevard Magenta.

On désire connaître **procédé de fabrication** très économique de *phénate de soude*, type de la « Grésiline », blanchissant au contact de l'eau.

On demande un rapport complet sur les emplois industriels du **goudron de houille** proprement dit. — Ecrire à l'*Office chimique*, 15, boulevard Magenta.

Le Gérant : C. CRINON.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1905.

Pages	Pages		
Absinthe ; recherche des matières colorantes, par M. Onfroy	59	cherche dans les aliments, par M. Lawall	323
Acétanilidé ; sa recherche dans la phénacétine, par M. Fulmer	411	Acide sulfurique ; sa présence et sa recherche dans les cirages, par M. Balland	12
—; son dosage dans l'extrait de vanille, par MM. Winton et Monroé Bacley	448	—; purification de l'acide sulfurique arsenical, par M. Gasparini	357
Acétates ; leur recherche, par M. Bénédicte	38	Acide titanique ; son dosage dans les minerais, par M. Truchot	382
Acétate d'ammoniaque ; son essai, par M. Merson	289	—; son dosage dans les sols et les cendres végétales, par MM. Pellet et Fribourg	413
Acétones ; réactif microchimique, par M. Behrens	369	Acide urique ; réaction colorée avec le réactif phosphotungstique, par M. Moreigne	15
Acide azotique ; sa recherche par la diphénylamine, par M. Frerichs	250	—; son dosage volumétrique dans l'urine, par MM. Rudish et Kleeberg	291
—; son dosage gravimétrique, par M. Busch	360	Acide vanadique ; son dosage en présence de l'acide molybdique, par M. Glasmann	247
—; son dosage en présence des matières organiques, par M. Pfyl	408	Acier ; dosage de l'arsenic	83
Acide borique ; son influence sur la digestion et la santé, par M. Wiley	160	—; dosage du soufre, par M. Pulsifer	158
—; sa recherche dans les aliments, par M. Sellier	235	—; dosage du manganèse, par M. Smith	406
Acide carbonique ; son dosage volumétrique, par M. Macara	37	Aconitine ; réactif pour sa recherche, par M. Pinerua Alvarez	316
—; appareil pour effectuer son dosage dans la bière, par M. Kohler	425	Adrénaline ; son dosage colorimétrique par l'iode, par MM. Abelous, Soulié et Toujan	282
Acide chlorhydrique ; altérabilité de l'acide chlorhydrique pur, par M. Murmann	210	Albuminomètre ; par M. Renard	458
Acide citrique ; son dosage, par M. Spindler	364	Alcools ; leur analyse, par M. Rocques	63
Acide formique ; sa recherche, par M. Comanducci	326	—; dosage colorimétrique des alcools supérieurs, par M. Rocques	103
Acide molybdique ; son dosage en présence de l'acide vanadique, par M. Glasmann	247	—; réactions colorées de divers alcools, par M. Guérin	116
Acide oxalique ; son action sur le ferrocyanure de plomb, par M. Leuba	143	—; appareil de Rôse modifié pour le dosage des alcools supérieurs, par M. Graftiau	289
Acide phosphorique ; son dosage dans les matières alimentaires, par M. Fleurent	1	—; évaluation alcoométrique rapide, par M. Sesé	447
—; même sujet, par M. Pellet	93	—; recherche de l'alcool dénaturé dans les essences et les teintures, par M. Peters	447
Acide salicylique ; sa recherche dans les aliments,			

Pages	Pages
Alcool méthylique ; son dosage dans le produit de la distillation du bois, par MM. Stritar et Zeidler	323
—; son dosage en présence de l'alcool éthylique, par MM. Thorpe et Holmes	324
Aldéhyde formique ; son essai commercial, par MM. Frésenius et Grunhut	162
—; dosage de l'alcool méthylique	210
—; sa recherche dans le lait, par M. Nicolas	244
—; son dosage, par M. Male	367
—; sa recherche, par M. Thévenon	433
Aldéhyde éthylique , son dosage, par MM. Seyewetz et Bardin	437
Aldéhydes ; réactif microchimique, par M. Behrens	369
Alumine ; sa présence dans les plantes, par MM. Pellet et Fribourg	373
—; son dosage dans les cendres végétales, par MM. Pellet et Fribourg	376
—; influence de l'acide titanique sur son dosage en présence du fer et de l'acide phosphorique, par MM. Pellet et Fribourg	416
Alumino-vanadium ; dosage du vanadium, par M. Campagne	282
Amandes ; analyse d'amandes fraîches, par M. Coreil	21
—; recherche des coques d'amandes pulvérisées employées pour frauder les substances alimentaires, par M. Collin	182
Amidon ; dosage du maltose ou du glucose en présence de l'empois d'amidon, par M. Wolff	193 et 233
—; préparation de l'amidon soluble	370
—; conservation de l'empois d'amidon, par M. Mørk	374
—; dosage de l'amidon coagulé et de l'amylo-dextrine, par M. Wolff	389
Ammoniaque ; recherche de traces par colorimétrie, par MM. Trillat et Turchet	179
Amylo-dextrine ; son dosage, par M. Wolff	389
Analyse électrolytique ; emploi d'une anode rotative, par M. Ingham	157
—; même sujet, par M. Ashbrook	157
—; revue de ses progrès aux Etats-Unis, par M. Moore	318
—; conditions de formation des dépôts électrolytiques, par MM. Wilder et Bancroft	355
—; emploi de l'anode tournante et de la cathode de mercure, par MM. Kollok et Smith	441
Analyse qualitative ; méthode d'analyse qualitative des éléments précipitables par l'hydrogène sulfuré, par M. Noyes	153
Antimoine ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux	46
—; son dosage à l'état de sulfure, par M. Muller	48
—; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	85
—; son dosage dans les métaux blancs et dans le bronze, par M. Dinan	114
Antipyrine ; sa recherche dans le pyramidon, par M. Bourcet	245
—; son dosage en présence du pyramidon, par M. Pégurier	392
Appareils ; thermooléomètre pour l'essai des huiles, par M. Tortelli	3
—; appareil à dosage d'azote, par MM. Nicolas et Deland	7
—; aréopiecomètre différentiel, par M. Rebenstorff	27
—; appareil pour l'analyse des gaz, par M. Pollacci	169
—; calculateur automatique pour l'analyse réfractométrique de la bière, par M. Ackermann	171
—; emploi des vases en nickel pour les analyses, par M. L'hôte	253
—; nouveaux brûleurs de laboratoire permettant d'obtenir des températures élevées, par M. Meker	262
—; appareils pour déterminer les poussières des gaz, par M. Martius	287
—; appareil de Rôse modifié pour le dosage des alcools supérieurs, par M. Graftiau	289
—; appareil pour le dosage, par différence, des substances gazeuses, par M. Kreider	401
Aréopiecomètre différentiel , par M. Rebenstorff	27
Argent ; réduction des résidus d'argent, par M. Thälwitz	359
Arsenic ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux	46

