

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

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

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS :

BERTIAUX.
N. BOTTER.
CAMPREDON.
H. CORMIMBŒUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
CH. FRANCHE.

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

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

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

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

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

VINGT ET UNIÈME ANNÉE — TOME VINGT ET UNIÈME

PARIS

20, BOULEVARD RICHARD-LENOIR, 20

1916

ERRATA

Dans l'article de M. Hutin sur les sulfures d'antimoine, page 4, 3^e paragraphe, 5^e ligne, lire : « *calcination* » au lieu de : « *vulcanisation* ».

TRAVAUX ORIGINAUX

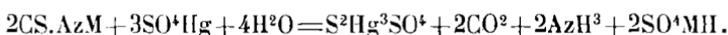
Nouvelle réaction des isosulfocyanates,

Par M. G. DENIGÈS.

Les isosulfocyanates alcalins fournissent, avec les sels mercuriques, un précipité cristallin d'isosulfocyanate mercurique. Ce précipité, qui est un peu soluble à chaud, se manifeste à partir d'une concentration voisine de 1 p. 100. A cette dose, relativement faible, il est utile et parfois nécessaire de provoquer l'insolubilisation par une vive agitation du liquide et même par des frictions répétées, avec une baguette de verre, sur le récipient qui le renferme.

Cette réaction bien connue n'est pas d'une très grande sensibilité; en outre, elle est loin d'être caractéristique.

Il en va tout autrement de celle qui résulte de la formation, à l'ébullition, de sels dithiotrimercuriques (1), et particulièrement du sulfate d'après l'équation :



Pour l'appliquer, on ajoute, dans un tube à essai, à quelques cc. du liquide isosulfocyanique à examiner, une à deux fois leur volume de sulfate mercurique: (HgO, 5 gr.; SO⁴H², 20 cc.; eau 100 cc.); on agite; on filtre s'il y a lieu, et l'on chauffe à l'ébullition, qu'on maintient, mais à peine sensible, pendant 1 minute au moins, en portant le tube au-dessus d'une flamme de brûleur Bunsen ou d'alcool.

En présence d'isosulfocyanates, on observe alors un trouble, puis un précipité cristallin, qui va en augmentant si l'on continue à chauffer vers 100°. La réaction est toujours complète au bout de quelques minutes (4 ou 5 pour les grandes dilutions; dans ce cas, il est plus commode d'immerger le tube, dès le début, dans un bain d'eau bouillante).

On peut ainsi déceler jusqu'à 0 gr. 25 d'acide isosulfocyanique par litre. Les produits précipitables par l'acide sulfurique, tels que les sels de baryum, de strontium et de calcium, n'apportent

(1) G. DENIGÈS. Contribution à l'étude des combinaisons salines dithiotrimercuriques (*Bull. Soc. chim. des 5-20 août 1915*, t. XVII, p. 353).

aucune gêne à la réaction, puisqu'ils sont éliminés par une filtration préalable.

L'examen microscopique du dépôt, qui se présente le plus souvent en prismes groupés en masses plus ou moins régulièrement radiées, parfois — surtout avec les fortes dilutions — en macles qu'on peut grossièrement comparer à une hache d'armes qui serait munie de deux parties tranchantes opposées, permet une identification encore plus complète de l'anion isosulfocyanique.

Dosage de petites quantités d'acide borique,

Par M. G. HALPHEN, directeur du laboratoire d'expertises du Ministère du commerce (1).

On possède actuellement, grâce aux travaux de MM. Gabriel Bertrand et Agulhon, une méthode remarquablement sensible, permettant de doser de très minimes quantités de bore. Ce métal-loïde, lorsqu'il est à l'état de borate dans les cendres alcalines des végétaux ou des animaux, peut être aisément séparé sous la forme d'éther méthylborique, qui se saponifie au contact des alcalis. La solution alcaline ainsi obtenue, acidifiée par HCl, colore en rouge la partie aérienne d'une bande de papier de curcuma qui plonge en son sein, et l'étendue de la bande colorée est d'autant plus grande que la proportion de bore est elle-même plus considérable (2).

Telle est, en principe, la méthode de ces auteurs. Si l'on examine les nombres qui terminent leur mémoire, on remarque que, dans certaines régions, les variations de l'épaisseur de cette bande sont relativement faibles. C'est ainsi qu'une différence de 0 milligr. 09 de bore (3) dans la portion comprise entre 0 milligr. 1 et 0 milligr. 01 ne fait varier que de 3 millimètres la hauteur de la partie colorée.

Nous proposons une méthode colorimétrique qui permet d'apprécier les variations de bore par fractions de 8 millièmes de milligr., dans une solution dont la richesse en bore oscille entre 0 gr. 000,0088 et 0 gr. 000,088 (4).

On prépare : 1° une solution de curcuma (5) en agitant 2 gr.

(1) Extrait des *Annales de falsifications*.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 170 et 211.

(3) Représentant 0 mgr 566 d'acide borique hydraté.

(4) Elle pourrait se prêter, par de légères modifications, à des applications du même ordre pour des solutions ayant d'autres richesses en bore.

(5) Selon la nature des racines mises en œuvre, les teintés obtenues dans la réaction de l'acide borique peuvent être considérablement différentes, bien que toujours nettes. Il n'a cependant semblé, pour les curcumas que j'ai expérimentés, que les meilleurs résultats, ou tout au moins

de racine de curcuma pulvérisée avec 100 cc. d'éther acétique ; 2° des tubes à essais bien lavés à l'eau distillée (1).

L'acide borique est séparé des substances à expérimenter à l'état de sel de soude, en employant la technique décrite par MM. G. Bertrand et Aguilhon (2). L'éther améthylborique est recueilli dans 0 cc. 2 de soude normale ; la solution est concentrée au bain-marie, puis transvasée dans un tube à essais où elle est évaporée à siccité ; on reprend le résidu par 1 cc. d'eau et 2 cc. d'HCl pur du commerce (à 20-21° B) ; on prépare, en même temps, dans d'autres tubes aussi semblables que possible (comme diamètre, couleur de verre et épaisseur de parois), des essais témoins, renfermant tous, dans 1 cc. de liquide, 0 cc. 2 de soude normale et des quantités d'acide borique croissantes, de façon que le poids de bore augmente d'un tube à l'autre selon une progression arithmétique dont la raison est 0,0088, soit : 0 milligr. 008 — 0 milligr. 0177 — 0 milligr. 0265... 0 milligr. 088.

On verse, comme on l'a fait dans l'essai témoin, 2 cc. d'HCl, et l'on rend homogène ; après refroidissement, tous les tubes reçoivent une addition de 1 cc. de la solution de curcuma dans l'éther acétique ; on agite ; on bouche les tubes et l'on abandonne.

Les colorations rouges se développent progressivement et d'autant plus vite que la quantité d'acide borique réagissante est plus considérable. Elles atteignent leur maximum de sensibilité au bout de 45 à 50 minutes, période pendant laquelle on compare l'essai aux différents témoins pour déduire sa richesse en bore de celle du témoin qui lui correspond le plus exactement par sa couleur. L'examen se fait directement, dans les tubes eux-mêmes, en les juxtaposant, sans colorimètre, car les teintes obtenues sont très nettement différentes, même pour un écart de 8 millièmes de milligr. de bore.

Essai rapide du sulfure d'antimoine du commerce.

par M. A. HUTIN.

Pour effectuer l'essai du sulfure d'antimoine du commerce, aussi rapidement que la complexité du sujet le permet, on y dose l'humidité, le soufre libre et le sulfate de chaux.

les plus faciles à comparer, étaient obtenus en mettant en œuvre une solution dont la teinte correspond à une solution aqueuse de chromate neutre de potasse à 0,15 p. 100.

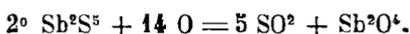
(1) On sait que la présence de divers sels, et notamment celle des nitrates, influe considérablement sur la coloration que prend le curcuma sous l'influence de l'acide borique.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 170.

: L'oxydation de Sb^2S^5 , par l'action de la chaleur, en présence de l'oxyde jaune pur de mercure HgO , peut être faite comme l'indique Frésenius (*Analyse quantitative*, édition 1909, page 408); l'opération marche très bien.

Soit P la perte au feu (humidité et soufre déduits) en admettant qu'il n'y ait pas de carbonates, ce qui est pratiquement exact.

Sb^2S^5 et Sb^2S^3 , qui constituent les composants des *soufres dorés, vermillons d'antimoine, cinabres, safrans et crocus d'antimoine*, en un mot de tous les produits commerciaux, donnent par oxydation, en présence de HgO jaune et moyennant une bonne vulcanisation assez longue :



Dans le premier cas, $\text{S}^3 = 96$ est remplacé par $\text{O}^4 = 64$; d'où perte de poids de 32 pour 336, ce qui permet d'écrire :

$$\text{Sb}^2\text{S}^3 \text{ p. } 100 = \frac{336}{32} \times P = \frac{P}{10,5} \cdot (1)$$

Dans le deuxième cas, $\text{S}^5 = 160$ est remplacé par $\text{O}^4 = 64$; d'où perte de poids de 96 pour 400, ce qui permet d'écrire :

$$\text{Sb}^2\text{S}^5 \text{ p. } 100 = \frac{400}{96} \times P = \frac{P}{4,166} (2).$$

Suivant les cas, on peut appliquer l'une ou l'autre formule, les produits commerciaux étant, en général, constitués par des mélanges de Sb^2S^5 et de Sb^2S^3 ; quelquefois il y a du Sb^2O^4 en plus.

Tantôt on a des orangés d'antimoine; dans d'autres cas, on a des rouges, amarante, cramoisis même : les premiers sont de simples sulfures, totalement solubles dans HCl concentré et bouillant; les deuxièmes contiennent des oxysulfures, moins solubles dans HCl , dans les mêmes conditions, ce qui est probablement dû à la présence de Sb^2O^4 .

Généralement, nous dosons le soufre sur le produit desséché et débarrassé du soufre libre par lixiviation à l'acétone chaude durant 6 heures.

Nous y dosons également l'antimoine total, soit par les procédés habituels, soit par réduction à l'aide de l'hydrogène, ainsi que nous l'expliquerons plus loin.

Si nous considérons un corps qui ne contient pas de Sb^2O^4 et si nous appelons :

x la proportion p. 100 de Sb^2S^3
 y » » Sb^2S^5
 a » » soufre total, abstraction faite du soufre
libre,
 b » » Sb

nous aurons :

$$\left\{ \begin{array}{l} y \times \frac{130}{400} + x \times \frac{96}{304} = a \\ y \times \frac{210}{400} + x \times \frac{240}{304} = b \end{array} \right. \text{ ou } \left\{ \begin{array}{l} 0,4 y + 0,313 x = a \\ 0,6 y + 0,789 x = b \end{array} \right.$$

d'où l'on tire :

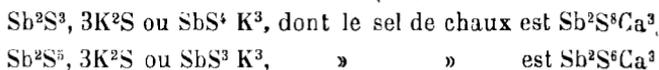
$$y = \frac{0,789 a - 0,313 b}{0,1266}$$

$$x = \frac{0,1260 b - 0,1890 a}{0,03987}$$

Nous donnons ici un aperçu des dérivés de l'antimoine, peu connus des caoutchoutiers, ce dont profitent certains commerçants pour vendre des produits hétéroclites et ayant une valeur marchande douteuse.

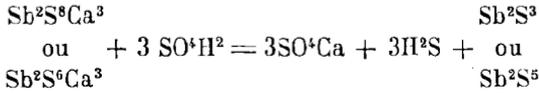
Autant que possible, il faut éliminer, sauf la nuance amarante ou cramoisie demandée par certains clients, les produits contenant trop de Sb^2O^3 . A ce sujet, Marzahn (1) dit que « il faut tenir compte de la teneur des pentasulfures en Sb^2O^3 , qui peut être très mauvaise dans certains cas ». En effet, Sb^2O^3 a des tendances à produire un noircissement des articles en caoutchouc, mais notons qu'il existe toujours dans les mélanges en proportion plus ou moins considérable.

Le nom de *soufres dorés*, que les fabricants donnent à leurs orangés d'antimoine, n'est pas exact non plus. On sait que, le vrai *soufre doré*, provenant de la précipitation des eaux-mères du kermès par HCl, a une nuance jaune-citron et non orangé ; c'est un mélange de Sb^2S^3 , de Sb^2S^5 , de Sb^2O^3 et de sulfoantimonites de potasse. Il est vrai qu'il faut noter, cette fois, à la décharge des commerçants, que la présence de fortes proportions de SO^2Ca dans ces produits ne doit en rien faire préjuger une adulation. En effet, les sels de Schlippe (sels de chaux des sulfoantimonites et sulfoantimoniates) :



(1) V. Marzahn. *Matières premières de la fabrication du caoutchouc*, traduction Fritsch (Desforges) p. 124.

décomposés par SO^4H^2 , donnent Sb^2S^3 ou Sb^2S^5 ou un mélange des deux, suivant la réaction.



H^2S qui se dégage sert à nouveau pour préparer de l'hyposulfite de chaux, qui, agissant sur SbCl^3 , peut aussi donner des sulfures (Kopp, *Répertoire de chimie appliquée*, tome I, page 256).

Les produits amarante ou cramoisis sont, dans beaucoup de cas, des corps se rapprochant de la formule Sb^2O^3 , $2\text{Sb}^2\text{S}^3$.

Nous répétons qu'il est préférable de les éviter pour le caoutchouc, à cause de la présence d'oxydes.

En ce qui concerne la préparation pratique de ces divers produits, nous ne saurions mieux faire que de renvoyer à l'excellent ouvrage de Marzahn, déjà nommé, traduit par Fritsch, ainsi qu'à l'ouvrage de Adolphe Heit et W. Esch, traduit par Ackermann, page 137 (Béranger éditeur).