Pages	Pages		
— ; son dosage dans les aciers, par M. Norris.	83	mico centrale delle gabelle, par Villavecchia	83
— ; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux.	85	— ; La question du lait, par Lajoux.	84
— ; sa recherche dans le fer réduit, par MM. Hill et Umney.	153	— ; Constitution de la terre arable, par Delage et Legatu.	84
— ; nouvelle méthode de séparation, par MM. Cantoni et Chautems.	243	— ; Agenda Lumière.	84
— ; sa recherche, par M. Mann.	248	— ; Traité des maladies des vins, par Semichon.	128
Asphaltes ; leur analyse, par M. Alexander.	165	— ; Fabrication de la margarine et des graisses alimentaires, par Fritsch	128
Atropine ; son dosage, par M. Thoms.	365	— ; Cours de chimie à l'usage des étudiants du P.C.N., par de Forcrand.	167
Azote ; appareil pour son dosage, par MM. Nicolas et Deland.	7	— ; Influence of boric acid and borax on digestion and health, par Wiley	167
— ; son dosage dans les matières organiques, par MM. de Koneck et Zohls.	211	— ; Comptes rendus du V ^e Congrès international de chimie.	168
Bacille éberthiforme ; sa différenciation du bacille typhique et du colibacille, par M. Trapani	461	— ; Eléments de chimie inorganique, par Ostwald.	212
Bacille typhique ; sa différenciation du bacille éberthiforme et du colibacille, par M. Trapani	461	— ; Précis d'analyse quantitative, par Barral.	251
Balances de précision et vérification des poids et mesures.	471	— ; Le four électrique, par Minet	329
Balata ; sa composition, par M. Taylor.	211	— ; Fabrication et raffinage des huiles, par Fritsch.	328
Belladone (dosage des alcaloïdes dans les feuilles de), par M. Forsberg	324	— ; Les nouveautés chimiques, par G. Poulenc	330
— ; même sujet, par M. Thoms.	365	— ; Guide pour l'essai des médicaments ; par Goupil et Broquin	330
Beurre ; recherche du beurre de coco, par M. F. Jean	96	— ; Les petits métaux, par Truchot.	411
— ; notes pratiques sur leur analyse, par M. Vuafart.	118	— ; Le vinaigre, par Astruc.	463
Beurre de chamelle ; ses caractères, par M. Vamvakas	350	— ; L'acide sulfureux en œnologie, par Carles	463
Beurre de coco ; sa recherche dans le beurre, par M. F. Jean	96	Bicarbonate de soude ; son dosage volumétrique, par M. Casamada	408
Bibliographie ; Bulletin du laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers.	39	Bière ; appareil pour le dosage de l'acide carbonique, par M. Kohler.	125
— ; Annuaire du Bureau des longitudes	39	— ; analyse réfractométrique rapide à l'aide d'un calculateur automatique, par M. Ackermann.	471
— ; Bulletin de la maison Roure-Bertrand de Grasse.	39, 292 et 452	— ; dosage du fluor, par MM. Treadwell et Koch	325
— ; Unification des méthodes d'analyse de l'huile d'olive.	40	Bismuth ; son dosage par électrolyse, par MM. Hollard et Bertiaux.	11
— ; Analisi chimica qualitativa, par Tortelli.	83	— ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux	46
— ; Annali del laboratorio chi-		— ; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux.	85
		— ; sa présence dans une pyrite, par MM. Piutti et Stoppani	208
		— ; impuretés du sous-nitrate de bismuth, par M. Crouzel.	349
		— ; son dosage volumétrique dans les bandes à pansements, par M. Frerichs.	365
		— ; son dosage à l'état de	

Pages	Pages
<p>molybdate double de bismuth et d'ammoniaque, par MM. Miller et Van Dyke Cruser</p> <p>Bitumes ; leur différenciation au moyen du tétrachlorure de carbone, par MM. Clifford Richardson et Forrest</p> <p>Borax ; son influence sur la digestion et la santé, par M. Wiley</p> <p>Brome ; sa recherche en présence de grandes quantités d'iode, par M. Cormimbœuf</p> <p>— ; détermination rationnelle de l'indice de brome dans les corps gras, par M. Tello</p> <p>Bronze ; dosage de l'antimoine, par M. Dinan</p> <p>— ; recherche simple du plomb, par M. Giral Pereira</p> <p>Bronze phosphoreux ; dosage du phosphore, par M. Dinan</p> <p>Cacaos ; leur analyse au moyen de centrifugeurs, par MM. Bordas et Touplain</p> <p>Cadmium ; sa séparation du cuivre, par M. Wells</p> <p>Cafés ; leur essai et leur composition, par M. Balland</p> <p>— ; les cafés sans caféine, par M. Bertrand</p> <p>Calorifique (pouvoir) ; pouvoir calorifique et température de la flamme de divers gaz</p> <p>Caoutchouc (moyen de conserver les objets en)</p> <p>Carbonate de zinc ; sa décomposition par les chlorures alcalins en présence de l'eau, par MM. Cantoni et Passamanik</p> <p>Cérium ; sa séparation d'avec le thorium, le lanthane et le didyme, par M. Neish</p> <p>Chaux ; son dosage rapide dans le ciment, par M. Enright</p> <p>— ; son dosage, par M. Alcock</p> <p>— ; son dosage en présence de l'acide phosphorique, par M. Jarvinen</p> <p>Chimie analytique ; revue des progrès de la chimie analytique aux Etats-Unis depuis 1900, par M. Hillebrand</p> <p>Chlorate de potasse ; sa recherche toxicologique, par M. Otto Meier</p> <p>Chlore ; son dosage dans l'hypochlorite de chaux, par M. Schultz</p> <p>Chocolats ; leur analyse au moyen de centrifugeurs, par MM. Bordas et Touplain</p> <p>Cholestérine ; nouvelle réaction colorée, par M. Tschugger</p> <p>Chromite ; son analyse, par MM. Perl et Stefko</p> <p>Cidre ; prix de la Société nationale d'encouragement à l'agriculture</p> <p>Ciment ; dosage rapide de la chaux, par M. Enright</p> <p>Cirages ; emploi et recherche de l'acide sulfurique, par M. Balland</p> <p>Cire ; caractères des cires d'abeilles des Indes, par M. Hooper</p> <p>Cobalt ; sa recherche dans le nickel, par M. Bénédicte</p> <p>— ; nouvelle réaction caractéristique, par M. Pozzi-Scot</p> <p>— ; réaction colorée de ses sels, par M. Bacovesco</p> <p>— ; sa séparation d'avec le nickel, par MM. Rosenheim et Huldchinsky</p> <p>Cocaïne ; ses réactions comparées à celles de la stovaine, par M. Zernik</p> <p>Codéine ; son dosage dans l'opium, par M. Caspari</p> <p>— ; sa différenciation d'avec la dionine, par M. Rodionow</p> <p>Colcothar ; son analyse, par M. Cormimbœuf</p> <p>Colibacille ; sa détermination quantitative dans les eaux, par M. le Dr Gautié</p> <p>— ; sa signification dans les eaux potables, par M. Vincent</p> <p>— ; sa différenciation du bacille typhique et du bacille éberthiforme, par M. Trapani</p> <p>Congrès de chimie ; VI^e Congrès</p> <p>Corindon ; son dosage dans les minerais, par MM. Pratt et Boltwood</p> <p>Couleurs d'aniline ; leur recherche dans les aliments, par M. Lawall</p> <p>Coumarine ; son dosage dans l'extrait de vanille, par MM. Winkon et Monroé Bacley</p> <p>Cryogénine ; sa recherche, par MM. Seiler et Verda</p> <p>Cuir ; compte rendu du VII^e Congrès de l'Association des chimistes de l'industrie du cuir, par M. F. Jean, 65 et</p> <p>Cuivre ; son dosage iodométrique, par M. Andrew</p> <p>— ; sa séparation du cadmium, par M. Wells</p>	<p>326</p> <p>440</p> <p>40</p> <p>75</p> <p>12</p> <p>328</p> <p>76</p> <p>147</p> <p>283</p> <p>317</p> <p>368</p> <p>124</p> <p>411</p> <p>95</p> <p>254</p> <p>315</p> <p>461</p> <p>464</p> <p>121</p> <p>323</p> <p>448</p> <p>368</p> <p>110</p> <p>28</p> <p>29</p>