Nous avons parlé, tout à l'heure, de la réduction par l'hydrogène de ces produits, en vue de faire une estimation suffisamment exacte, et en tous cas rapide, des produits de ce genre. Dans une nacelle tarée, nous introduisons un poids connu du produit; nous faisons passer lentement l'hydrogène pur pendant une demi-heure environ. Si nous avons des essais à faire en série, nous pouvons les faire dans un tube métallique. Nous chauffons à la grille modérément; nous refroidissons, et nous pesons. Nous obtenons ainsi une certaine perte à l'hydrogène, si, au préalable, nous avons dosé la chaux pondéralement, comme on le fait toujours. Nous calculerons SO^4Ca correspondant; nous déduirons de 100 la perte à l'hydrogène et le sulfate de chaux, SO^4Ca calculé. Nous aurons ainsi un chiffre donnant l'antimoine total, à condition, bien entendu, qu'il n'y ait pas eu d'addition frauduleuse de poudre de brique, d'oxyde de fer, etc.

Notons que l'action de l'hydrogène sur le sulfate de chaux, dans les conditions de l'expérience, est nulle et que la transformation de SO^4Ca en CaS par H n'a certainement pas lieu.

Cet essai rapide n'indique pas les proportions relatives de Sb^2S^3 , de Sb^2S^5 et de Sb^2O^3 .

Si nous voulions les connaître, nous devrions recourir au procédé beaucoup plus long cité plus haut.

Pour terminer, nous allons donner quelques renseignements sur la préparation de ces divers produits.

Lorsque nous avons affaire à un produit (quel que soit son nom)

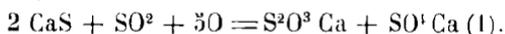
qui ne contient ni soufre libre, ni SO^4Ca , nous pouvons présumer qu'il a été préparé par la réaction de Wagner :



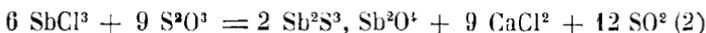
Cette réaction exige de l'HCl, de l'hyposulfite (produit assez cher), d'où coût élevé de l'opération.

Si, au contraire, il s'agit d'un produit contenant du soufre libre ou SO^4Ca , ou bien les deux, il est à présumer qu'il a été préparé par le procédé économique dû à Kopp.

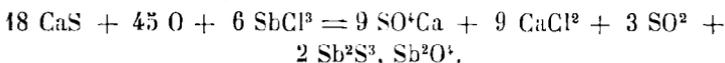
On part des « charrées » de soudes (produit qui ne coûte presque rien) ; on y fait barboter SO^2 et un courant d'air :



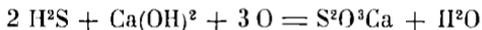
puis :



ou, en multipliant (1) par 9, et ajoutant à (2) :



Dans ce dernier cas, on le voit, le produit revient à très bon marché, car l'attaque de la stibine par HCl, qui dégage H^2S , permet d'utiliser ce dernier, suivant la réaction :



de telle sorte que, dans ce procédé, aucun produit ne se perd.

Contribution à l'étude du carbonate cuivreux,

Par M. P. CARLES.

L'ammoniaque de cuivre a eu, pendant plusieurs années, de chaleureux partisans dans la Gironde pour le traitement du mildiou de la vigne. Sa préparation en grand a eu des variantes, qui sont, d'ailleurs, toutes basées sur le même principe, dont voici le schéma : dans un manchon, on entasse de la tournure de cuivre, de façon à pouvoir alternativement y faire circuler un courant d'air et un courant d'ammoniaque liquide. En théorie, l'air ne fournissait ainsi que son oxygène au métal, et l'ammoniaque dissolvait simplement l'oxyde de cuivre formé. Cette solution s'enrichissait ainsi de plus en plus en oxyde cuivrique, et on l'enlevait lorsqu'elle arrivait à une densité déterminée.

Au début, tout allait à merveille et en bonne vitesse. Mais bientôt on constatait que, toutes choses d'ailleurs égales, le travail s'alanguissait, et avec une telle intensité progressive qu'il fallait changer la vieille tournure de cuivre.

L'expérience, suivie pas à pas au laboratoire, dans des vases

de verre, révéla que l'air, avec son oxygène, fournissait aussi de l'acide carbonique, de telle sorte qu'il se formait, en même temps que de l'oxyde de cuivre, un carbonate cuivrique insoluble dans l'alcali. Ce carbonate de cuivre, à cause de son insolubilité, restait fixé sur le cuivre, le recouvrait et s'opposait à la fois à l'action de l'air et du dissolvant ammoniacal. Cette couverture bleue était assez tenace; néanmoins elle se détachait peu à peu lorsqu'on agitait vivement dans l'eau froide la tournure devenue inerte.

Dans le cours d'un été, nous avons oublié, pendant deux ou trois semaines, un flacon bouché dans lequel se trouvait de la vieille tournure ainsi carapacée et baignée dans de l'ammoniaque concentré. Lorsque nous avons voulu la dépouiller de cette carapace, nous avons été surpris de voir que, si les écailles étaient d'un beau bleu à l'extérieur, elles possédaient une nuance vert malachite dans les couches sous-jacentes et jaune dans les parties en contact immédiat avec le métal.

Un flacon jumeau ayant été laissé intact en observation, nous avons remarqué que le bleu primitif de surface avait passé spontanément au vert, pour prendre ensuite une couleur jauneroüeâtre. Lorsque cette nuance s'est montrée fixe, on a séparé ce produit par simple agitation avec de l'eau bouillie, et l'on a constaté que c'était du carbonate cuivreux.

Le métal, par son action réductrice continue, avait été l'agent efficient.

Le carbonate cuivreux constitue, en effet, une poudre d'un vert glauque, insoluble dans l'eau pure et ammoniacale, assez stable à l'air. Cette poudre se dissout dans les acides avec une vive effervescence; avec l'acide nitrique, elle détermine un dégagement de vapeurs rutilantes et une liqueur un peu bleutée; avec l'acide chlorhydrique, la solution est incolore, limpide, et elle se dissocie par dilution dans l'eau, en laissant déposer un abondant précipité blanc.

Si nous avons écrit ce qui précède, c'est parce que nous avons trouvé la littérature chimique muette au sujet de ce composé, qui pourra peut-être un jour jouer un rôle dans les arts.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Caractérisation des poisons minéraux dans l'eau.

— M. E. FLEURY (*Journal de pharmacie et de chimie* du

1^{er} octobre 1915). — Les laboratoires de toxicologie récemment créés auprès des armées en campagne auront à rechercher les poisons introduits dans les aliments, notamment dans les eaux. Pour faire cette recherche, les chimistes ou pharmaciens attachés à ces laboratoires devront s'appliquer à recourir à des procédés rapides, nécessitant un matériel restreint et un petit nombre de réactifs. La technique que recommande M. Fleury exige simplement, comme matériel, une lampe à alcool, deux compte-gouttes, quelques tubes de 25 centim. de longueur environ, un entonnoir et du papier à filtrer.

Comme réactifs, il suffit d'avoir une solution au dixième de monosulfure de sodium pur, semblable à celui employé en photographie (on peut remplacer cette solution par une solution incolore de sulfhydrate d'ammoniaque), de l'HCl, une solution saturée de sulfate de strontium et quelques feuilles de papier micro-sodé.

Avec un arsenal ainsi réduit, on ne peut évidemment pas spécifier le métal (plomb, mercure, étain, cuivre) auquel est dû le précipité noir obtenu avec le sulfure alcalin, mais on peut conclure que l'eau renferme un de ces métaux ou un autre quelconque dont le sulfure est noir, et que, par suite, elle n'est pas potable. Il en est de même pour les précipités blancs que produisent les sels de zinc et d'alumine, mais non pour les précipités jaunes, ou pour le précipité noir de sulfure de fer qu'il est possible d'identifier.

Pour faire l'essai de l'eau, on commence par filtrer l'échantillon prélevé; si l'eau, après filtration, est colorée, bien que limpide, elle doit être rejetée. L'eau doit être incolore, et, pour l'apprécier à ce point de vue, on peut placer le tube qui la contient au-dessus d'une feuille de papier blanc et regarder de haut en bas selon l'axe du tube.

Si l'eau est incolore et reste limpide, on l'additionne de 2 gouttes de solution de monosulfure de sodium, et l'on attend pendant quelques instants. L'eau peut rester limpide et incolore, ou bien elle se colore, ou encore il se forme un précipité.

I. Dans le premier cas, on ajoute dans le tube 2 gouttes d'HCl. S'il se forme un précipité jaune sur les points où tombe l'acide, ce précipité est dû à du sulfure d'arsenic, résultant de la présence dans l'eau de l'acide arsénieux ou d'un arsénite.

Si HCl ne produit aucun changement, on chauffe la partie supérieure du tube, en tenant celui-ci par son extrémité inférieure; on porte le liquide à l'ébullition, puis on ajoute un excès de monosulfure de sodium. S'il se forme un précipité jaune aux points où tombe le monosulfure, on peut conclure à la présence d'un arséniate, qui est passé à l'état d'arsénite sous l'influence de l'ébullition.

S'il ne se produit rien, on prend dans un tube une nouvelle prise d'essai d'eau filtrée, qu'on additionne d'un volume égal de solution saturée de sulfate de strontium ; l'apparition d'un précipité blanc doit faire songer à la baryte ; s'il ne se produit aucun précipité, c'est que l'eau ne contient aucun métal toxique.

II. Si, au contact du monosulfure de sodium, l'eau s'est teintée ou s'il s'est formé un précipité, ce qui dépend ordinairement de la proportion de sulfure insoluble qui a pris naissance, on note la teinte qu'a prise l'eau ou la couleur du précipité. Si cette couleur est blanche, on doit penser au zinc, à l'alumine ou au manganèse (pour ce dernier, le précipité ne tarde pas à se colorer) ; un précipité jaune fait songer au cadmium ; une teinte orangé à l'antimoine. Quant au précipité noir, il est commun à beaucoup de métaux [mercure, cuivre, plomb, étain (au minimum), argent, bismuth, fer]. Le fer est inoffensif, mais il est bon de l'identifier, et l'acide chlorhydrique va permettre cette identification. En tous cas, il est utile de savoir qu'une eau prenant une coloration noire ne doit pas être *a priori* rejetée de la consommation, puisque cette coloration peut être due au fer.

Passons donc au deuxième temps de l'opération. On ajoute dans le tube 2 gouttes d'HCl. Si le précipité noir disparaît, et si l'eau reprend presque complètement sa limpidité, troublée seulement par un peu de soufre mis en liberté, on doit penser au fer. Si le précipité persiste, c'est qu'il est constitué par un sulfure de mercure, ou de cuivre, ou d'étain (au minimum), ou de plomb, ou de bismuth ou d'argent. Donc, eau non potable.

Dans le cas de précipité blanc, si ce précipité se dissout au contact d'HCl, l'eau redevenant limpide, on se trouve en présence du zinc ou de l'alumine, ainsi qu'il a été dit plus haut. Si HCl a eu pour effet de renforcer la coloration qu'a prise l'eau après addition de monosulfure de sodium, et s'il s'est formé un précipité, celui-ci est du sulfure d'antimoine.

Comme l'addition d'HCl fait presque constamment apparaître dans le tube un brouillard nuisant à la netteté de l'observation, il est bon de remplir presque complètement le tube.

Pour la recherche des cyanures, il faut faire intervenir le papier micro-sodé, préconisé par M. Guignard pour dépister les haricots à acide cyanhydrique (1). On prend de l'eau dans un tube ; on l'additionne de 2 gouttes d'HCl ; on suspend dans l'atmosphère du tube une bande de papier micro-sodé ; on fait bouillir ; dès que l'ébullition commence, on bouche le tube ; s'il existe un cyanure dans l'eau, le papier prend une teinte acajou foncé. Cette réaction se produit même à froid, mais plus lentement.

Pour reconnaître les nitroprussiates, qui sont très toxiques,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 226.

on prend de l'eau dans un tube ; on l'additionne d'une goutte de solution de monosulfure de sodium ; si l'eau contient une trace de nitroprussiate de sodium, il se produit une teinte bleu-violacé.

Quant aux ferro, ferri et sulfocyanures, on les dit inoffensifs ; il n'y a donc pas lieu de les caractériser.

Imperméabilisation des draps militaires. — M. G.

A. LE ROY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 15 novembre 1915). — Pour imperméabiliser les tissus, on se sert ordinairement de savons d'alumine, qui sont peu coûteux, et l'on procède de la manière suivante : on plonge le tissu dans un premier bain constitué par une solution aqueuse d'alun ou de sulfate d'alumine ou encore d'acétate d'alumine, puis dans un deuxième bain formé d'une solution aqueuse de savon de soude ou de potasse ; il se fait ainsi un savon d'alumine qui se fixe sur le tissu, mais qui ne pénètre pas la fibre.

M. Le Roy propose un procédé qui donne de meilleurs résultats et qui consiste à plonger le tissu dans un premier bain constitué par une solution aqueuse d'aluminate de soude plus ou moins concentrée suivant les cas et additionnée de savon de soude ; on obtient ainsi une solution sapo-alumineuse soluble, qu'on peut même additionner d'adjuvants tels que la caséine, la gélatine ou un corps résineux ; lorsque le tissu est imprégné, on l'essore et on le sèche.

Si l'on examine alors le tissu au microscope, avec un grossissement moyen, on voit les écailles, qui sont imbriquées sur les fibres laineuses, s'entrouvrir sous l'action du liquide sapo-alumineux, puis ultérieurement se rétracter sous l'action du deuxième bain, qui est un bain acide et fixateur.

Ce bain est constitué par de l'eau fortement acidulée à l'aide de l'acide formique ou de l'acide acétique ou d'un sel à réaction acide, l'acétate d'alumine par exemple. On immerge et l'on foule le tissu dans ce bain ; on détermine ainsi la décomposition du produit sapo-alumineux fixé sur la fibre et la précipitation d'un savon d'alumine insoluble, intimement mélangé avec le sel d'alumine (acétate, etc.), le sel de soude et les corps gras libérés. Le mélange de ces substances constitue un composé hydrofuge très adhérent et très stable, qui rend le tissu imperméable à l'eau, tout en le laissant suffisamment perméable à l'air et à la transpiration.

La concentration des bains et la charge varient selon les cas. Pour les draps militaires en laine, dits *bleu-horizon*, il suffit d'une charge de 20 gr. de précipité d'alumine par mètre. Le coût de l'imperméabilisation n'augmente pas sensiblement le prix du drap.

Le procédé proposé par M. Le Roy est applicable aux draps militaires en cours de fabrication, ainsi qu'aux vêtements confectionnés et même usagés.

Présence du lévulose dans l'urine. — M. MUELLER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 13 mai 1915). — On connaît très peu de cas dans lesquels on ait constaté la présence du lévulose dans l'urine; M. Justin Mueller a eu entre les mains l'urine d'un individu qui avait absorbé une grande quantité de raisins de Corinthe et de figues. Cette urine réduisait la liqueur cupro-potassique, mais, en pratiquant l'examen polarimétrique, M. Justin Mueller remarqua que le plan de la lumière polarisée était dévié à gauche, au lieu de l'être à droite, ainsi que cela se produit pour les urines contenant du glucose. Il y avait donc lieu d'attribuer cette déviation anormale au lévulose, et, en effet, M. Justin Mueller, après avoir déféqué l'urine à l'aide de l'acétate de plomb, la traita par le réactif résorcinique (réactif de Seliwanoff); en ajoutant HCl et en chauffant, il obtint un précipité rouge foncé, soluble dans l'alcool, caractéristique du lévulose. Toutes les urines se colorent en rouge sous l'influence de ce réactif, mais il ne se forme pas de précipité.

L'urine du même individu fut examinée ultérieurement, mais elle ne contenait plus de sucre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche du cobalt par l' α -nitroso- β -naphтол. — M. F. W. ATACK (*Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 644). — L'auteur critique l'emploi de la solution acétique ou alcoolique de l' α -nitroso- β -naphтол pour la recherche du cobalt en présence du nickel; il propose la solution suivante, qui lui donne d'excellents résultats.

0 gr. 1 d' α -nitroso- β -naphтол est porté à l'ébullition avec 20 cc. d'eau, à laquelle a été ajouté 1 cc. de soude caustique diluée; la solution est filtrée, puis diluée à 200 cc. Cette solution peut être conservée pendant un an sans subir aucune altération.

Pour la recherche du cobalt, on ajoute 1 cc. de solution de chlorure d'ammonium et 1 cc. du réactif à la solution cobaltique neutre ou faiblement alcaline.

La production d'une coloration rouge-bordeaux ou orangé, ou d'un précipité rouge ne changeant pas en présence de SO^4H^2 dilué est caractéristique de la présence du cobalt.

0 milligr. 001 de cobalt dans 1 cc. d'eau, ou 1 partie de cobalt dans 1 million de parties d'eau, peut être ainsi facilement décelée,

cette quantité donnant immédiatement une coloration rouge et, après repos, un léger précipité rouge.

Les colorations obtenues avec le nickel, les sels ferriques, etc. sont toutes détruites par acidification à l'aide de SO^4H^2 . Il n'y a pas d'inconvénient à ce que le cobalt soit à l'état de nitrate ou d'autre sel, pourvu qu'il soit à l'état de sel cobalteux.

Les sels de zinc ou de manganèse ne gênent pas. La présence de grandes quantités de nickel gêne un peu, à cause de l'intensité de la coloration, quoique n'empêchant pas une coloration jaune et éventuellement un précipité rouge.

Pour la recherche du cobalt en présence de grandes quantités de nickel, il est préférable de réduire la quantité de ce dernier par précipitation à l'aide d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime ou de α -benzylidioxime. Comme la présence d'un excès de ces réactifs gêne la caractérisation du cobalt, il ne faut séparer le nickel que partiellement. L'essai n'est pas entravé par la présence de l'acide tartrique ou citrique, qui peuvent être employés pour maintenir en solution les bases du troisième groupe.

P. T.

Analyse des jaunes et des verts de chrome. —

M. A. GIVEN (*Journ. Ind. Eng. Chim.*, 1915, p. 324, d'après *Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 499). — *Humidité et carbonate de plomb.* — L'humidité est déterminée en séchant 1 gr. du colorant pendant 4 heures à 105° - 110° , dans un petit bécher; le résidu est mélangé avec 50 cc. d'acide acétique à 50 p. 100, puis laissé en repos durant une nuit et filtré sur un creuset de Gooch; le résidu est lavé, séché et pesé. La perte de poids correspond au carbonate de plomb.

Sulfate et chromate de plomb. — 1 gr. du colorant est porté à l'ébullition pendant 5 à 10 minutes, avec 50 cc. d'eau et 50 cc. de soude caustique à 25 p. 100; on filtre sur un creuset de Gooch; le résidu est lavé, et le filtratum est dilué à 250 cc.; dans 50 cc. de cette solution, on dose le sulfate par addition d'un excès d' HCl et de 5 cc. d'alcool; on fait bouillir jusqu'à ce que le chromate soit réduit à l'état de chlorure de chrome, puis on précipite par le chlorure de baryum.

Dans une autre portion de 50 cc., le plomb total est déterminé, sous forme de chromate, par addition d'un excès d' AzO^3H ; on chauffe à l'ébullition, et l'on précipite par 25 cc. d'une solution saturée bouillante de chromate de potassium. La différence entre le plomb total et celui correspondant au carbonate et au sulfate donne le chromate de plomb.

Sulfate de baryte et kaolin. — Le résidu obtenu plus haut est traité pendant 10 minutes par HCl chaud (1 : 1), filtré, puis lavé; on répète ce traitement deux fois successives, puis le résidu final, pesé, est caractérisé.

P. T.

Réactif sensible de l'acide chromique. — M. P. N. VAN EILK (*Chem. Weekblad.*, 1915, p. 6, d'après *Analyst*, 1915, p. 292). — Les solutions de chromates donnent une coloration bleue intense avec l' α -naphtylamine en présence des acides tartrique, citrique ou oxalique.

Un réactif préparé en pulvérisant 0gr.5 d' α -naphtylamine avec 50gr. d'acide tartrique et en dissolvant le mélange dans 100 cc. d'eau permet de déceler 0 milligr. 001 de chrome à l'état de chromate.

Une solution de chromate de potassium est employée comme type pour le dosage colorimétrique du chrome par cette méthode. L'oxyde de chrome peut être fondu avec du carbonate de sodium et du chlorate de potassium, et la coloration donnée par l'essai peut être comparée à celle produite par l'oxyde de chrome pur, traité dans les mêmes conditions. P. T.

Dosage du platine, du palladium et de l'or dans les minerais. — M. A. M. SMOOT (*Eng. and. Min. Journ.* 1915, p. 700, d'après *Journ. of Society of chemical Industry*, 1915, p. 554). — Les culots de plomb provenant de l'essai au creuset de deux ou trois fusions sont scorifiés ensemble, et le culot obtenu est coupellé à haute température, en ajoutant, pendant l'opération, au moins six fois autant d'argent que la quantité supposée de platine, de palladium et d'or. Le bouton d'argent obtenu est traité par AzO^3H de concentrations successives (1 : 6), puis (1 : 1); le résidu, constitué par l'or et une partie du platine, est lavé à l'eau, puis dissous dans l'eau régale, et la solution est mise de côté.

Par addition d' HCl à la solution nitrique, on précipite l'argent; le platine reste dissous, mais le chlorure d'argent obtenu est rose et contient du palladium.

Le précipité d'argent est scorifié et coupellé avec du plomb, et le bouton obtenu est dissous dans AzO^3H (1 : 6), puis l'argent est reprécipité par HCl ; la séparation est répétée jusqu'à ce que le chlorure d'argent obtenu ne soit plus rose.

Les filtratum de diverses précipitations de l'argent sont ajoutés à la solution régale obtenue plus haut, puis on évapore à siccité; le résidu est traité par 5 gouttes d' HCl et 40 cc. d'eau, la partie insoluble étant jetée, sauf si elle possède une coloration rose, cas auquel elle serait traitée comme il est indiqué précédemment.

Or. — Il est précipité de la solution par ébullition après addition de 3 gr. d'acide oxalique. Le précipité est laissé en repos pendant une nuit avant filtration, puis redissous et reprécipité plusieurs fois si le minerai est riche en platine et en palladium.

Le précipité d'or final est alors coupellé avec du plomb et

environ six fois son poids d'argent, puis on fait le départ sur le bouton, et l'on pèse l'or obtenu comme de coutume.

Platine. — A l'ensemble des filtratum oxaliques, on ajoute 5 cc. d'HCl ; le liquide, dilué à 150 cc., est chauffé à l'ébullition, puis traité, pendant qu'il est chaud, par un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; le précipité de sulfures de platine et de palladium est filtré, dissous dans l'eau régale, puis la solution est évaporée à siccité deux fois, en présence d'HCl ; le résidu est traité par 2 ou 3 gouttes d'HCl et 2 cc. d'eau, et la solution est additionnée de chlorure d'ammonium, comme d'ordinaire pour la séparation du platine.

Afin d'éviter la perte mécanique qui se produit pendant l'incinération du chloroplatinate d'ammonium, ce dernier est dissous à l'ébullition dans SO^4H^2 à 5 p. 100, et la solution bouillante est traitée par l'hydrogène sulfuré ; le précipité est filtré, et le filtre est calciné à basse température ; le produit de la calcination est alors scorifié avec du plomb, en additionnant d'au moins six fois autant d'argent qu'il y a de platine présent ; le culot est coupellé, et le bouton est soumis au départ avec SO^4H^2 concentré ; le platine résiduel est pesé.

Palladium. — Au filtratum de la précipitation du platine par le chlorure d'ammonium, on ajoute un excès de diméthylglyoxime (au moins sept fois le poids de palladium présent) dissoute dans HCl (2 : 1) ; le liquide est dilué à 250 ou 300 cc., chauffé pendant une demi-heure, puis laissé en repos pendant une nuit et filtré sur un creuset de Gooch ; après lavage, d'abord avec HCl dilué (1 : 1) pour enlever l'excès du précipitant, puis à l'eau et à l'alcool, le précipité est séché à $110^{\circ}\text{-}115^{\circ}$ et pesé. Il contient 31,686 p. 100 de palladium. P. T.

Dosage du fer par le permanganate de potassium en présence de fluorures. — M. O. L. BARNEBEY (*Journ. Amer. chem. Soc.* 1915, p. 1481, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 737). — Le titrage du fer ferreux à l'aide du permanganate de potassium en présence de l'acide fluorhydrique donne un virage instable.

L'addition de SO^4H^2 N/4 ou 5 N, ou de certains sulfates acides, permet un bon titrage en présence de l'acide fluorhydrique N/4. L'acide borique est, dans ce cas, le meilleur des réactifs, et, de plus, en présence de l'acide fluoborique formé, les solutions ferreuses sont tout à fait stables en présence de l'air.

Pour le dosage du protoxyde de fer dans les roches silicatées ou carbonatées, on utilise l'acide borique pour détruire l'influence néfaste de l'acide fluorhydrique.

La roche est dissoute dans SO^4H^2 et l'acide fluorhydrique dans une atmosphère d'acide carbonique ; on ajoute ensuite un excès

d'acide borique en morceaux à la solution diluée, et, après filtration de la matière organique sur un filtre d'amiante, la solution est titrée au permanganate de potassium comme de coutume.

P. T.

Examen de l'arséniate de plomb commercial. —

MM. R. H. ROBINSON et H. V. TARTAR (*Journ. Ind. Eng. Chim.*, 1915, p. 499, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 731). — La valeur pratique des arséniate de plomb comme insecticides dépend de leur teneur en arsenic et de leur insolubilité, qui les empêche d'être nuisibles pour le feuillage.

Il est important de déterminer les impuretés solubles dans l'eau, car elles peuvent réagir sur l'arséniate de plomb pour donner des produits arsénicaux solubles nuisibles à la plante. Aux Etats-Unis, la loi sur les insecticides spécifie que l'arséniate de plomb ne doit pas contenir plus de 50 p. 100 d'eau, moins de 12,5 p. 100 d'As²O⁵ et plus de 0,75 p. 100 d'As²O⁵ soluble dans l'eau. Avec 50 p. 100 d'eau, l'arséniate basique de plomb ne contient que 11,71 p. 100 d'As²O⁵. Pour cela, il est indiqué de spécifier séparément l'arséniate acide et l'arséniate basique.

Quelques préparations commerciales contiennent beaucoup de carbonate de plomb, lequel est déterminé en dosant l'acide carbonique correspondant.

P. T.

Dosage de l'azote nitrique dans les terres. —

M. E. R. ALLEN (*Journ. Ind. Eng. chem.*, 1915, p. 521, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 726). — De l'examen des différentes méthodes, l'auteur conclut que, pour le dosage de l'azote nitrique en présence d'une grande quantité de matières organiques, spécialement dans les extraits de terre, le procédé le plus satisfaisant est une combinaison des modifications de la méthode Devarda préconisée par Mitscherlich et Valmari. 250 cc. de l'extrait aqueux sont traités par 2 cc. d'une solution de soude caustique à 50 p. 100 dans un ballon de Kjeldahl de 500 cc., lequel est fermé par un entonnoir; on fait bouillir pendant 30 minutes, puis on ajoute de l'eau pour ramener au volume original; après refroidissement, on ajoute 1 gr. d'alliage de Devarda (cuivre 50, aluminium 45, zinc 5 p. 100) pulvérisé et passé au tamis 60, et 1 petit morceau de paraffine; le mélange est distillé durant 40 minutes. La vapeur ammoniacale passe d'abord dans un ballon de 200 cc. contenant 40 cc. d'eau, dans laquelle on a mis une petite quantité de magnésie et de sulfate de magnésie, puis à travers un tube de quartz, dans un vase conique de 300 cc. contenant 25 cc. d'acide titré et 60 cc. d'eau neutre redistillée.

L'excès d'acide est titré par un alcali en employant le méthyl-

orange comme indicateur, la solution étant portée à l'ébullition immédiatement avant la fin du titrage, afin d'expulser l'acide carbonique.
P. T.

Procédé de coloration des spermatozoïdes. — M. SEMENOVSKI (*Pharmazevtizeski Journal*, 1915, p. 15). — L'auteur propose le procédé de coloration suivant, qui permet de caractériser les spermatozoïdes sur les tissus sans avoir recours aux macérations suivies de filtration ou de centrifugation.