Pages	Pages		
— ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux	46	Eaux-de-vie ; leur analyse, par M. Rocques	63
— ; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	85	— ; dosage colorimétrique des alcools supérieurs, par M. Rocques	103
— ; son dosage dans les métaux blancs, par M. Dinan	114	Emétique ; recherche de la crème de tartre, par M. Schwartz	358
— ; son dosage dans les scories, par M. Vallety	193	Essence de pétrole ; sa recherche dans l'essence de térébenthine, par M. Mac Candless	81
— ; même sujet, par M. Mooney	407	Essence de térébenthine ; recherche de l'essence de pétrole, par M. Mac Candless	81
— ; son dosage iodométrique, par M. Brown	458	— ; variation de son pouvoir rotatoire, par M. Roty	146
Cupro-vanadium ; dosage du vanadium, par M. Campagne	282	Étain ; analyse de l'étain industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	46
Curcuma ; sa composition, par M. Leach	327	— ; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	85
Cyanogène ; son dosage volumétrique, par M. Mac Dowall	30	— ; son dosage dans les métaux blancs, par M. Dinan	114
Cyanures ; leur dosage volumétrique, par M. Mac Dowall	30	— ; sa recherche et son dosage dans les denrées alimentaires	249
— ; leur recherche, par M. Bénédicte	34	Explosifs ; leur essai, par M. Munroe	78
Cyanure de potassium ; sa résistance à la décomposition, par M. Jollyman	328	Farines ; nouveau procédé pour la détermination des farines inférieures dans la farine de blé, par M. Guido Volpino	37
Dextrine ; son dosage en présence des sucresréducteurs et de l'empois d'amidon, par M. Wolff	233	— ; dosage du gluten, par M. Fleurent, 129, 195, 238, 276 et	309
Didyme ; sa séparation d'avec le thorium, le cérium et le lanthane, par M. Neish	82	— ; recherche de la sciure de bois, par M. Paganini	371
Dionine ; sa différenciation de la codéine, par M. Rodionow	411	— ; influence de la farine bise sur l'extraction du gluten et sur la panification, par MM. Lindet et Ammann	454
Eau ; dosage colorimétrique du fer par l'acétylacétone, par M. Pulsifer	121	Fer ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux	46
— ; son épuration et sa stérilisation au moyen du peroxyde de calcium, par MM. Freysinget et Roche	149	— ; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	85
— ; recherche de l'ammoniaque, par MM. Trillat et Turchet	179	— ; dosage de petites quantités de fer par l'acétylacétone, par M. Pulsifer	121
— ; détermination quantitative du colibacille dans les eaux d'alimentation, par M. Gautié	254	— ; dosage du soufre, par M. Pulsifer	153
— ; liqueur hydrotimétrique glycéinée, par M. Pieraerts	289	— ; recherche du protoxyde de fer en présence du peroxyde, par M. Blum	159
— ; signification du colibacille dans les eaux potables, par M. Vincent	315	— ; analyse des minerais de fer et des scories, par M. Namias	199
— ; détermination des gaz, par M. Busquet	363	— ; réaction colorée des sels ferriques, par M. Dunlop	209
— ; recherche des azotites, par M. Weston	364	— ; sa réaction colorée par le sulfocyanure de potassium, par M. Carracido	209
— ; présence du fluor dans certaines eaux minérales, par M. Casares	410	— ; nouvelle méthode de dosage, par M. Tarugi	249
Eaux de fleurs d'oranger ; leur cryoscopie, par M. Goutal	317	— ; dosage du fer métallique	
Eau oxygénée ; dosage colorimétrique, par M. Planès	148		

Pages	Pages		
dans le fer réduit, par MM. Cormimbœuf et Grosmaî.	420	pour déterminer sa pureté, par M. Milliau	298
Fer réduit ; recherche de l'arsenic, par MM. Hill et Umney	153	Huile de coton ; sa recherche dans l'huile d'olive et sa différenciation des huiles de capoc et de baobab, par M. Milliau	9
Ferments solubles ; leur caractérisation par le réactif vanilline-acide chlorhydrique, par M. Max Winckel	322	—; sur les conditions de production de sa réaction colorée, par M. Halphen	140
Ferrocyanure cuivrique ; son dosage, par M. Leuba	218	Huile de croton ; sa recherche dans l'huile de ricin, par M. Mazzuchelli	369
Ferrocyanure de plomb ; action de l'acide oxalique, par M. Leuba	143	Huile de laurier ; son essai, par M. Morpurgo	327
Ferro-nickel (analyse de briquettes de), par M. James	246	Huile de lin ; sa recherche dans l'huile de noix, par M. Halphen	297
Ferro-vanadium ; sa fabrication, par M. Herrenschmidt	24	Huile de noix ; recherche de ses falsifications, par M. Bellier	52
—; dosage du vanadium, par M. Campagne	280	—; recherche de l'huile de lin, par M. Halphen	297
Fluorures ; leur recherche dans les vins, par M. Blarez	73	Huile d'œillette ; sa recherche dans l'huile de noix, par M. Bellier	52
—; leur dosage dans le vin et la bière, par MM. Treadwell et Koch	325	Huile d'olive ; recherche de ses fraudes au moyen du thermooléomètre, par M. Tortelli	3
Formol . Voyez <i>aldéhyde formique</i> .		—; recherche de l'huile de coton; différenciation de cette dernière des huiles de capoc et de baobab, par M. Milliau	9
Fusion ; point de fusion de divers métaux, par MM. Day et Allen	405	—; caractérisation des huiles extraites au moyen du sulfure de carbone, par M. Halphen	333
Gâteaux ; empoisonnements par des gâteaux à la crème, par le Dr Lande	25	Huile de ricin ; ses caractères par M. Myddelton Nash	326
Gaz ; appareil pour leur analyse, par M. Pollacci	169	—; recherche de l'huile de croton, par M. Mazzuchelli	369
—; appareil pour y déterminer les poussières, par M. Martius	287	Hydrogène ; nouveau procédé de préparation, par M. Helbig	153
Glucose ; son dosage en présence de l'empois d'amidon, par M. Wolff	193 et 233	Hydrotimétrie ; nouvelle liqueur hydrotimétrique glycérinée, par M. Piersaerts	289
Glycérine ; son dosage, par MM. Shukoff et Schestakoff	250	Hypochlorite de chaux ; dosage du chlore, par M. Schultz	159
Gommes ; recherche de la gomme arabique dans la gomme adragante, par M. Payet	63	Iconogène ; son emploi comme réactif du potassium, par M. Pinerua Alvarez	276
Gonocoque ; nouveau procédé de coloration, par M. Leszcynski	370	Iode ; titrage de ses solutions, par M. Young	31
Gras (corps) ; détermination rationnelle de l'indice de brome, par M. Telle	186	—; recherche du brome en présence de grandes quantités d'iode, par M. Cormimbœuf	145
—; diagnose des corps gras dont on ne possède qu'une très petite quantité, par M. Bruno	214	—; son titrage alcalimétrique, par M. Barbieri	209
Gutta-percha ; recherche et dosage des matières bitumineuses, par M. Pontio	57	—; son essai, par M. Hennecke	210
Houille ; détermination du coke et des matières volatiles, par M. Arth	147	—; dosage de l'iodure de cyanogène, par MM. Milbauer et Hac	355
—; dosage du soufre, par M. Nowicki	288	—; son dosage dans le thymol iodé, par M. Cormimbœuf	453