Le colorant qu'il adopte est l'iodéosine. Il prépare la solution suivante, qui doit toujours être de fabrication récente : il dissout 10 centigr. d'iodéosine et 5 gr. de potasse caustique dans 10 gr. d'eau ; il découpe, dans les parties de l'étoffe sur lesquelles se trouve la tache, des fragments de 3 à 5 millim. de longueur ; il les plonge pendant 10 à 15 secondes dans la solution ci-dessus, puis il les immerge pendant le même temps dans l'alcool à 96° ; il les sèche entre des feuilles de papier buvard ; il dissocie les fibres du tissu à l'aide d'une aiguille, puis il les soumet à l'examen microscopique. Sur un fond incolore, constitué par les fibres dissociées, on distingue les têtes des spermatozoïdes colorées en rouge. On peut même distinguer la partie antérieure de la tête, qui est un peu plus claire, de la partie postérieure, qui est plus sombre, ce qui permet de différencier les spermatozoïdes de l'homme de ceux des animaux.

L'auteur a pu caractériser la présence de spermatozoïdes sur des taches conservées depuis 10 ans.

Les préparations peuvent être montées dans le baume de Canada, et, dans ce cas, elles se conservent assez longtemps.

L'iodéosine peut être remplacée par l'éosine, le rouge bengale, l'érythrosine.

Analyse de deux racines d'Echinacées. — MM. W. HEYL et STALEY (*American Journal of pharmacy*, 1914, p. 451). — Les auteurs ont fait l'analyse des racines de deux espèces d'Echinacées, le *Brauneria (Echinacea) angustifolia* (D. C.), originaire du Kansas, qui est la sorte usitée, et le *B. purpurea* (D. C.), qui croît dans le Missouri et qu'on trouve aussi sur les marchés aux États-Unis. On attribue leurs propriétés thérapeutiques aux résines qu'elles contiennent.

Voici les résultats de l'analyse de ces racines :

	<i>B. angustifolia</i>		<i>B. purpurea</i>
Humidité. . . .	10,90	p. 100	»
Amidon	0,	»	»
Pentosanes . . .	15,60 — 15,10	»	»
Tissu végétal. .	24,77 — 24,46	»	»
Protéine	6,54 — 6,96	»	»
Cendres	7,76 — 6,93	»	»

Inuline	5,90	»	non déterminée.
Matière inuloïde.	6,14	»	9,16 p. 100.
Saccharose	6,92	»	3,40 »
Sucres réducteurs	3,52 — 3,80	»	3,41 »
Résine	1,88	»	2, »
Huile volatile	0,04	»	non déterminée.

La résine du *B. angustifolia*, dont la couleur est brun-jaunâtre, donne, avec l'alcool, une solution ambrée, d'où l'on n'a pu séparer aucun produit cristallisé. Elle a le goût caractéristique de la racine. On a aussi trouvé un physostérol, fondant de 131° à 136°, qui n'a pas été davantage examiné. Il n'y a pas, dans cette racine, d'alcaloïde qui puisse être obtenu par les méthodes ordinaires d'extraction, ce qui réserve la possibilité de la présence de la choline ou de corps analogues qui n'ont pas encore été recherchés.

Ch. P.

Falsification du café torréfié. — M. G. ISSOGLIO (*Giornale di farmacia e chimica*, 1915, p. 337). — Les falsifications du café torréfié ont pour but de lui rendre la majeure partie de l'eau que la torréfaction a volatilisée; mais, comme cette addition fait perdre aux grains leur aspect brillant, on remédie à cet inconvénient par l'emploi de produits divers (matières grasses ou vernis).

La quantité maxima d'eau contenue dans un café torréfié de bonne qualité est de 4 p. 100. Le borax ou l'alun, ajoutés pour retenir la proportion d'eau incorporée frauduleusement, n'augmentent pas le pourcentage obtenu par addition d'eau. L'addition de paraffine ou de vaseline, pour lustrer le café, diminue les constantes chimiques de la matière grasse du café.

Les divers vernis employés dans ce même but sont faciles à déceler en raison de leur solubilité dans l'eau froide.

A. D.

Dosage du saccharose et du lactose dans le lait condensé. — M. FELLEBERG (*Annales des falsifications*, avril 1914, p. 214). — Pour doser le saccharose et le lactose dans le lait condensé, on prend un ballon jaugé de 500 cc., dans lequel on introduit 100 cc. d'eau et 10 gr. de lait condensé, qu'on dissout par agitation; on ajoute 15 cc. de liqueur cupro-potassique et 2 cc. 5 de soude normale; on affleure au trait de jauge; on agite et l'on filtre.

Dosage du lactose. — On prend dans une capsule 100 cc. de filtratum, qu'on additionne de 50 cc. de liqueur cupro-potassique; on fait bouillir pendant 6 minutes; on filtre sur amiante; on lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool et enfin à l'éther, et on le pèse. Le poids trouvé, multiplié par 0,888, donne le cuivre, à l'aide duquel on détermine, à l'aide de tables, la quantité de lactose,

quantité de laquelle on détruit 0,4 pour tenir compte de l'erreur due à la présence du saccharose.

Dosage du saccharose. — Pour doser le saccharose, on opère sur 50 cc. du filtratum initial, qu'on invertit à l'aide de 1 cc. d'HCl normal, en chauffant pendant une demi-heure dans l'eau bouillante; on neutralise HCl avec 1 cc. de soude normale; on dilue pour parfaire le volume de 200 cc., sur lesquels on prélève 50 cc., correspondant à 0 gr. 25 de lait condensé; on ajoute 50 cc. de liqueur cupro-potassique, et l'on procède ensuite comme pour le lactose, mais en ne faisant bouillir que pendant 2 minutes au lieu de 6. Le cuivre trouvé est déterminé par la table du sucre inverti; en multipliant par 400, on a le pourcentage en sucre inverti.

Le lactose trouvé, divisé par 1,4, est calculé en sucre inverti et déduit du sucre inverti total. La différence, multipliée par 0,95, donne le pourcentage en saccharose.

Dosage de l'acétone dans l'urine. — M. L. SOBEL (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 233). — Distiller 250 cc. d'urine additionnée de quelques gouttes d'HCl et recueillir 50 cc. de liquide. Au liquide distillé, ajouter de la potasse et une solution iodo-iodurée. L'iodoforme obtenu est recueilli sur filtre, lavé soigneusement et porté à l'ébullition dans un appareil à reflux avec AzO^3H fumant et quelques cristaux de nitrate d'argent. On dilue le liquide avec de l'eau; on dissout l'iode d'argent dans l'ammoniaque; on reprécipite par AzO^3H , et on lave sur filtre. Le poids du précipité d'iodure fondu, multiplié par 0.1171, donne la quantité d'acétone.

A. D.

Essai du baume du Pérou. — M. F.-M. AGUILAR (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1915, p. 263). — L'alcool à 95° dissout le baume du Pérou, en donnant une solution jaune d'or d'une odeur agréable.

Traité par 2 parties d'éther de pétrole, le baume pur donne un liquide surnageant limpide.

Pour déceler le baume de copahu, on traite le produit par deux parties de SO^4H^2 pur, qui dégage de l'anhydride sulfureux en présence du copahu.

Mélangé avec la moitié de son volume de chaux éteinte et chauffé au bain-marie pendant une demi-heure, le baume pur ne doit pas se solidifier.

Pour rechercher le baume synthétique, on emploie la réaction de Dieterich: une solution éthérée de baume est versée à la surface d'une petite quantité de SO^4H^2 ; on ajoute avec précaution de l'HCl; on obtient, avec le baume synthétique, une zone infé-

rieure rouge et une zone supérieure verte, ce que ne donne pas le baume naturel. La zone verte est due au baume de tolu.

A. D.

Recherche de l'huile de camphre dans l'essence de térébenthine. — M. F. COEN (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 303). — On distille 100cc. d'essence jusqu'à réduction à 5cc. ; au résidu de la distillation, on ajoute goutte à goutte, en refroidissant soigneusement, son volume de SO^4H^2 concentré ; au mélange obtenu, on ajoute 20cc. d'eau et 10cc. d'alcool amylique ; cet alcool est séparé, puis additionné de 5cc. d'une solution de carbonate de potasse à 20 p 100. Une coloration bleue ou verte, passant au rouge par SO^4H^2 , indique la présence du safrol, un des éléments de l'huile de camphre. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Effets de la guerre sur l'industrie des produits chimiques. — Le *Journal suisse de pharmacie* du 21 octobre 1915 reproduit quelques renseignements intéressants qu'il a empruntés au *Chemist and Druggist* des 7 et 14 août 1915. D'après ce dernier journal, toujours si exactement renseigné sur tout ce qui concerne l'industrie chimique en général, l'Angleterre fabrique actuellement un certain nombre de produits qu'elle achetait en Allemagne : le phénol et ses dérivés, l'acide salicylique et ses sels, la lanoline, la lécithine, le menthol, les sels de bismuth, la vaseline liquide, le salvarsan, les principaux alcaloïdes, les antipyrétiques, etc.

A part quelques exceptions, les matières premières ne paraissent pas manquer sur le marché.

On a donné une grande impulsion à la fabrication des nitrates dans les Indes, et de quelques métaux, tels que le zinc, en Australie.

Il est certain que les Anglais pourront développer une industrie chimique prospère dans les Indes, ce pays étant extrêmement riche en produits naturels de toute espèce. On y a encouragé la culture de l'indigotier. On fabrique aux Indes un peu d'acide sulfurique, mais en quantité insuffisante. On installe en ce moment, dans les montagnes du Kashmir, une usine pour fabriquer de l'acide nitrique par fixation de l'azote atmosphérique.

Une fabrique gouvernementale produit une quantité suffisante de sulfate de quinine. On trouve dans le commerce des essences de santal, de citronnelle, etc. Le commerce de l'opium, par contre, a bien baissé.

Il existe, aux Indes, des brasseries et des distilleries de rhum dans lesquelles on utilise les déchets de sucrerie. Malgré la richesse du pays en canne à sucre, on n'y fabrique pas suffisamment de sucre. Les industries de la tannerie sont florissantes. Les grandes forêts fournissent une grande variété de matières tannantes. Les tanneries se trouvent autour de Madras.

En Angleterre, on se préoccupe de la question des spécialités pharmaceutiques, et les personnalités intéressées pensent qu'il y aurait lieu d'interdire l'emploi de dénominations de fantaisie pour désigner des médicaments officinaux et de limiter la durée de la validité des dénominations déposées comme marques de fabrique.

La Russie sera, avec la Turquie, de tous les pays belligérants, celui qui aura à faire les plus grands efforts pour se libérer de la dépendance de l'Allemagne, attendu que les fabriques de produits chimiques y sont très clairsemées. Dans certaines villes, on a pourtant déjà installé la fabrication du chloroforme; à Moscou, on fabrique du phénol; à Kiew, on a commencé la fabrication du salicylate de soude, de la caféine, de l'aspirine, du bioxyde d'hydrogène. Dans la succursale russe de la maison Shering, on fabrique du formol, du chloroforme, de l'acétone, de l'alcool méthylique; la maison Ferrein, de Moscou, commence à mettre sur le marché de l'aspirine, du pyramidon, du salol.

On trouve du mercure dans l'Oural, près d'Ekaterinoslaw, et l'on transforme ce métal en sublimé dans une fabrique située près de Moscou.

Le professeur Pissarchewsky a établi un laboratoire pour faire de l'iode avec les varechs de la Mer Noire; il en produit 65 kilos par mois. Des essais analogues sont faits de divers côtés.

La Russie ne produit, pour le moment, ni soude, ni acide sulfurique, ni acide chlorhydrique, ce qui fait qu'une grande quantité de produits naturels restent inexploités.

Fabrication en France des ustensiles de laboratoire. — Nous publions ci-dessus un rapport adressé au président de la Société d'encouragement par le Syndicat central des chimistes de France :

Paris, 20 novembre 1915.

Monsieur LINDER, Président de la Société d'encouragement
pour l'Industrie Nationale, Paris.

Dans sa séance du 14 avril 1915, votre Comité des arts chimiques a estimé qu'une enquête auprès des laboratoires de chimie, consommateurs de verrerie spéciale, serait utile pour connaître leurs desiderata. Pour répondre à ce désir et pour servir la cause des chimistes, le Syndicat central des chimistes et essayeurs de France a nommé une Commission de quatre membres qui a rédigé la présente note.

Il est incontestable que, depuis plus de 20 ans, les chimistes français sont tributaires des verreries allemandes et autrichiennes pour leurs appareils de laboratoire, et il est non moins incontestable que ces fournitures donnaient toute satisfaction par la qualité de la matière et par les formes bien étudiées des ustensiles courants.

Ces constatations de fait suffisent à définir les desiderata des laboratoires français. Nos maîtres-verriers auront à reproduire, avec quelques améliorations (verre plus incolore, par exemple), les échantillons si abondamment répandus chez nous par les marques « Iéna », « Kavalier », « Köln Ehrenfeld », etc... La plus appréciée des qualités est la résistance aux changements brusques de température. Soit à cause de leur composition chimique, soit à cause de leur mode de fabrication, ces verres étrangers avaient pratiquement résolu la question.

Une qualité non moins précieuse et prépondérante pour certains usages est l'insolubilité des verres au contact de l'eau et des solutions alcalines. A ce point de vue, les marques étrangères précitées offrent des différences sensibles ; nos fabricants devront chercher à reproduire le meilleur de ces verres, qui, à ce point de vue spécial, nous paraît être la marque « Kavalier ».

Il faut reconnaître, malheureusement, que les marques françaises sont distancées de bien loin par leurs concurrentes étrangères, et il est pénible de constater que nos verriers ne sont pas sans reproches.

Combien de fois les chimistes, qui s'adressaient à eux pour obtenir des objets en série, ont reçu, séance tenante, ou quelquefois après un semblant « d'étude de la question », cette réponse trop souvent entendue : « cela ne nous intéresse pas » ! Evidemment, la perspective de réaliser un trop mince bénéfice ou peut-être même de consentir un léger sacrifice a pu dicter cette réponse. Il nous semble que ces industriels n'ont pas compris leur véritable intérêt. La conséquence de ce manque d'initiative a été de rebuter et d'éloigner les consommateurs français, qui se sont trouvés ainsi tout préparés pour écouter les sollicitations étrangères et pour permettre aux maisons austro-allemandes de dominer le marché mondial. Nos fabricants peuvent-ils affirmer qu'il en aurait été de même s'ils avaient été plus clairvoyants ? Ils ont pu se rendre compte que ce qui « ne les intéressait pas » a donné lieu, ailleurs, à des usines prospères, qui, à la fabrication de la verrerie de laboratoire, ont pu adjoindre certains articles connexes et de grande vente, réclamant les mêmes qualités de la matière, tels que les verres de lampe, les abat-jour, etc..., qu'on trouve dans nos campagnes les plus reculées !

De l'indifférence de nos fabricants il est instructif de rapprocher la complaisance et la prévenance, toujours en éveil, jamais lassée, de leurs concurrents étrangers. De nombreux chimistes français ont constaté que leurs suggestions de perfectionnement étaient écoutées et que leur fournisseur austro-allemand s'efforçait de les contenter, conservant leur clientèle et réussissant, de plus, à décider les hésitants.

La fabrication en grand des ustensiles courants : ballons, fioles de formes diverses, vases de toute nature en verre allant au feu, ne doit pas faire perdre de vue la verrerie soufflée, plus spéciale, et pour laquelle il y a à satisfaire quelquefois les fantaisies individuelles. Dans ce compartiment encore, les Allemands ne se rebutaient pas davantage.

Les Austro-Allemands ont su accaparer aussi la fourniture des divers ustensiles en porcelaine, et, dans cette branche de leur activité, ils ont réussi, comme pour le verre, à distancer toutes les marques françaises : les porcelaines de Saxe pour laboratoires n'ont jamais été égalées chez nous.

Enfin, pour clore la liste des articles de grande consommation journalière, nous chercherions en vain en France un fabricant de filtres dont les produits puissent rivaliser avec les excellents papiers à filtrer que les Allemands fabriquaient pour satisfaire aux besoins les plus divers et qui étaient remarquables par la pureté de la pâte, par leur souplesse, par la rapidité et l'efficacité de la filtration.

Il ne s'agit pas de récriminer contre les négligences passées. Nos industriels sauront tirer les conclusions qui se dégagent des événements.

Pour les articles de laboratoire, il y a une place à prendre, une large clientèle à fournir, non seulement chez nous, mais sur tous les marchés où les Allemands ont su s'enrichir. Les statistiques soigneusement faites en France et hors de nos frontières montrent, nous en avons la confiance, qu'il y a des millions d'affaires à réaliser.

Sous le bénéfice des considérations qui précèdent, le Syndicat central des chimistes et essayeurs de France émet le vœu :

I^o. Que, s'inspirant, tant des qualités de la matière que des formes des ustensiles des marques « Jéna » et « Kavalier », nos maîtres-verriers entreprennent sans retard l'étude et la fabrication de ce matériel de laboratoire. Les catalogues de ces firmes fournissent des indications suffisantes.

II^o. Que nos céramistes entreprennent l'étude et la fabrication des ustensiles en porcelaine offrant les qualités et l'assortiment de la manufacture de Saxe à la marque des deux épées, surtout pour les appareils allant au feu.

III^o. Que nos fabricants de papiers entreprennent ou continuent l'étude des papiers à filtrer et réussissent pleinement à reproduire les diverses qualités, très appréciées, que nous fournissaient les marques étrangères.

Nos industriels doivent être convaincus que les chimistes français sont disposés à seconder leurs efforts et à leur faciliter les débuts par tous les moyens en leur pouvoir.

Après avoir émis le vœu qui précède, destiné à préparer et à assurer l'avenir, la Commission s'est préoccupée des difficultés auxquelles se heurtent les chimistes pour les fournitures immédiates d'instruments en verre soufflé. La Commission pense qu'une requête pourrait être adressée aux Pouvoirs publics afin qu'ils recherchent si, parmi les prisonniers allemands internés en France, il ne se trouverait pas de souffleurs de verre professionnels, dont la main-d'œuvre serait un appoint utile pour les constructeurs français, qui regrettent la pénurie actuelle d'artisans exercés.

Il serait tout à fait surprenant qu'on ne parvint pas à en trouver un certain nombre.

Ces souffleurs, prisonniers de guerre, seraient installés dans un local où se trouverait leur atelier et leur logement, sous la surveillance militaire d'un poste de territoriaux. Un contremaître français assurerait l'exécution des travaux. Dans ces conditions, il serait facile aux constructeurs de porter à cet atelier les commandes à exécuter, comme ils le font en temps ordinaire pour les appareils qu'ils font faire hors de chez eux.

Dans l'ordre d'idées qui a motivé le vœu du Syndicat central, ne pourrait-on pas rechercher également, parmi les prisonniers allemands, des ingénieurs, des contre-maîtres, voire même des ouvriers intelligents, parfaitement au courant de la fabrication industrielle et en grand des ustensiles formant le fond des catalogues? Ces praticiens pourraient faire connaître dans tous leurs détails certains tours de main, ce qui éviterait à nos verriers des tâtonnements longs et coûteux.

*Le Président du Syndicat central
des chimistes et essayeurs de France.*

COIGNARD.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butylromètres et mue de préférence à l'électricité, avec les acid-butylromètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBLER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfices. Ecrire : Dupas, 146, rue de la Tombe-Issoire, Paris.

LABORATOIRE A CÉDER Ingénieur-Chimiste, mobilisé et désirant se retirer après la guerre, céderait dans de bonnes conditions son laboratoire, comportant de nombreux appareils en bon état. — S'adresser à M. Pierre QUANTIN, 26, rue St-Michel, Le Havre.

CHIMISTE cherche situation stable, produits chimiques ou laboratoire médical ; longue pratique bactériologique ; possède diplôme de pharmacien. Sérieuses références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, sous les initiales L. H.

USINE A VENDRE à l'amiable dans l'Aube ; 5 hectares 1/2 de terrain ; vastes constructions ; 20 logements ouvriers ; bordée par chemin de fer et route nationale ; sur rivière s'y divisant en trois bras ; turbine et chute de 3 mètres ; conviendrait pour produits chimiques. Immenses forêts dans le voisinage — S'adresser au bureau des *Annales*, aux initiales L. H.

Le Gérant : C. CRINON.

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

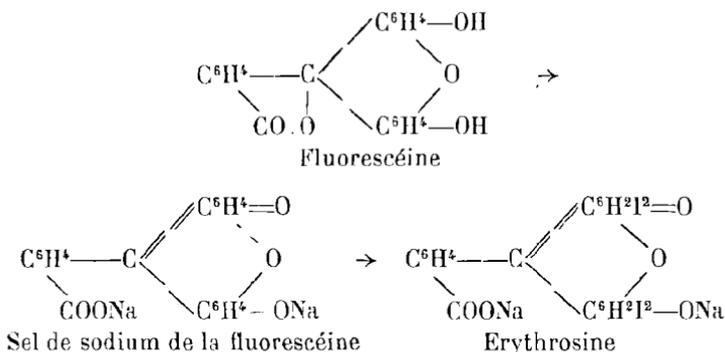
TRAVAUX ORIGINAUX

Distinction de l'érythrosine et du rose bengale. Détermination de leur valeur marchande,

par M. Alexandre LÉVY.

L'érythrosine, ou sel de sodium de la fluorescéine tétraiodée, est une matière colorante dont les solutions aqueuses présentent une magnifique coloration cerise. Sa teinte chaude et légèrement bleutée est recherchée pour sa grande pureté et son absence de dichroïsme.

On l'obtient par l'action de l'iode sur la fluorescéine en solution alcoolique et traitement subséquent par le carbonate de sodium.

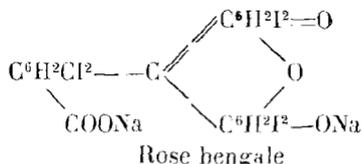


Dans le commerce, il est rare de la rencontrer à l'état de pureté, le fabricant ne mettant pas l'iode en quantité suffisante pour obtenir le dérivé tétrasubstitué et se servant, en outre, d'un procédé de préparation qui souille forcément le colorant d'une certaine quantité de chlore. Pour économiser l'iode, qui échappe en partie à l'utilisation sous forme d'acide iodhydrique, il cherche à le régénérer sur place et traite cet acide par le chlorate de soude au sein même de la préparation. Le chlore ainsi produit n'existe toujours qu'en petite quantité par rapport à l'iode et se trouve fixé uniquement sur les noyaux résorciniques.

Le rose bengale, au contraire, constitue un colorant beaucoup moins apprécié. Les solutions aqueuses, également de couleur cerise, présentent le défaut d'offrir un dichroïsme plus ou moins

FÉVRIER 1916.

intense, qui nuit à certains de ses emplois. Au point de vue chimique, il représente le sel de sodium de la tétraiododichlorofluorescéine et s'obtient par action de l'iode sur la dichlorofluorescéine préparée au moyen de l'acide dichlorophthalique.



Cette matière colorante, et celle qu'on obtient quelquefois en remplaçant, dans la préparation du rose, la dichloro par la tétrachlorofluorescéine, sont rarement pures. La réaction n'est pas toujours poussée à fond, et nombre d'échantillons représentent des fluorescéines chlorées ayant fixé des quantités variables d'iode.

En ce qui concerne la fluorescence, un intérêt de premier ordre s'attache à la connaissance du degré de substitution de la matière colorante, comme aussi à la nature du noyau sur lequel le chlore est fixé. Nous avons remarqué, dans nos expériences, que les fluorescéines chloroiodées uniquement dans les noyaux résorciniques présentaient une fluorescence à peine sensible, tandis que les fluorescéines chloroiodées dans les noyaux phthalique et résorcinique offraient souvent une fluorescence intense. On conçoit facilement combien ces différences présentent d'importance au point de vue commercial, certains intéressés recherchant tout d'abord un corps non fluorescent et ne se souciant pas de payer un prix exagéré pour une substance insuffisamment riche en iode.

Ajoutons enfin que ces matières colorantes, telles qu'elles sont offertes, présentent généralement une charge considérable et que les acheteurs ont tout intérêt à faire évaluer la quantité du colorant pur qui se trouve dans le produit.

Il y a donc lieu d'examiner ces colorants, à la fois au point de vue de la charge minérale qu'ils renferment, au point de vue de leur degré de substitution et de leur richesse relative en chlore et en iode.

Détermination de l'humidité. — On introduit une certaine quantité du colorant en poudre dans une capsule de platine dont on prend le poids; on laisse la capsule séjourner à l'étuve réglée à 100° jusqu'à variation nulle entre deux pesées consécutives, exécutées à une heure d'intervalle. La différence de poids, rapportée à 100 gr., donne l'humidité pour 100.

Détermination de la charge minérale. — Dans un étui en papier filtre, on introduit un poids donné du colorant en poudre, 2 à 3 gr. environ; cet étui, ainsi garni, est engagé dans l'allonge à siphon d'un appareil Soxhlet, qu'on charge de 200 à 250 cc. d'alcool absolu; on porte le liquide à l'ébullition, qu'on maintient pendant 4 ou 5 heures jusqu'à ce que l'alcool s'écoule à peu près incolore; on démonte l'appareil, et l'on recueille la solution alcoolique du colorant pur dans une grande capsule de platine, qu'on porte au bain-marie jusqu'à la volatilisation complète de l'alcool.

L'étui est alors épuisé par l'eau bouillante, afin de dissoudre toute la charge minérale; on recueille cette eau; on la laisse refroidir, et on l'amène à un volume de 300 cc.; on en prend une partie aliquote, 50 cc. par exemple, qu'on évapore dans une capsule de platine tarée et qu'on passe ensuite pendant quelques instants au rouge sombre dans le moufle; on porte à l'exciccateur, et l'on pèse après refroidissement; on calcule la matière saline ainsi trouvée pour 100 gr. de colorant, et l'on examine sa nature.

Fixation du degré de substitution de la fluoroscéine sodée. — On prélève 2 à 3 gr. du colorant pur en poudre, obtenu par l'évaporation de la solution alcoolique précédente, et on les introduit dans une capsule de platine tarée, qu'on porte pendant quelque temps dans une étuve réglée à 100°. La pesée subséquente donne ainsi très exactement le poids du colorant pur et sec sur lequel on doit opérer; on mouille cette poudre avec quelques cc. d'eau distillée; on y introduit de 5 à 10 gr. de potasse caustique pure exempte de sulfate, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le sirop noirâtre se prenne en masse par le refroidissement; on ajoute 10 à 15 gr. de carbonate de sodium pur et sec, et l'on chauffe au chalumeau au rouge-cerise jusqu'à fusion tranquille de la masse saline. Il est nécessaire d'opérer avec précaution, car, au début de la fusion, il se forme souvent de petites déflagrations accompagnées d'éclairs jaunâtres.