Pages	Pages
Iodure de cyanogène ; son dosage en présence de l'iode libre, par MM. Milbauer et Hac	405
Iridium ; sa séparation d'avec la platine, par M. Quenessen	406
Lactose ; nouvelle réaction, par M. Wohlk	51
Lait ; son essai par cryoscopie, par M. Basset	353
— ; son essai par réfractométrie, par M. Basset	353
— ; son essai cryoscopique, par M. Desmoulière	303
— ; son essai par la méthode viscosimétrique, par M. Bogdan	241
— ; emploi du réfractomètre pour la recherche de son mouillage, par MM. Leach et Lythgoe	247
— ; considérations sur son analyse et sa cryoscopie, par M. Lajoux	248
— ; nouvelle méthode d'analyse rapide, par MM. Bordas et Touplain	357
— ; nouvelle méthode d'analyse, par M. Bellier	397
— ; dosage du beurre au moyen du sinacidbutyromètre, par M. Siehler	114
— ; caractérisation de sa pureté basée sur la recherche de l'ammoniaque, par MM. Trillat et Sauton	440
— ; (nouvel élément du), par MM. Biscarro et Belloni	254
Lait de chamelle ; sa composition, par M. Barthe	363
Lait de femme ; dosage et variations de la caséine, par MM. Patein et Deval	326
Lait concentré ; dosage du sucre, par MM. Watts et Tempany	352
Lanthane ; sa séparation d'avec le thorium, le cérium et le didyme, par M. Neish	371
Lithine ; sa recherche, par M. Bénédicte	76
Loi sur les fraudes	85
Magnésie ; son dosage colorimétrique, par MM. Schreiner et Ferris	253
Maltose ; nouvelle réaction, par M. Wohlk	317
— ; son dosage en présence de l'empois d'amidon, par M. Wolff	347
Manganèse ; sa détermination par la méthode au bismuth, par M. Blais	85
— ; composition de ses divers sulfures, par MM. Olsen et Rapalje	326
— ; son dosage, par M. Blair	24
— ; son dosage dans les aciers, par M. Smith	124
Manganèse (bioxydes de) ; leur analyse, par M. Cormimbœuf	326
Marcassite ; sa distinction d'avec la pyrite, par M. Stoke	326
Marc de vendange ; leur essai, par M. Carles	326
Matières organiques ; leur destruction par la méthode azoto-mangano-sulfurique, par M. Denigès	326
Mercure ; sa recherche dans l'urine, par M. Sonnié-Moret	326
— ; son dosage, par M. Whittton	326
— ; son dosage dans les composés organiques, par MM. Rupp et Noll	326
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Zenghelis	326
Métallographie ; technique de la métallographie microscopique, par M. Le Châtelier	326
Métaux blancs ; leur analyse, par M. Dinan	326
Moissanite ; carbure de silicium naturel, par M. Kunz	326
Molybdène ; sa caractérisation, par M. Truchot	326
— ; action de quelques métaux sur les sels de molybdène en présence de l'acide sulfureux, par M. Dumitrescu	326
Morphine ; son dosage dans l'opium, par M. Valenti	326
— sa recherche toxicologique, par MM. Gérard, Deléarde et Ricquet	326
Moutarde ; essai de la farine de moutarde, par MM. Hartwich et Vuillmin	326
Nickel ; recherche du cobalt, par M. Bénédicte	326
— ; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	326
— ; emploi des vases en nickel pour les analyses, par M. L'Hôte	326
— ; sa séparation d'avec le cobalt, par MM. Rosenheim et Huldchinsky	326
Nickel vanadié ; sa fabrication, par M. Herrenschmidt	326
Opium ; dosage de la codéine, par M. Caspari	326
— ; dosage de la morphine, par M. Valenti	326
Or ; son dosage et sa séparation par électrolyse, par M. Miller	326
— ; tableau d'essai et de va-	

Pages	Pages		
leur monétaire, par M. Holland	440	— ; son dosage par le persulfate d'ammoniaque, par MM. Dittrich et Reise	408
— ; essai et coupellation des tellurures d'or, par MM. Bailar et Woodward	459	Poivre (sur un succédané du)	108
Osmium ; sa caractérisation, par M. Pinerua Alvarez	279	Poivre long ; sa composition, par M. Wangerin	371
Oxyde de zinc ; son emploi comme réactif, par M. Baccovesco	358	Potassium ; sa caractérisation au moyen de l'icônogène, par M. Pinerua Alvarez	279
— (recherche du zinc métallique dans l')	362	Poudre ; analyse d'une poudre de bombe ancienne, par M. Desvergnès	102
Ozone ; son dosage, par MM. Molinari et Soncini	361	Prix proposés par la Société chimique de Paris pour 1906	474
Paraphénylène-diamine ; sa recherche dans les préparations pour la coloration des cheveux, par M. Thoman	463	Pyramidon ; recherche de l'antipyrine, par M. Bourcet	245
Perborates ; leur préparation et leurs caractères, par MM. Bruhat et Dubois	435	— ; son dosage, par MM. Astruc et Pégurier	302
Perborates alcalins ; leurs propriétés, par M. Jaubert	72	— ; nouveau mode d'essai, par M. Patein	337
Pétroles ; leur essai, par M. Sattler	79	— ; son dosage en présence de l'antipyrine, par M. Pégurier	392
— ; recherche de l'essence de pétrole dans l'essence de térébenthine, par M. Mac Candless	81	Pyridine ; son dosage dans les eaux ammoniacales, par MM. Pennock et Morton	126
Phénacétine ; recherche de l'acétanilide, par M. Fulmer	411	Pyrite (présence du bismuth dans une), par MM. Piutti et Stoppani	208
Phénol ; son dosage volumétrique, par M. Mærk	125	— ; dosage du soufre, par M. Pattinson	321
Phosphore ; son dosage dans les bronzes phosphoreux, par M. Dinan	415	— ; sa distinction d'avec la mar-cassite, par M. Stoke	353
— ; recherche du phosphore blanc libre dans le sulfure de phosphore, par M. Léo Vignon	351	Quinaphénine ; réaction caractéristique, par M. Miranda	242
— ; son dosage, par MM. Juptner, Blair, Dillner et Stead	403	Quinine ; essai du sulfate de quinine, par M. Paul	82
Platine ; sa séparation d'avec l'iridium, par M. Quenesen	293	— ; même sujet, par M. Hirschsohn	160
Plomb ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux	46	— ; même sujet, par M. Duncan	291
— ; son dosage à l'état de sulfure, par M. Muller	48	Quinquina ; dosage de ses alcaloïdes, par M. Robertson	463
— ; analyse du plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	85	Rhodium ; sa caractérisation, par M. Pinerua Alvarez	280
— ; sa recherche et son dosage dans la crème de tartre, par MM. L. et J. Gadais	98	Saccharine ; sa caractérisation, par M. Mahler	125
— ; son dosage dans les métaux blancs, par M. Dinan	114	— ; sa recherche dans les vins, par M. Mackay Chace	164
— ; analyse complète de ses minerais, par M. Muller	137	— ; sa vente sous le nom d'essence de banane, par M. Gigli	211
— ; sa mise en évidence, d'une manière simple dans les bronzes et laitons, par M. Giral Pereira	210	Safran ; son essai, par M. Nestler	370
— ; son dosage volumétrique, par M. Cervi	248	Savon ; sa falsification par le silicate de soude, par M. Frehse	237
		— ; recherche du silicate de soude, par M. Ahmed-Husseim	314
		— ; son analyse, par M. de Salas	448

Pages	Pages
Scories ; analyse des scories basiques	236
—; détermination de leur fusibilité, par M. Vallety. . .	456
Silicium ; son dosage, par M. Thil	402
Soude ; caractérisation de ses sels par le réactif de Frémy au pyroantimoniate de potasse	312
Soufre ; son dosage dans l'étain, par MM. Hollard et Bertiaux.	46
—; son dosage dans le plomb industriel, par MM. Hollard et Bertiaux	85
—; essai commercial des sulfures sublimés, par M. Marcille	401
—; son dosage dans les fers et les aciers, par M. Pulsifer.	158
—; recherche de petites quantités de soufre en présence de grandes quantités de fer, par M. Hauser	246
—; son dosage dans les combustibles, par M. Nowicki.	288
—; son dosage dans les pyrites, par M. Pattinson.	321
—; son dosage dans les minerais de fer, par M. Howard Graham.	354
—; dosage du soufre organique au moyen du peroxyde de sodium, par MM. Neumann et Meinertz.	362
—; fleur de soufre et soufre sublimé	393 et 431
Spirochetes pallida ; sa coloration, par M. Giemsa.	461
Stovaine ; ses réactions comparées à celles de la cocaïne, par M. Zernik.	368
Strontium ; sa recherche à l'état de sulfate, par M. de Koninck	460
Suc gastrique ; dosage de l'acide chlorhydrique actif, par M. Willcox	367
—; recherche de l'acide chlorhydrique libre, par M. Cipollina	446
Sucres ; son dosage, par M. Wolf	427
—; analyse rapide des mélanges de lévulose, glucose et saccharose, par M. Blarez.	433
Sulfure de phosphore ; recherche du phosphore blanc libre, par M. Léo Vignon	351
Sulfures ; action des nitroprussiates sur les sulfures; causes de la coloration, par M. Fages Virgili.	363
Superphosphates ; dosage de l'acide libre, par M. Osterzelzer	362
Tartatres alcalino-terreux ; leur solubilité dans l'eau, par M. Cantoni et Mlle Zachoder.	18
Tartre (crème de) ; recherche et dosage du plomb, par MM. L. et J. Gadais.	98
Teintures ; indice de formaldéhyde, par M. Weiss	451
Tellurures d'or ; leur essai, par MM. Hillebrand et Allen.	407
—; même sujet, par MM. Bailar et Woodward.	459
Terres rares ; leur dosage, par M. Baskerville	419
Thermooléomètre ; appareil pour l'essai des huiles, par M. Tortelli.	3
Thorium ; sa séparation d'avec le cérium, le lanthane et le didyme, par M. Neish.	82
— (nouveau minéral de), par M. Dunstan	246
—; son dosage, par M. Cosyns.	460
Thymol ; dosage de l'iode dans le thymol iodé, par M. Cormimbœuf.	453
Tungstène ; réaction colorée en présence de l'acide urique, par M. Moreigne.	15
Uranium ; son dosage, par M. Giolitti	283
Urine ; défécation de l'urine avant le dosage de l'urée, par M. Moreigne	15
—; caractères d'une urine anormale, par M. Descomps.	26
—; recherche de petites quantités de mercure, par M. Sonnié-Moret	150
—; dosage volumétrique de l'acide urique et des bases puriques, par MM. Rudish et Klecberg	291
—; recherche de petites quantités de mercure, par M. Zenghelis	357
—; dosage de l'azote total, par M. Babès	366
—; cryoscopie urinaire, par M. Suner	366
—; nouvel albuminomètre, par M. Renard.	458
—; recherche de l'acétone, par M. Frommer	462
—; conservation des échantillons pour l'analyse.	462
Vanadium ; extraction du vanadium du vanadate de plomb; fabrication du ferrovanadium et du nickel vanadié, par M. Herrenschildt	24
—; étude de ses méthodes de dosage, par M. Béard	41
—; son dosage dans les produits métallurgiques, par M. Campagne.	280

Pages	Pages
Vanille ; dosage de la vanilline, de la coumarine et de l'acétanilide dans l'extrait de vanille, par MM. Winton et Monroé Bacley	448
Vanilline ; son dosage et sa séparation de la coumarine et de l'acétanilide dans l'extrait de vanille, par MM. Winton et Monroé Bacley	448
Vaseline ; essai des vaselines pharmaceutiques, par M. Adam	199
Verre ; moyen rapide de reconnaître un verre neutre, par M. Baroni	361
Vinaigres ; présence de l'acétylméthylcarbinol dans certains vinaigres du commerce, par M. Pastureau	400
Vins ; recherche des fluorures, par M. Blarez	73
— ; recherche de la saccharine, par M. Mackay Chace	164
— ; dosage de la glycérine dans les vins de liqueur, par M. Rocques	306
— ; dosage du fluor, par MM. Treadwell et Koch	325
— ; dosage de l'alcool	331
— ; dosage de la glycérine dans les vins liquoreux et les vins ordinaires, par M. Laborde	340
— ; réduction des doses d'acide sulfureux dans les vins blancs, par M. Carles	344
— ; méthode frauduleuse de clarification, par M. Bodmer	450
Zinc ; son dosage électrolytique, par M. Ingham	157
— ; dosage du zinc métallique dans l'oxyde de zinc	362
— ; son dosage par électrolyse, par M. Jéné	404

TABLE DES AUTEURS

Pages	Pages
ABELOUS, SOULIÉ ET TOUJAN. Dosage colorimétrique de l'adrénaline	282
ACKERMANN. Analyse de la bière par la méthode réfractométrique ; calculateur automatique	171
ADAM. Essai des vaselines	199
AHMED-HUSSEIN. Recherche du silicate de soude dans les savons	314
ALCOCK. Dosage de la chaux	318
ALEXANDER. Analyse des asphaltés	165
ALLEN ET DAY. Points de fusion de divers métaux	405
AMMANN ET LINDET. Influence de la farine bise sur le dosage du gluten et la panification	454
ALLEN ET HILLEBRAND. Essai des tellurures d'or	407
ANDREW. Dosage iodométrique du cuivre	28
ARTH. Détermination du coke et des matières volatiles dans les houilles	147
ASHBROOK. Séparation électrolytique par une anode rotative	157
ASTRUC ET PÉGUIER. Dosage du pyramidon	302
BABES. Dosage de l'azote total dans l'urine	366
BACOVESCO. Réaction colorée des sels de cobalt	283
— Emploi de l'oxyde de zinc comme réactif	358
BAILAR ET WOODWARD. Essai des tellurures d'or	459
BALLAND. L'acide sulfurique dans les cirages	12
— Essai et composition des cafés	200
BANCROFT ET WILDER. Formation des dépôts électrolytiques	355
BARBIERI. Titration alcalimétrique de l'iode	209
BARDIN ET SEYEWETZ. Dosage de l'aldéhyde éthylique	457
BARONI. Moyen rapide de reconnaître un verre neutre	361
BARTHE. Composition du lait de chamelle	245
BASKERVILLE. Dosage des terres rares	119
BASSET. Sur la cryoscopie du lait	74
— Sur la réfractométrie du lait	75