On laisse refroidir; on dissout dans l'eau bouillante, et l'on amène la solution au volume de 200 cc. à 15°; sur 25 cc. de la liqueur, introduits dans un gobelet de verre et acidulés par l'acide sulfurique faible, on dose les halogènes totaux par la méthode de Charpentier au nitrate d'argent et au sulfocyanure de potassium; on détermine ensuite par le calcul le nombre de cc. de nitrate d'argent décime nécessaire à la précipitation des halogènes de 100 gr. de colorant pur, et l'on compare ce nombre à ceux que donnent 100 gr. d'érythrosine ou de rose bengale:

Une molécule d'érythrosine $C^{20}H^6O^5I^1Na^2 = 880$ fixe 40.000 cc.

de nitrate d'argent décime, soit, pour 100 gr. d'érythrosine :

$$\frac{40\ 000}{8,80} = 4.545\ \text{cc.}$$

Une molécule de rose bengale $\text{C}^{20}\text{H}^4\text{Cl}^{14}\text{O}^5\text{Na}^2 = 949$ fixe 60.000 cc. de nitrate d'argent décime, soit, pour 100 gr. de rose bengale :

$$\frac{60.000}{9,49} = 6.322\ \text{cc.}$$

Voici, du reste, un tableau où se trouvent réunies les données concernant les corps pouvant se rencontrer dans ce genre de recherches :

Formules	Poids moléculaire	cc. d'azotate d'argent décime pour 100 gr.	Cl pour 100 gr.	I pour 100 gr.	$\frac{\text{Cl} \times 127}{\text{I}}$
$\text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^5\text{I}^1\text{Na}^1$ Erythrosine	880	4.545		57,7	
$\text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^5\text{Cl}^1\text{Na}^1$ Erythrosine chloroiodée	788	5.076	4,50	48,35	11,8
$\text{C}^{20}\text{H}^7\text{O}^5\text{I}^2\text{Na}^2$ Erythrosine incomplète.	754	3.978			
$\text{C}^{20}\text{H}^7\text{O}^5\text{Cl}^1\text{Na}^2$ Erythrosine incomplète chloroiodée.	662	4.531	5,36	50,53	17,7
<hr/>					
$\text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^5\text{Cl}^2\text{Na}^2$ Dichlorofluorescéine sodée	445	4.494	15,95		
$\text{C}^{20}\text{H}^7\text{O}^5\text{Cl}^1\text{I}^1\text{Na}^2$ Dichloromonoiodofluorescéine sodée.	571	5.253	12,43	22,24	71,0
$\text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^5\text{Cl}^2\text{I}^2\text{Na}^2$ Dichlorodiodofluorescéine sodée	697	5.738	10,18	36,44	35,5
$\text{C}^{20}\text{H}^5\text{O}^5\text{Cl}^3\text{I}^3\text{Na}^2$ Dichlorotriiodofluorescéine sodée.	823	6.075	8,62	46,29	23,6
$\text{C}^{20}\text{H}^4\text{O}^5\text{Cl}^4\text{I}^4\text{Na}^2$ Rose bengale	949	6.322	7,48	53,53	17,7
<hr/>					
$\text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^5\text{Cl}^4\text{Na}^2$ Tétrachlorofluorescéine sodée	514	7.782	27,62		
$\text{C}^{20}\text{H}^5\text{O}^5\text{Cl}^3\text{I}^1\text{Na}^2$ Tétrachloromonoiodofluorescéine sodée	640	7.812	22,18	19,84	142,0
$\text{C}^{20}\text{H}^4\text{O}^5\text{Cl}^2\text{I}^2\text{Na}^2$ Tétrachlorodiodofluorescéine sodée.	766	7.832	18,53	33,15	71,0
$\text{C}^{20}\text{H}^3\text{O}^5\text{Cl}^1\text{I}^3\text{Na}^2$ Tétrachlorotriiodofluorescéine sodée	892	7.847	15,91	42,71	47,3
$\text{C}^{20}\text{H}^2\text{O}^5\text{Cl}^0\text{I}^4\text{Na}^2$ Rose bengale au Tétra.	1.018	7.858	13,94	49,90	35,5

Il suffit de consulter ce tableau pour se rendre compte du corps en présence duquel on se trouve.

Le nombre de cc. de nitrate d'argent, pour 100 gr. de colorant

pur, est-il voisin de 4.545 ou plus faible ? Le produit est une matière colorante de la classe des érythrosines et doit présenter une fluorescence négligeable en solution aqueuse. Ce peut être de l'érythrosine vraie ou une érythrosine incomplète, ne renfermant que trois atomes d'halogène, ou moins encore, cet halogène étant de l'iode pur ou un mélange de chlore et d'iode provenant de l'emploi du procédé indiqué plus haut. Ces halogènes se trouvent fixés sur les noyaux résorciniques.

Si le nombre trouvé pour 100 gr. de colorant pur est supérieur à 5.076, on est en présence d'un colorant de la classe du rose bengale obtenu par l'action de l'iode sur la fluorescéine chlorée dans le noyau phtalique. L'iode se trouve fixé sur les noyaux résorciniques. Ces produits présentent une fluorescence plus ou moins accentuée.

Cette division étant bien établie, pour savoir de façon précise à quel corps nous avons affaire, reportons-nous aux proportions respectives de chlore et d'iode contenues dans 100 gr. de colorant pur, proportions que nous allons apprendre à déterminer dans la suite, et fixons le rapport $\frac{\text{Cl}}{\text{I}} \times 127$.

On consulte le tableau, et l'on cherche, dans la colonne concernant ce rapport, le nombre le plus voisin de celui que nous venons d'obtenir. Ce nombre correspond à une quantité bien déterminée de cc. de nitrate d'argent. Cette concordance, tout au moins approchée, doit exister également pour la matière colorante en expérience et nous fixe définitivement sur sa nature.

Détermination des quantités respectives de chlore et d'iode. — On prélève 50 cc. de solution de la masse saline obtenue après fusion, et on les verse dans une boule à décantation de 500 cc. ; on acidule par SO^+H^2 faible ; on ajoute 50 cc. de sulfure de carbone, et on laisse tomber dans le mélange quelques gr. d'azotite de potassium pur ; on bouche, et l'on agite violemment ; l'iode est mis en liberté et se dissout dans le sulfure de carbone, qu'il colore en rouge-violet ; on décante la solution sulfocarbonique dans une autre boule, où on l'agite avec de l'eau pure, et finalement on la laisse s'écouler dans une fiole bouchée à l'émeri ; on ajoute dans cette dernière quelques cc. d'une solution de bicarbonate de sodium, et l'on titre l'iode au moyen de l'hyposulfite de sodium décimormal.

Soit N le nombre de cc. versés pour obtenir la décoloration ; $N \times 4$ représente la quantité d'hyposulfite correspondant à l'iode renfermé dans la prise d'essai du colorant pur. On en tire facilement, d'une part, le nombre de cc. d'hyposulfite exigés par

100 gr. de colorant pur, et, de l'autre, l'iode correspondant en multipliant le nombre précédent par 0,0127.

Si l'on retranche du nombre de cc. de nitrate d'argent décime trouvé précédemment pour 100 gr. de colorant pur le nombre de cc. d'hyposulfite de sodium décime qu'on vient de calculer pour ces mêmes 100 gr., on obtient la quantité de cc. de nitrate d'argent correspondant au chlore. Ce nombre, multiplié par 0,00355, donne la quantité de chlore renfermé dans 100 gr. de colorant pur.

Nature de la matière colorante. — Connaissant la richesse de 100 gr. de colorant pur en chlore et en iode, il est facile de fixer la nature du colorant.

On cherche, sur le tableau, le poids moléculaire M, correspondant au nombre de cc. de nitrate d'argent le plus voisin de celui trouvé pour 100 gr. du corps pur en expérience.

Il suffit alors d'appliquer la formule ;

$$\frac{Q \times \frac{M}{100}}{A}$$

Q étant la quantité de chlore ou d'iode trouvée dans 100 gr. de colorant pur, et A le poids atomique correspondant.

On obtient ainsi approximativement le nombre d'atomes de chlore et d'iode entrant dans la constitution de la fluorescéine substituée.

Voici deux exemples d'un pareil examen :

Le colorant pur retiré d'une érythrosine commerciale donne, pour 100 gr., 5095 cc. de nitrate d'argent décime.

Chlore.	13 gr.33
Iode	16 — 98

$$\text{Rapport } \frac{\text{Cl}}{\text{I}} \times 127 = \frac{13,33}{16,98} \times 127 = 99,7.$$

D'après le tableau, ce rapport de 99,7 se trouve compris entre ceux indiqués par les nombres 71 et 142, et ces derniers correspondent eux-mêmes à des substitutions diverses données par les nombres 5253-7832-7812 en cc. de nitrate d'argent.

5253 est celui qui se rapproche le plus du nombre 5095, que nous avons trouvé pour le corps en expérience. Nous sommes donc en présence d'une matière colorante voisine, comme composition, de la dichloromonoiodofluorescéine sodée. Le corps que nous examinons n'est donc pas une érythrosine, mais un rose bengale incomplet.

En appliquant la formule :

$$\frac{Q \times \frac{M}{100}}{A}$$

on trouve pour le chlore

$$\frac{13,33 \times 5,71}{35,5} = 2,1$$

et pour l'iode :

$$\frac{16,98 \times 5,71}{127} = 0,76$$

Cette matière colorante renferme donc approximativement, dans sa molécule, 2,1 atomes de chlore et 0,76 atome d'iode.

Le colorant pur retiré d'une érythrosine commerciale donne, pour 100 gr., 4410 cc. de nitrate d'argent décime.

Chlore	5,93
Iode	34,76

$$\text{Rapport } \frac{\text{Cl}}{\text{I}} \times 127 = \frac{5,93}{34,76} \times 127 = 21,6.$$

4410 cc. de nitrate d'argent indiquent de suite que nous avons affaire à une érythrosine véritable.

D'après le tableau, le rapport 21,6 est compris entre 17,7 et 23,6, qui correspondent eux-mêmes à une substitution indiquée par les nombres de cc. de nitrate d'argent 4531-6075-6322.

4531 est le plus proche du nombre trouvé 4410 pour le corps en expérience, et nous concluons que nous sommes en présence d'une érythrosine incomplète chloroiodée, la monochlorodiiodoflorescéine sodée.

En appliquant la formule :

$$\frac{Q \times \frac{M}{100}}{A}$$

on trouve pour le chlore :

$$\frac{5,93 \times 6,62}{35,5} = 1,1.$$

et pour l'iode

$$\frac{34,76 \times 6,62}{127} = 1,8.$$

Ce qui permet de dire que la matière colorante renferme approximativement 1,1 atome de chlore et 1,8 atome d'iode.

En résumé, la distinction de l'érythrosine et du rose bengale n'étant pas possible par les moyens habituels, et l'érythrosine

pure, non souillée de chlore, n'existant pas dans le commerce, le procédé que nous indiquons permet d'arriver à une connaissance suffisamment exacte de la nature du colorant soumis à l'analyse.

Il serait désirable de voir les transactions commerciales sur ces substances reposer sur des bases plus scientifiques, dans lesquelles interviendrait en premier lieu la richesse en iode du produit, puis le rapport entre le chlore et l'iode. Ces deux déterminations permettraient d'arriver à une appréciation plus exacte de la valeur marchande du produit et éviteraient aux acheteurs bien des dépenses inutiles.

(Travail exécuté au laboratoire municipal de Paris).

Dosage du soufre libre dans les soufres dorés, crocus et vermillon d'antimoine,

Par M. A. HUTIN.

Pour l'épuisement de ces produits, on doit éviter le sulfure de carbone, car, si ce dernier est sans action à froid sur le sulfure d'antimoine, il n'en est pas de même à la température de l'épuisement, le sulfure Sb^2S^6 tendant à se transformer finalement en sulfure Sb^2S^4 (1).

Nous avons adopté l'acétone. Mais, il faut tenir compte de ce que le coefficient de solubilité du soufre dans l'acétone est très faible.

Voici, suivant Carlotto Weber (*Chemistry of India Ruble*, p. 177), quelle est la solubilité du soufre dans l'acétone :

à 10°	0,04 p. 100
à 22,5	0,08 —
à 56°	0,25 —

Ces chiffres prouvent que la solubilité est très faible.

Théoriquement on devrait pouvoir dissoudre intégralement une prise d'essai de 2 gr. avec $\frac{2 \times 100}{0,25}$ gr. = 800 gr., soit un litre environ d'acétone ; pratiquement, il en faut beaucoup plus.

Nous avons constaté que, pour 2 gr. de produit, il faut, avec un bon appareil d'épuisement, possédant une excellente réfrigération, au moins 6 heures et même 8 heures d'épuisement, pour être certain qu'il ne reste plus de soufre libre.

(1) V. MARZAHN, *Matières premières de la fabrication du caoutchouc*, p. 122, Traduction Fritsch (Desforges).

L'évaporation ultérieure de la solution soufrée devra se faire sur le couvercle du bain-marie, ou mieux, à l'étuve ; nous avons même souvent recours au vide.

Incidentement, disons quelques mots de l'appareil à épuisement à employer.

Les appareils Soxhlet à vidange intermittente ne nous ont guère satisfait ; nous préférons de beaucoup le dispositif plus simple d'une simple allonge ; la seule condition que doit remplir l'appareil consiste en ce que la section de passage des vapeurs soit dix à quinze fois plus grande que la section de passage du liquide épuisé. Ce détail est très important pour la rapidité de l'opération.

Dans les épuisements des caoutchoucs et mélanges pour caoutchoucs, ce détail a encore plus d'importance, surtout au point de vue de l'épuisement par la pyridine et autres liquides lourds. En effet, avec le Soxhlet ordinaire, la pyridine se met à bouillir dans l'allonge, et le siphonnement se fait mal ou ne se fait pas du tout.

Nous ne décrivons pas ici l'appareil dont nous nous servons et que nous employons en série ; nous nous bornons à dire qu'il a été construit par la maison Fontaine. Au point de vue de la détermination des constituants des mélanges de caoutchoucs, il nous a donné pleine satisfaction.

A propos du café-chicorée,

Par M. le D^r P. CARLES.

Nous avons eu l'occasion d'examiner des chicorées qui étaient déclarées falsifiées avec du caramel.

En vérité, elles renfermaient du caramel, et même en quantité notable. Mais constituaient-elles un produit normal ou frauduleux, particulier à l'espèce ou général dans toutes les chicorées marchandes ?

Au point de vue scientifique, la question peut être posée de la façon suivante : la racine sèche de chicorée renferme-t-elle oui ou non du sucre ?

La littérature scientifique est sur ce point presque muette. En effet, E. Collin est, à notre avis, le premier et le seul qui ait dit en 1903, dans son *Précis de matière médicale*, p. 326 : « Les racines de chicorée contiennent une forte proportion d'inuline, un principe amer, un mucilage, du sucre, du tannin. »

La présence constante du sucre dans la racine naturelle blanche

peut d'ailleurs être aisément démontrée ; il suffit, pour cela, d'immerger ces cossettes dans l'eau froide (10 à 20 gr. par 100 cc. d'eau). Au bout de 24 heures, la majeure partie du sucre s'est diffusée dans l'eau, et, si la température est de 18 à 20°, il s'ensuit une fermentation alcoolique, avec mousse abondante provoquée par le gaz carbonique (1).

C'est la reproduction de ce qui a lieu avec le suc de betterave, et mieux avec le jus de tous les fruits doux, notamment avec le moût de raisin, lorsqu'on les abandonne à l'air.

Cette macération aqueuse de chicorée blanche a une forte déviation lévogyre, qui est provoquée probablement à la fois par l'inuline et le sucre coexistant dans la racine. Cette déviation se maintient, mais en diminuant d'intensité, si l'on ménage le degré de torréfaction. Au contraire, elle disparaît et même change de sens dès que les cossettes deviennent noires au feu. Enfin, la déviation dextrogyre diminue de degré à son tour et d'autant plus que le point de torréfaction est plus avancé.