Pages	Pages		
BÉARD. Dosage du vanadium	41	CANTONI ET CHAUTEMS. Procédé de séparation de l'arsenic	213
BEHRENS. Réactif microchimique des aldéhydes et des acétones	369	CANTONI ET PASSAMANIK. Décomposition du carbonate de zinc par les chlorures alcalins en présence de l'eau	258
BELLIER. Recherche des huiles étrangères dans l'huile de noix	52	CANTONI ET ZACHODER. Solubilité des tartrates alcalino-terreux	18
— Nouvelle méthode d'analyse du lait	268	CARLES. Essai des marcs de vendange	303
BELLONI ET BISCARRÓ. Nouvel élément du lait	371	— Réduction des doses d'acide sulfureux dans les vins blancs	344
BÉNÉDICT. Recherche de la lithine	30	CARRACIDO. Réaction colorée des sels ferriques par le sulfocyanure de potassium	209
— Recherche des cyanures	34	CASAMADA. Dosage volumétrique du bicarbonate de soude	408
— Recherche des acétates	38	CASARES. Présence du fluor dans certaines eaux minérales	410
— Recherche du cobalt dans le nickel	76	CASPARI. Dosage de la codéine dans l'opium	124
BERTIAUX ET HOLLARD. Dosage du bismuth par électrolyse	11	CERVI. Dosage volumétrique du plomb	248
— Analyse de l'étain industriel	46	CHAUTEMS ET CANTONI. Procédé de séparation de l'arsenic	213
— Analyse du plomb industriel	83	CIPOLLINA. Recherche de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique	446
BERTRAND. Les cafés sans caféine	401	CLIFFORD RICHARDSON ET FOREST. Différenciation des bitumes au moyen du tétrachlorure de carbone	449
BISCAIRO ET BELLONI. Nouvel élément du lait	371	COLLIN. Recherche des coques d'amandes pulvérisées employées pour frauder les substances alimentaires	182
BLAIR. Dosage du manganèse	405	COMANDEUCCI. Recherche de l'acide formique	326
BLAIR, JUPINER, DILLNER ET STEAD. Dosage du phosphore	403	COREIL. Analyse d'amandes fraîches	21
BLAIS. Détermination du manganèse par la méthode au bismuth	31	CORMINGEUF. Analyse des bioxydes de manganèse	51
BLAREZ. Recherche des fluorures dans les vins	73	— Analyse des colcothars	95
— Analyse rapide des matières sucrées	433	— Recherche du brome en présence de grandes quantités d'iode	145
BLUM. Recherche du protoxyde de fer en présence du peroxyde	159	— Dosage de l'iode dans le thymol iodé	453
BODMER. Méthode frauduleuse de clarification des vins	450	CORMINGEUF ET GROSSMAN. Dosage du fer métallique dans le fer réduit	420
BOGDAN. Essai du lait par la méthode viscosimétrique	90	COSYNS. Dosage du thorium	460
BOLTWOOD ET PRATT. Dosage du corindon dans les minerais	121	CROUZEL. Impuretés du sous-nitrate de bismuth	319
BORDAS ET TOUFLAIN. Emploi des centrifugeurs pour l'analyse des cacao's et des chocolats	231	DAY ET ALLEN. Point de fusion de divers métaux	403
— Nouvelle méthode d'analyse rapide du lait	267	DELAND ET NICOLAS. Appareil à dosage d'azote	7
BOUGAULT. Caractérisation des sels de soude au moyen du réactif de Frémy	312	DELÉARDE, GÉRARD ET RICOURET. Recherche toxicologique de la morphine	352
BOURCET. Recherche de l'antipyrine dans le pyramidon	245	DENIGÈS. Destruction des mati-	
BROWN. Dosage iodométrique du cuivre	458		
BRUHAT ET DUHOIS. Sur les perborates	135		
BRUNO. Diagnose des corps gras dont on ne possède qu'une petite quantité	214		
BUSCH. Dosage gravimétrique de l'acide azotique	360		
BUSQUET. Détermination des gaz dans les eaux	363		
CAMPAGNE. Dosage du vanadium dans les produits métallurgiques	280		

Pages	Pages		
res organiques par la méthode azoto-manganoso-sulfurique.	241	FROMMER. Recherche de l'acé- tone dans l'urine.	462
DESCOMPS. Urine anormale.	26	FULMER. Recherche de l'acé- tanilide dans la phénacétine	411
DESMOULIERE. Cryoscopie du lait	89	GADAIS (L. et J.). Recherche et dosage du plomb dans la crème de tartre.	98
DESVERGNES. Analyse d'une pou- dre de bombe ancienne.	102	GASPARINI. Purification de l'aci- de sulfurique arsénical.	357
DEVAL ET PATRIN. Dosage et varia- tions de la caséine dans le lait de femme.	422	GAUTIÉ. Détermination quanti- tative du colibacille dans les eaux d'alimentation	254
DILLNER, JUPTNER BLAIR ET STEAD. Dosage du phosphore.	403	GÉRARD, DELÉARDE ET RICQUET. Recherche toxicologique de la morphine.	352
DINAN. Analyse des métaux blancs	114	GIEMSA. Coloration du <i>spiro- chetes pallida</i>	461
— Dosage du phosphore dans les bronzes phosphoreux	115	GIGLI. Saccharine vendue sous le nom d'essence de banane.	241
DITTRICH ET REISE. Dosage du plomb	408	GIOLITTI. Dosage de l'uranium	283
DUBOIS ET BRUHAT. Sur les per- borates.	435	GIRAL PEREIRA. Recherche du plomb dans les bronzes et laitons.	210
DUMITRESCU. Action de quelques métaux sur les sels de molyb- dène en présence de l'acide sulfureux	363	GLASMANN. Dosage d'un mé- lange d'acide molybdique et vanadique	247
DUNCAN. Essai du sulfate de quinine.	291	GOUTAL. Cryoscopie des eaux de fleur d'oranger.	317
DUNLOP. Titrage des sels ferri- ques	209	GRAFTIAU. Appareil de Rôse mo- difié pour le dosage des al- cools supérieurs	289
DUNSTAN. Nouveau minerai de thorium	246	GROSMAN ET CORMINGEUR. Dosage du fer métallique dans le fer réduit	420
ENRIGHT. Dosage rapide de la chaux dans le ciment.	75	GRUNHUT ET FRÉSENUS. Essai de l'aldéhyde formique	162
FAGES VIRGILI. Action des sulfu- res sur les nitroprussiates ; cause de la coloration	363	GUÉRIN. Réaction colorée de divers alcools	416
FERRIS ET SCHNEINER. Dosage colorimétrique de la magné- sie.	77	GUIDO VOLPINO. Détermination des farines inférieures dans les farines de blé.	37
FLURENT. Dosage de l'acide phosphorique dans les ma- tières alimentaires	1	HAC ET MILBAUER. Dosage de l'iode de cyanogène dans l'iode.	355
— Dosage du gluten dans les farines, 129, 195, 238, 276 et	309	HALPHEN. Réaction colorée de l'huile de coton	440
FORREST ET CLIFFORD RICHARDSON. Différenciation des bitumes au moyen du tétrachlorure de carbone.	449	— Recherche de l'huile de lin dans l'huile de noix	297
FORSBERG. Dosage des alcaloï- des dans les feuilles de belladone.	324	— Caractérisation des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone.	333
FREISE. Falsification du savon par le silicate de soude.	237	HARTWICH ET VUILLMIN. Essai de la farine de moutarde	371
FREICHS. Recherche de l'acide azotique par la diphenyl- amine	250	HAUSER. Recherche de petites quantités de soufre en pré- sence de grandes quantités de fer	246
— Dosage volumétrique du bismuth dans les bandes à pansement.	365	HELBIG. Nouveau procédé de préparation de l'hydrogène	153
FRÉSENUS ET GRUNHUT. Essai de l'aldéhyde formique	162	HENNECKE. Essai de l'iode.	210
FREYSSINGE ET ROCHE. Épuration et stérilisation des eaux par le peroxyde de calcium.	149	HERRNSCHMIDT. Extraction du vanadium du vanadate de plomb; fabrication du ferro- vanadium et du nickel vana- dié	24
FRIBOURG ET PELLET. L'alumine dans les plantes	373		
— Dosage de l'alumine dans les cendres végétales.	376		