Ces phénomènes dénoncent à l'avance la présence, dans la racine normale, de deux espèces de sucre et montrent que le sucre lévogyre est le premier qui est détruit par le feu. Ils permettent aux brûleurs de suivre les phases de leurs opérations et de conserver dans la poudre caféiforme le maximum de sucre, principe alimentaire dominant.

Ce maximum est beaucoup plus élevé qu'on ne le suppose. Dans les cossettes blanches, nous estimons que la moyenne est de 50 p. 100, soit 10 p. 100 de sucre lévogyre ou réducteur et 40 p. 100 de sucre dextrogyre non réducteur, similaire à celui de la betterave. Voilà une des causes principales de l'hygroscopicité de ces racines, de leur mollesse persistante à l'état sec et de l'attrait que les insectes ont pour elles (2).

Cette proportion doit assurément varier avec les espèces, le terrain, l'âge, les intempéries atmosphériques, comme pour les racines de betteraves et tous les organes des végétaux dans lesquels s'accumulent les sucres.

Enfin, il faut noter que cette proportion est notablement dimi-

(1) Si l'on voulait activer l'opération, qui parfois se manifeste très lentement, il faudrait prendre une bouteille contenant du vin, ou de la bière, ou du cidre et ayant été maintenue debout depuis 24 heures, et décarter avec précaution en conservant les 30 ou 40 dernières gouttes. Comme, dans ces queues de décantation, il existe toujours des levures alcooliques, on mélangerait à la macération aqueuse de chicorée ces quelques gouttes de liquide, qui amorceraient la fermentation du sucre.

(2) A ce point de vue, il ne faut pas oublier l'inuline, amidon spécial des Synanthérées.

nuée aussi par les torréfactions brusques et exagérées, si bien que la portion restante est pour ainsi dire en sens inverse de celle du caramel formé.

Dans nos expériences de laboratoire, nous avons constaté que près de la moitié du sucre initial peut être ainsi détruite par le feu.

Produire le maximum de caramel aux dépens du minimum de sucre, tout en conservant intact le principe amer, tel paraît être, en conséquence, l'idéal du brûleur.

Cependant, dans des chicorées torrifiées du commerce, nous avons trouvé des doses fort dissemblables de sucre persistant. Deux marques anciennes du Nord de la France en contenaient 32 et 26 p. 100 ; une de la Gironde 27 p. 100, et enfin, une chicorée de l'Est, 44 p. 100 !

Dosage des essences dans le vermouth,

Par M. X. ROCQUES.

Les règlements récents, ainsi que les projets de loi à l'étude, concernant les boissons alcooliques, prévoient des dispositions spéciales pour celles de ces boissons qui sont aromatisées avec des essences. A ce sujet, la question suivante s'est posée : les vermouths doivent-ils être classés parmi les boissons aromatisées avec des essences ?

On sait que les vermouths du type français sont préparés avec des vins blancs adoucis par addition d'un peu de vin liquoreux et amenés au degré alcoolique de 18° par addition d'alcool. L'aromatisation est obtenue en faisant macérer des plantes dans le vin ainsi préparé.

Nous avons fait des essais sur un vin préparé pour la fabrication du vermouth et sur ce même vin après sa transformation en vermouth, par macération des plantes :

On a distillé 1 litre de vermouth ou de vin ; on a recueilli successivement 0 litre 500, puis 0 litre 250. Sur 100 cc. de chacun de ces distillats, on a déterminé l'indice d'iode en prenant comme type de l'alcool pur à 36° (titre alcoolique du 1^{er} distillat) (1).

Voici les résultats obtenus, exprimés en cc. de solution d'hyposulfite de soude N/10 :

(1) Le distillat n° 2, qui ne renferme pas d'alcool, doit être additionné d'une quantité d'alcool pur suffisante pour amener son titre alcoolique à 30° environ.

Solution type (alcool pur à 36°).	33 cc.0
Vin	{ 1 ^{er} distillat	31 cc.7
	{ 2 ^e —	31 cc.4
Vermouth	{ 1 ^{er} distillat	31 cc.9
	{ 2 ^e —	31 cc.3

La quantité d'iode absorbée par litre de vin ou de vermouth serait donc de :

		Iode absorbée par litre
Vin	{ 1 ^{er} distillat.	0,082
	{ 2 ^e —	0,101
	Total	<u>0,183</u>
Vermouth	{ 1 ^{er} distillat	0,070
	{ 2 ^e —	0,108
	Total	<u>0,178</u>

On voit que le vin absorbe une quantité d'iode sensiblement égale à celle qu'absorbe le vermouth provenant de l'aromatisation du même vin.

On constate que le distillat du vermouth n'est pas sensiblement plus aromatique que celui du vin. Il semble donc résulter de ces diverses constatations que le vermouth ne renferme pas une quantité dosable d'essences.

Nous avons appliqué au vin et au vermouth examiné ci-dessus la méthode pondérale mise au point par M. Muttelet (distillation, addition de chlorure de sodium, extraction par l'éther de pétrole bouillant au-dessous de 40° et évaporation à froid du dissolvant) (1). On a ainsi trouvé, en opérant sur 250cc. de liquide, les quantités suivantes d'essences ou plus exactement de substances volatiles solubles dans l'éther de pétrole et relativement fixes à la température ordinaire.

	Essences par litre
Vin	0,052
Vermouth	0,056

Ces résultats, qui confirment ceux qu'avait déjà obtenus M. Muttelet, montrent que la proportion d'essences renfermée dans le vermouth est si faible qu'on ne peut l'apprécier par le procédé pondéral. Nous avons vu qu'il en était de même pour le procédé volumétrique basé sur la détermination de l'indice d'iode.

(1) Nous publierons dans le prochain n° de ce *Recueil* le travail de M. Muttelet.

En ce qui concerne ce dernier procédé, il ne peut pas être appliqué aux vins aromatisés, qui renferment toujours une certaine dose d'acide sulfureux.

Pour nous en rendre compte, nous avons pris un vin blanc ordinaire, que nous avons additionné d'alcool pour l'amener à 18°; nous avons dosé l'acide sulfureux libre et combiné par la méthode volumétrique; nous avons distillé un litre de ce vin, et nous avons recueilli 500 cc., puis 230 cc.; sur ces distillats, nous avons effectué le dosage volumétrique de l'acide sulfureux libre et combiné, ainsi que le dosage pondéral de l'acide sulfureux total (oxydation par l'iode et précipitation par le chlorure de baryum en présence d'HI).

Enfin, nous avons effectué le dosage des essences par la méthode volumétrique à l'iode.

Les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans le tableau suivant et sont tous exprimés en cc. de liqueur d'iode N/10 :

Titrage volumétrique de l'acide sulfureux effectué sur le vin :

Acide sulfureux libre.	5cc.6
— — combiné.	<u>29cc.2</u>
— — total	34cc.8

Titrage volumétrique de l'acide sulfureux effectué sur les distillats :

Acide sulfureux libre : 1 ^{er} distillat.	8cc.1
2 ^e —	<u>0</u>
Total	8cc.1
Acide sulfureux total : 1 ^{er} distillat.	24cc.6
2 ^e —	<u>1cc.2</u>
Total	25cc.8

Acide sulfureux dosé pondéralement sur le 1^{er} distillat 24 cc. 2

Titrage volumétrique des essences :

1 ^{er} distillat.	11cc.2
2 ^e —	<u>7cc.2</u>
Total	18cc.4

L'examen de ces résultats montre que le titrage effectué pour déterminer les essences ne donne en réalité qu'une partie de l'acide sulfureux.

On peut donc conclure de ces essais : d'une part, que la méthode de dosage volumétrique des essences par l'indice d'iode n'est pas applicable aux vins aromatisés, et, d'autre part, que le vermouth ne renferme pas une proportion dosable d'essences.

Nous étudions diverses sortes de vermouths, ainsi que des infusions de plantes dans du vin, de manière à préciser les résultats que nous avons obtenus.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Préparation du sulfure de calcium phosphorescent. — M. P. BRETEAU (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 décembre 1915). — M. Verneuil a donné la formule suivante pour la préparation du sulfure de calcium phosphorescent : chauffer au rouge vif, dans un four Perrot, un mélange composé de 100 p. de carbonate de calcium, 30 p. de soufre, 2 p. de carbonate de sodium, 0 p. 12 de chlorure de sodium et 0 p. 02 de sous-nitrate de bismuth.

D'après M. Breteau, le chlorure et le carbonate de sodium ne sont pas indispensables, et le chauffage au rouge vif dans le four Perrot est nuisible. Il propose de préparer d'abord le sulfure de calcium en chauffant pendant une heure au rouge sombre, dans un four à moufle et dans un creuset couvert, un mélange des mêmes quantités de carbonate de calcium et de soufre que celles indiquées plus haut ; après refroidissement, on imprègne le sulfure de calcium blanc d'une solution de 0 gr. 30 de nitrate basique de bismuth dans 200 cc. d'alcool absolu additionné de quelques gouttes d' AzO^3H . A une pâte faite avec 10 gr. de sulfure de calcium et q. s. d'alcool absolu, on ajoute 1 cc. de cette solution bismuthique ; on mélange intimement ; on sèche le mélange à l'air ou à l'étuve ; on le chauffe ensuite pendant 2 heures au rouge-cerise naissant dans un creuset couvert, placé dans un four à moufle, et on laisse refroidir.

Le sulfure de calcium ainsi obtenu est pulvérulent et possède une belle phosphorescence violette. On peut remplacer le bismuth par le molybdène ou le tungstène.

On obtient un sulfure de calcium d'une belle phosphorescence en ajoutant au mélange de ce sulfure et de bismuth 1/100 de son poids de sulfure de sodium Na^2S . On utilise, pour cette addition, une solution de monosulfure de sodium dans l'alcool absolu.

Caractérisation de l'acide picrique dans l'urine.

— M. GRELOT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} octo-

bre 1915). — Le procédé préconisé par M. Grelot permet, après avoir éliminé les substances colorées de l'urine, normales ou pathologiques, de transformer en acide picrique l'acide picramique résultant de la réduction de l'acide picrique dans l'économie ; M. Grelot transforme aussi l'acide picrique et l'acide picramique en triamidophénol.

On prend 100 cc. d'urine (ou même davantage), qu'on défèque avec un dixième de son volume d'acétate neutre de plomb ; on élimine ainsi l'urobiline, l'uroérythrine, l'urochrome et les pigments biliaires ; quant à l'acide picrique et à l'acide picramique, ils ne sont pas précipités dans ces conditions, le picrate et le picramate de plomb étant suffisamment solubles. On filtre ; on traite le filtratum par une quantité de SO^4H^2 suffisante pour éliminer l'excès d'acétate de plomb ; on filtre de nouveau ; le liquide passe très légèrement coloré en jaune ; on agite ce liquide, qui est franchement acide, avec un cinquième de son volume d'éther ; l'émulsion n'est pas à craindre, et la séparation se fait immédiatement. La laine trempée dans la solution éthérée se colore en jaune plus ou moins orangé, suivant la proportion plus ou moins grande d'acide picramique. En évaporant la solution, on obtient un résidu jaune-orangé, soluble dans l'eau distillée.

En traitant ce résidu par 1 cc. d' AzO^3H , on oxyderait rapidement et sûrement l'acide picramique, mais on pourrait craindre de former de l'acide picrique aux dépens de corps à noyau phénolique provenant de médicaments absorbés (salol, salicylate de soude, etc.) ou existant normalement dans l'urine, comme l'indoxyle urinaire. On évite cet inconvénient en effectuant l'oxydation au moyen de SO^4H^2 au tiers ; après quelques minutes d'ébullition, l'oxydation est complète ; on neutralise à l'aide de la soude, de façon à ne conserver qu'une légère acidité ; on obtient alors très nettement les réactions de l'acide picrique.

Pour la transformation de l'acide picrique et de l'acide picramique en triamidophénol, on prend une portion du résidu de l'évaporation de la solution éthérée précédemment obtenue ; on ajoute 2 ou 3 cc. d' HCl et gros comme un pois d'étain ; on amorce la réaction, et on l'entretient en chauffant légèrement. En quelques minutes, on obtient, non le triamidophénol, mais une combinaison stannique de triamidophénol incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La liqueur chlorhydrique ci-dessus, étendue de 10 à 20 fois son volume d'eau, prend une teinte bleue, qui vire lentement au lilas, puis disparaît. On hâte l'apparition de la teinte bleue par addition de 1 à 2 gouttes d'un oxydant (eau iodée ou perchlorure de fer au dixième). La réaction est très nette avec 1 milligr. d'acide picrique.

La solution éthérée de la combinaison stannique de triamidophénol se colore également en bleu au contact de l'air.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation du palladium et de l'étain par la diméthylglyoxime — MM. A. GUTHIER et C. FELLNER (*Zeits. f. analyt. chem.*, 1915, p. 205, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 689). — Contrairement à l'étain, le palladium est précipité par la diméthylglyoxime en solution acide.

150 cc. de solution contenant HCl libre exempt de chlore sont chauffés au bain-marie, puis traités par une solution à 1 p. 100 de diméthylglyoxime jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble ; on chauffe pendant une heure ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave avec HCl dilué à 2 p. 100, et l'on calcine d'abord au contact de l'air, puis dans un courant d'hydrogène.

L'étain peut être déterminé dans le filtratum. P. T.

Procédé pour durcir le papier à filtrer. — M. W. R. RANKIN (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 36). — L'auteur, après avoir fait des recherches ayant pour but d'obtenir un papier à filtrer aussi résistant et aussi perméable que le papier de Schleicher et Schull n° 575, s'est arrêté au procédé suivant : on trempe le papier dans AzO^3 concentré ($D = 1.42$) ; on l'égoutte ; on le lave à l'eau courante, de manière à lui enlever la plus grande partie de son acidité ; on le plonge alors dans l'eau ammoniacale à 0.5 p. 100, afin de neutraliser les dernières traces d'acide ; on le lave de nouveau à l'eau courante ; on l'égoutte ; on le presse entre des feuilles de papier buvard, et l'on sèche à l'étuve à 100°. Après dessiccation, on soumet le papier à un deuxième traitement semblable, et l'on obtient ainsi un papier remplissant les conditions cherchées.