Pages	Pages		
HILL et UMNEY. Recherche de l'arsenic dans le fer réduit.	153	KREIDER. Appareil pour le dosage, par différence, des substances gazeuses	401
HILLEBRAND. Progrès de la chimie analytique aux Etats-Unis depuis 1900.	203	KUNZ. Moissanite	410
HILLEBRAND et ALLEN. Essai de tellurures d'or.	407	LABORDE. Dosage de la glycérine dans les vins	340
HIRSCHSOHN. Essai du sulfate de quinine	160	LAJOUX. Considération sur l'analyse du lait et sa cryoscopie.	219
HOLMES et THORPE. Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique	324	LANDE. Empoisonnement par des gâteaux à la crème.	25
HOLLAND. Tableau d'essai et de valeur monétaire de l'or	440	LAWAL. Couleurs d'aniline et acide salicylique dans les aliments.	323
HOLLARD et BERTIAUX. Dosage du bismuth par électrolyse.	11	LEACH. Composition du curcuma	327
— Analyse de l'étain industriel.	46	LEACH et LYTHGOE. Emploi du réfractomètre pour la recherche du mouillage du lait.	164
— Analyse du plomb industriel	85	LE CHATELIER. Technique de la métallographie microscopique	397
HOOPFF. Cires d'abeilles des Indes	328	LESCYNSKI. Procédé de coloration du gonocoque	370
HOWARD GRAHAM. Dosage du soufre dans les minerais de fer	354	LEUBA. Action de l'acide oxalique sur le ferrocyanure de plomb.	143
HULDSCHINSKY. Séparation du nickel et du cobalt	317	— Dosage du ferrocyanure cuivreux	218
INGHAM. Emploi d'une anode rotative pour la détermination électrolytique du zinc.	157	L'HÔTE. Emploi des vases en nickel en analyse	253
JAMES. Analyse des briquettes de ferro-nickel	246	LINDET et AMMANN. Influence de la farine bise sur le dosage du gluten et la panification	454
JARVINEN. Dosage de la chaux en présence de l'acide phosphorique	361	LYTHGOE et LEACH. Emploi du réfractomètre pour la recherche du mouillage du lait.	164
JAUBERT. Propriétés des perborates alcalins.	72	MACARA. Dosage volumétrique de l'acide carbonique.	37
JEAN (F.). Compte rendu du VII ^e Congrès de l'Association des chimistes de l'industrie du cuir. 65 et	110	MAC CANDLESS. Recherche de l'essence de pétrole dans l'essence de térébenthine	81
— Recherche du beurre de coco dans le beurre	96	MAC DOWALL. Dosage volumétrique du cyanogène	30
JENE. Dosage du zinc par électrolyse	404	MACKAY CHACE. Recherche de la saccharine dans les vins	164
JOLLYMAN. Résistance du cyanure de potassium à la décomposition	328	MAHLER. Caractérisation de la saccharine	125
JUPTNER, BLAIR, DILLNER et STEAD. Dosage du phosphore.	403	MALE. Dosage de l'aldéhyde formique	367
KLEEBERG et RUDISCH. Dosage volumétrique de l'acide urique et des bases puriques dans l'urine	291	MANN. Recherche de l'arsenic	248
KOCH et TREADWELL. Dosage du fluor dans le vin et la bière	325	MARCILLE. Essai des soufres sublimés.	101
KOHLER. Appareil pour le dosage de l'acide carbonique dans la bière.	125	MARTIUS. Détermination des poussières des gaz	287
KOLLOK et SMITH. Emploi de l'anode tournante et de la cathode de mercure en analyse électrolytique	441	MAX WINCKEL. Caractérisation des ferments solubles par le réactif vanilline-acide chlorhydrique	322
KONECK (DE) et ZOHLES. Dosage de l'azote dans les matières organiques.	211	MAZZUCHELLI. Recherche de l'huile de croton dans l'huile de ricin	369
KONINCK (de). Recherche du strontium à l'état de sulfate.	460	MEINERTZ et NEUMANN. Dosage du soufre organique.	362
		MÉKER. Nouveaux brûleurs de laboratoire permettant d'ob-	

Pages	Pages
tenir des températures élevées.	262
MENSON. Essai de l'acétate d'ammoniaque	289
MILLER. Dosage et séparation de l'or par électrolyse.	35
MILLER ET VAN DYKE CRUSER. Dosage du bismuth	439
MILLIAU. Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive. — Détermination de la pureté de l'huile de coprah	9 298
MILBAUER ET HAG. Dosage de l'iode de cyanogène dans l'iode	355
MIRANDA. Réaction caractéristique de la quinaphénine.	212
MERK. Dosage volumétrique du phénol.	125
— Conservation de l'empois d'amidon	371
MOLINARI ET SONCINI. Dosage de l'ozone	361
MONROE BACLEY ET WINTON. Dosage de la vanilline, de la coumarine et de l'acétanilide dans l'extrait de vanille.	448
MOONEY. Dosage du cuivre dans les scories.	407
MOORE. Progrès de l'analyse électrolytique aux Etats-Unis.	318
MORFIER. Réaction colorée produite par le réactif phosphotungstique avec l'acide urique et procédés de défécation de l'urine.	45
MORPURGO. Huile de laurier	327
MORTON ET PENNOCK. Dosage de la pyridine dans les eaux ammoniacales.	126
MULLER. Dosage du plomb et de l'antimoine à l'état de sulfure	48
— Analyse complète des minerais de plomb.	137
MUNROE. Essai des explosifs.	78
MURMANN. Altérabilité de l'acide chlorhydrique pur.	240
MYDDELTON NASH. Analyse de l'huile de ricin.	326
NAMIAS. Analyse des minerais de fer et des scories	199
NEISH. Séparation du thorium d'avec le cérium, le lanthane et le didyme	82
NESTLER. Essai du safran	370
NEUMANN ET MEINERTZ. Dosage du soufre organique	362
NICOLAS. Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.	244
NICOLAS ET DELAND. Appareil à dosage d'azote.	7
NOLL ET RUPP. Dosage du mercure dans les composés organiques	248
NORRIS. Dosage de l'arsenic dans les aciers	83
NOWICKI. Dosage du soufre dans les combustibles.	288
NOYES. Méthode d'analyse qualitative des éléments précipitables par l'hydrogène sulfuré	153
OLSEN ET RAPALJE. Composition des divers sulfures de manganèse	121
ONFROY. Recherche des matières colorantes dans les absinthes	59
OSTERSSELZER. Dosage de l'acide libre dans les superphosphates.	362
OTTO MEIER. Recherche toxicologique du chlorate de potasse.	321
PAGANINI. Recherche de la sciure de bois dans la farine	371
PASTUREAU. Présence de l'acétylméthylcarbinol dans le vinaigre.	400
PATEIN. Nouveau mode d'essai du pyramidon.	337
PATEIN ET DEVAL. Dosage et variations de la caséine dans le lait de femme	422
PATTINSON. Dosage du soufre dans les pyrites.	321
PAUL. Essai du sulfate de quinine	82
PASSAMANIK ET CANTONI. Décomposition du carbonate de zinc par les chlorures alcalins en présence de l'eau	258
PAYET. Recherche de la gomme arabique dans la gomme adragante.	63
PÉGURIER. Dosage volumétrique du pyramidon et de l'antipyrine dans un mélange.	392
PÉGURIER ET ASTHUC. Dosage du pyramidon	302
PELLET. Dosage de l'acide phosphorique dans les matières alimentaires.	93
PELLET ET FRIMONG. L'alumine dans les plantes.	373
— Dosage de l'alumine dans les cendres végétales.	376
— Dosage de l'acide titanique dans les sols et les cendres végétales.	413
— Influence du titane sur le dosage de l'alumine en présence du fer et de l'acide phosphorique	416
PENNOCK ET MORTON. Dosage de la pyridine dans les eaux ammoniacales.	126
PERL ET SYEKO. Analyse de la chromite	410
PETERS. Recherche de l'alcool	

Pages		Pages
	dénaturé dans les essences et teintures.	447
	PEYL. Dosage de l'acide azotique en présence des matières organiques.	408
	PIERAERTS. Liqueur hydrotimétrique glycéroinée	289
	PINERGA ALVAREZ. Caractérisation du potassium par l'ictonogène	279
	— Réaction de l'osmium	279
	— Réaction du rhodium.	280
	— Réactif de l'aconitine.	316
	PIUTTI ET STOPPANI. Présence du bismuth dans une pyrite	208
	PLANES. Dosage colorimétrique de l'eau oxygénée.	148
	POLLACCI. Nouvel appareil pour l'analyse des gaz.	169
	PONTIO. Recherche et dosage des matières bitumineuses dans la gutta-percha	57
	POZZI-ESCOT. Nouvelle réaction caractéristique du cobalt.	447
	PRATT ET BOLTWOOD. Dosage du corindon dans les minerais	121
	PULSIFER. Dosage de petites quantités de fer par l'acétylacétone.	121
	— Dosage du soufre dans les fers et aciers	158
	QUENKSEN. Séparation du platine et de l'iridium.	293
	RAPALJE ET OLSEN. Composition de divers sulfures de manganèse	121
	REBENSTORFF. Aréopimètre différentiel	27
	REISE ET DITTRICH. Dosage du plomb.	408
	RENARD. Nouvel albuminomètre.	458
	RICQUET, GÉRARD ET DELÉARDE. Recherche toxicologique de la morphine	352
	ROBERTSON. Dosage des alcaloïdes dans le quinquina	463
	ROCHE ET FRESSINGE. Epuration et stérilisation des eaux par le peroxyde de calcium.	149
	ROCQUES. Analyse des eaux-de-vie.	63
	— Dosage des alcools supérieurs dans les eaux-de-vie	103
	— Dosage de la glycérine dans les vins de liqueur.	306
	ROMONOW. Différenciation de la dionine d'avec la codéine.	411
	ROSENHEIM ET HUEDSCHINSEY. Séparation du nickel et du cobalt	317
	ROY. Variations du pouvoir rotatoire de l'essence de térbenthine.	146
	RUDISH ET KLEBERG. Dosage volumétrique de l'acide uri-	
	que et des bases puriques dans l'urine.	291
	RUPP ET NOLL. Dosage du mercure dans les composés organiques	248
	SADLER. Essai des pétroles.	79
	SALAS (DE). Analyse des savons.	448
	SAUTON ET TRILLAT. Caractérisation de la pureté du lait par la recherche de l'aramoni-que	335
	SCHESTAKOFF ET SHUKOFF. Dosage de la glycérine.	250
	SCHREINER ET FERRIS. Dosage colorimétrique de la magnésic.	77
	SCHEUTZ. Dosage du chlore dans l'hypochlorite de chaux.	159
	SCHWARTZ. Recherche de la crème de tartre dans l'émétique	358
	SEILER ET VERDA. Recherche de la cryogénine.	368
	SELLIER. Recherche de l'acide borique dans les aliments.	235
	SESE. Evaluation alcoométrique rapide	447
	SEYEWETZ ET BARDIN. Dosage de l'aldéhyde éthylique.	457
	SHUKOFF ET SCHESTAKOFF. Dosage de la glycérine	250
	SICHLER. Dosage du beurre dans le lait	327
	SMITH. Dosage du manganèse dans les aciers	406
	SMITH ET KOLLOK. Emploi de l'anode tournante et de la cathode de mercure en analyse électrolytique	441
	SONCINI ET MOLINARI. Dosage de l'ozone	361
	SONNIE MORAT. Recherche de petites quantités de mercure dans l'urine	150
	SOULIÉ, ABELOUS ET TOULAN. Dosage colorimétrique de l'adrenaline	282
	SPINDLER. Dosage de l'acide citrique	364
	STRAD, JUPTNER, BAIR ET DILLNER. Dosage du phosphore	403
	STEFKO ET PERL. Analyse de la chromite.	410
	STOKE. Distinction de la pyrite et de la marcassite	353
	STOPPANI ET PIUTTI. Présence du bismuth dans une pyrite	208
	STRITAR ET ZEIDLER. Dosage de l'alcool méthylique dans les produits de la distillation du bois	323
	SÜNER. Cryoscopie urinaire	366
	TARUGI. Nouvelle méthode de dosage du fer	249
	TAYLOR. Composition de la balata	211

Pages	Pages
TELLE. Détermination rationnelle de l'indice de brome dans les corps gras	186
TEMPANY ET WATTS. Dosage du sucre dans le lait concentré.	372
THALLWITZ. Réduction des résidus d'argent.	359
THÉVENON. Recherche de l'aldéhyde formique	433
THIL. Dosage du silicium	402
THOMAN. Recherche de la paraphénylène-diamine dans les teintures pour cheveux	163
THOMS. Dosage des alcaloïdes de la belladone	365
THORPE ET HOLMES. Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique.	324
TORIELLI. Essai des huiles au moyen du thermocalomètre.	3
TOUJAN, SOULIÉ ET ABELOUS. Dosage colorimétrique de l'adrénaline	282
TOUPLAIN ET BORDAS. Emploi des centrifugeurs pour l'analyse des cacao's et des chocolats	234
— Nouvelle méthode d'analyse rapide du lait.	267
TRAPANI. Différenciation du bacille typhique d'avec le colibacille et le bacille éberthiforme	461
TREADWELL ET KOCH. Dosage du fluor dans le vin et la bière	325
TRILLAT ET TURCHET. Recherche de l'ammoniaque dans les eaux.	179
TRILLAT ET SAUTON. Caractérisation de la pureté du lait par la recherche de l'ammoniaque.	335
TRUCHOT. Caractérisation du molybdène	254
— Dosage de l'acide titanique dans les minerais.	382
TSCHUGGERN. Nouvelle réaction colorée de la cholestérine.	326
TURCHET ET TRILLAT. Recherche de l'ammoniaque dans les eaux.	179
UMNEY ET HILL. Recherche de l'arsenic dans le fer réduit	153
VALENTI. Dosage de la morphine dans l'opium	326
VALLEY. Dosage du cuivre et de la matte libre dans les scories	193
— Détermination de la fusibilité des scories	456
VAMVAKAS. Caractères du beurre de chamelle	350
VAN DYKE CRAUSER ET MILLER. Dosage du bismuth	139
VERDA ET SEILER. Recherche de la cryogénine	408
VIGNON (LÉO). Recherche du phosphore blanc libre dans le sulfure de phosphore.	351
VINCENT. Signification du colibacille dans les eaux potables	315
VUAFIART. Analyse des beurres.	118
VUILLMIN ET HARTWICH. Essai de la farine de moutarde	371
WANGERIN. Analyse du poivre long.	371
WATTS ET TEMPANY. Dosage du sucre dans le lait concentré.	372
WEISS. Indice de formaldehyde des teintures.	451
WELLS. Séparation du cuivre et du cadmium	29
WESTON. Recherche des azotites dans les eaux	364
WHITTON. Dosage du mercure.	247
WILDER ET BANCROFT. Formation des dépôts électrolytiques.	355
WILEY. Influence de l'acide borique et du borax sur la digestion et sur la santé	160
WILCOX. Dosage de l'acide chlorhydrique actif dans le suc gastrique	367
WINTON ET MONROE BACLEY. Dosage de la vanilline, de la coumarine et de l'acétanilide dans l'extrait de vanille.	448
WOHLK. Nouvelle réaction du lactose et du maltose	166
WOLFF. Dosage du maltose ou du glucose en présence de l'empois d'amidon.	193
— Dosage des sucres réducteurs et des dextrines en présence de l'empois d'amidon et de l'amidon soluble	233
— Dosage de l'amidon coagulé et de l'amylodextrine.	389
— Dosage du sucre	427
WOODWARD ET BALLAR. Essai des tellurures d'or	459
YOUNG. Titrage des solutions d'iode	31
ZACHODER ET CANTONI. Solubilité des tartrates alcalino-terreux.	18
ZEIDLER ET STRITAR. Dosage de l'alcool méthylique dans les produits de la distillation du bois	323
ZENGHELS. Recherche de petites quantités de mercure dans l'urine.	357
ZERNIK. Réactions comparées de la stovaine et de la cocaïne.	368
ZONLS ET KONECK. Dosage de l'azote dans les matières organiques	241