Dosage du brome et du chlore dans les composés organiques. — M. P. W. ROBERTSON (*Chem. Soc. Trans.*, 1915, p. 902, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 819). — Les substances organiques contenant du brome et du chlore libèrent complètement l'halogène sous forme volatile lorsqu'elles sont chauffées avec un mélange de SO^4H^2 et d'acide chromique, en donnant du brome et de l'acide bromhydrique dans le cas de produits bromés, du chlore, HCl et du chlorure de chromyle dans le cas de composés chlorés.

On pèse une quantité suffisante de substance permettant d'obtenir une proportion d'halogène équivalente à environ 9 cc. de solution de nitrate d'argent N/10 ; on introduit cette substance dans un ballon d'environ 70 cc. de capacité, muni d'un bouchon à l'émeri, portant un tube d'entrée et de sortie ; on ajoute 4 à 6 gr. d'acide chromique, et le tube de dégagement est relié à un tube

d'absorption de Péligot contenant 10 cc. de soude caustique à 10 p. 100 et 10 cc. d'eau oxygénée, relié lui-même à un deuxième tube d'absorption contenant de la soude caustique ; on ajoute 25 à 30 cc. de SO^*H^2 par le tube d'entrée, et l'on fait passer lentement un courant d'air sec.

Le ballon est chauffé graduellement ; la réaction est terminée au bout de 45 à 60 minutes. Le contenu des tubes d'absorption est alors acidifié par AzO^3H ; on ajoute 10 cc. de solution de nitrate d'argent N/10, et l'excès est titré par le sulfocyanure de potassium.

S'il y a du chlore, le chromate formé est décomposé en chauffant à l'ébullition la solution alcaline peroxydée avant acidification, et le chlorure d'argent est filtré avant titrage.

Afin d'obtenir des résultats exacts, les solutions doivent être titrées par un essai à blanc avec du bromure de potassium. Avec certains hydrocarbures bromés, un peu de la substance se volatilise du vase d'attaque sans altération. Cette cause d'erreur est évitée en plaçant un petit tube contenant de l'amianté platinée entre le ballon de réaction et les tubes d'absorption et calcinant la matière volatilisée dans un courant d'oxygène. Cette méthode n'est pas applicable au dosage de l'iode. P. T.

Falsification de l'essence de bergamote. — M. E. COEN (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 397). — On falsifie l'essence de bergamote en en mélangeant 20 parties avec 70 parties de triacétine et 10 parties d'essence d'orange ou de terpène. Pour déceler cette falsification, on dilue 10 cc. d'essence avec 40 cc. d'alcool à 10 p. 100 ; on concentre à faible volume ; on neutralise ; on saponifie par la potasse alcoolique, et l'on évapore à siccité ; le résidu est épuisé par un mélange d'alcool et d'éther, et l'extrait est traité par le bisulfate de potasse. En présence de la triacétine, il y a mise en liberté d'acide acétique, et, par la chaleur, dégagement de vapeurs d'acroléine. A. D.

Recherche des falsifications du safran. — M. G. VICARI (*Journal suisse de pharmacie* du 28 octobre 1915). — L'auteur a expérimenté le procédé proposé par M. Verda pour la recherche des falsifications du safran, procédé consistant dans l'emploi de l'acide sulfo-phosphomolybdique. Les essais qu'a faits M. Vicari permettent de découvrir les plus petites additions de carthame (ou saflor) au safran. Le réactif sulfo-phosphomolybdique est préférable à l'acide phosphomolybdique, car il se conserve très longtemps, surtout s'il est placé à l'abri de la lumière. Il est bon de rappeler qu'on le prépare en ajoutant 60 cc. de SO^*H^2 concentré à 40 cc. de solution de phosphomolybdate de soude à 10 p. 100. Pour faire l'essai, on prend un peu de poudre de safran très fine, qu'on étale sur le porte-objet d'un micros-

cope avec une baguette de verre, de façon à n'avoir pas de grumeaux ; on place sur cette poudre une goutte de réactif ; on mélange jusqu'à ce que la préparation ait pris une couleur bleu-verdâtre uniforme ; au bout d'une minute, on place un couvercle, et l'on presse la préparation avec du papier à filtrer, afin d'éliminer l'excès de réactif. Avec un grossissement de 50 diamètres, le saflor se révèle par des particules rouges, tandis que les éléments du safran sont colorés en bleu.

Si la poudre de safran n'est pas assez fine, le réactif n'agit qu'à la surface des éléments du safran, et ceux-ci peuvent rester rouges, ce qui induit en erreur l'observateur. Pour conclure, il est donc indispensable de mettre en évidence le pollen du saflor, qui est caractéristique avec ses grains à trois bosses disposés triangulairement ; toutefois, il n'est pas toujours facile de déceler ces bosses lorsque les préparations occupent certaines positions.

Les grains de pollen des phanérogames sont composés de deux membranes, dont l'extérieure, appelée *exine*, qui est résistante et cutinisée, présente des rugosités ; la membrane intérieure, appelée *intine*, est mince, élastique et remplie d'un liquide protoplasmique. L'exine du pollen du saflor est perforée en trois points disposés triangulairement, correspondant aux trois bosses qu'on observe sous le microscope. Sous l'influence du réactif sulfo-phosphomolybdique, l'intine se gonfle et sort de ces trois trous sous forme de boyaux irréguliers, souvent assez longs, souvent arrondis. Pendant que l'exine conserve une coloration brune, l'intine prend une coloration verte. Ce phénomène n'est autre chose que le résultat d'une action endosmotique qui fait pénétrer le réactif à travers l'intine, en augmentant la pression du protoplasma intérieur. Quelquefois, l'exine, sous l'influence de cette pression intérieure, se rompt, et l'intine sort complètement avec les trois boyaux qui s'étaient formés au début de l'action du réactif.

L'exine des grains de pollen du safran est beaucoup plus élastique que celle du pollen du saflor ; elle se gonfle sous l'influence du réactif sans changer de forme et en prenant une coloration bleue.

Ces phénomènes se produisent assez lentement pour que l'opérateur puisse en observer les diverses phases et pour qu'il puisse examiner les différentes parties de la préparation microchimique.

Séparation des acides gras. — MM. G. FACHINI et D. DORTA (*Zeits f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1913, p. 535). — Pour séparer les acides gras, on les transforme ordinairement en sels de plomb, qu'on traite par l'éther, lequel dissout seulement les sels formés par les acides gras liquides. Les auteurs proposent une méthode plus rapide, reposant sur la différence de solubilité des acides gras dans l'acétone aqueuse.

Les sels des acides solides sont à peu près complètement insolubles dans ce liquide, tandis que les sels des acides liquides s'y dissolvent facilement.

On prend 10 gr. d'acides gras, qu'on dissout à l'ébullition dans 90 cc. d'acétone pure ; on ajoute 10 cc. de solution aqueuse normale de potasse ; on laisse refroidir ; il commence à se former des cristaux vers 30 à 35 degrés ; après un repos suffisant à 15 degrés, on essore à la trompe la masse cristalline, et on la lave avec quelques cc. d'acétone pure ; les cristaux sont constitués par les sels de potassium des acides solides ; il ne reste qu'à les décomposer par un acide minéral dilué et à dissoudre les acides gras à l'aide de l'éther de pétrole.

Les auteurs ont constaté que, si l'on ajoute une quantité insuffisante de potasse, l'acide arachidique est seul précipité. Ce procédé permet donc de caractériser facilement cet acide.

Recherche de l'acide oxalique dans le vin. — MM. KREIS et BARAGIOLA (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 427). — 50 cc. de vin sont portés à l'ébullition et additionnés de 2 à 3 cc. de solution de chlorure de calcium à 5 p. 100 ; on alcalinise nettement avec de l'ammoniaque ; on fait bouillir, et l'on acidule avec l'acide acétique à 50 p. 100 ; après refroidissement, le liquide est centrifugé, et le dépôt est examiné au microscope. Si le vin renfermait de l'acide oxalique, on observe des cristaux en tables trois fois plus longues que larges. Ce procédé permet de déceler 0.02 p. 100 d'acide oxalique. A. D.

Recherche de l'iode dans l'urine. — M. LOSSER (*Pharmazentizeski Journal*, 1915, p. 265). — Pour rechercher l'iode dans l'urine, l'auteur prend dans un verre de montre quelques gouttes d'urine, à laquelle il mélange un peu de calomel ; le mélange prend une couleur jaune due à la formation d'iodure mercurieux. Cette réaction est encore sensible dans une urine ne contenant que 0.01 p. 100 d'iode. Le sucre et l'albumine ne gênent pas cette réaction.

BIBLIOGRAPHIE

Comment devient-on alcoolique ? Par le Dr P. CARLES, lauréat de l'Institut, Correspondant national de l'Académie de Médecine de Paris (FERET et fils, rue de Grassi, à Bordeaux, et MM. MULO et C^{ie}, 12, rue Hautefeuille, Paris). — Prix : 0 fr. 25 (grande remise pour propagande).

La 8^e édition qui vient de paraître a reçu quelques additions importantes, telles entr'autres que l'opinion de l'Académie de médecine sur l'hygiène des apéritifs, du vin, des petits verres. On y trouve aussi quelques aphorismes clairs et fort importants pour les buveurs d'alcool.

Le moment semble favorable pour faire lire et méditer cet opuscule par les nombreux convalescents et blessés des hôpitaux militaires. Il intéressera aussi quiconque se préoccupe du péril alcoolique.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butyromètres et mue de préférence à l'électricité, avec les acid-butyromètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfices. Ecrire : Dupas, 446, rue de la Tombe-Issore, Paris.

LABORATOIRE A CÉDER Ingénieur-Chimiste, mobilisé et désirant se retirer après la guerre, céderait dans de bonnes conditions son laboratoire, comportant de nombreux appareils en bon état. — S'adresser à M. Pierre QUANTIN, 26 rue St-Michel, Le Havre.

CHIMISTE cherche situation stable, produits chimiques ou laboratoire médical : longue pratique bactériologique ; possède diplôme de pharmacien. Sérieuses références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, sous les initiales L. H.

USINE A VENDRE à l'amiable dans l'Aube ; 5 hectares 1/2 de terrain ; vastes constructions ; 20 logements ouvriers ; bordée par chemin de fer et route nationale ; sur rivière s'y divisant en trois bras : turbine et chute de 3 mètres : conviendrait pour produits chimiques. Immenses forêts dans le voisinage — S'adresser au bureau des *Annales*, aux initiales L. H.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Identification des textiles.

Préparation des fibres et leur étude anatomique,

Par M. PONTIO.

Les chimistes qui sont chargés de l'identification des textiles savent combien sont grandes les difficultés de cette étude lorsqu'il s'agit, par exemple, de différencier les chanvres (*Cannabis sativa*) des pseudo-chanvres (*Crotalaria juncea*), ou encore de reconnaître un mélange de chanvre et de lin.

Quels sont les moyens actuels d'investigation dont on dispose pour y arriver ? Nous ne craignons pas de dire que, depuis l'apparition du magnifique ouvrage de Vétillard, c'est-à-dire depuis 40 ans, sa méthode d'identification, devenue classique, est encore la seule qui soit couramment employée. Quelques auteurs, notamment Berthold, Hohnel, Lecomte, Beauverie, Solaro, pour ne citer que les derniers en date, ont bien publié de fort beaux travaux sur les textiles végétaux, mais aucun d'eux n'a cherché à modifier ou à remplacer la technique opératoire de Vétillard, qui reste celle qu'on emploie de préférence à toute autre pour l'étude anatomique des fibres végétales, et nous savons que, sans l'aide du microscope, il est impossible d'établir avec certitude les caractères propres à les identifier.

Le but que nous nous proposons, en présentant aujourd'hui ce travail, est d'essayer de démontrer que, du traitement préalable des filasses ou filaments, dépend l'exactitude des résultats ; que, contrairement à l'opinion émise par certains auteurs, notamment Vétillard, l'emploi judicieux des alcalis caustiques et des décolorants, loin d'être nuisible aux fibres, leur est nécessaire, au contraire, pour pouvoir obtenir une cellulose donnant, sous l'objectif du microscope, tous les détails et toutes les finesses de sa structure anatomique ; que cette cellulose conserve néanmoins, après ce traitement, la lignine qui lui est propre et qui aide à la caractériser ; que les formes organisées de la cellule non seulement ne sont pas altérées, mais sont mises en évidence d'une façon toute particulière ; que ce traitement a, en outre, l'avantage de dissocier facilement les fibres et permet de supprimer l'emploi du mortier ; enfin, les caractères de certains textiles et les colorations

MARS 1916,

obtenues avec le réactif iodo-sulfurique sont modifiés sensiblement.

C'est en 1853 que le D^r Schacht, de l'Université de Bonn, publia à Berlin un ouvrage sur la vérification des tissus, et c'est à lui que nous devons l'emploi du réactif iodo-sulfurique ; mais c'est Vétillard qui, le premier, remarqua tout le bénéfice qu'on pouvait tirer de cette découverte en utilisant fort à propos les colorations diverses que l'iode et l'acide sulfurique donnent avec les fibres végétales.

La description que donne le D^r Schacht de l'action du réactif acide sur la cellulose montre clairement qu'il y a destruction progressive de la matière organique, et de ce caractère incertain il est impossible de tirer un parti quelconque.

Par contre, le D^r Schacht ne vit pas, comme le fait justement observer Vétillard, que sous l'action de l'iode et de l'acide sulfurique, la coloration des fibres varie avec la nature du textile. Les unes se colorent en bleu, d'autres en jaune. Mais l'ancien député de la Sarthe sut mettre à profit cette différence de coloration pour établir une première séparation bien nette qui lui permit de classer les textiles en deux catégories : ceux dont les fibres deviennent bleues sous l'action du réactif et ceux qui se colorent en jaune, ces deux colorations représentant toujours les prototypes de la cellulose pure et de la matière ligneuse (1).

Vétillard avait remarqué, en outre, que le réactif à l'iode du D^r Schacht manquait de sensibilité ; qu'il attaquait la cellulose en déformant les fibres et qu'il devenait dès lors impossible d'observer les détails de leur structure anatomique. Ce savant modéra alors l'action destructive de l'acide sulfurique par addition d'eau et de glycérine. Il établit ensuite définitivement les proportions du mélange qui forme le réactif acide employé encore aujourd'hui.

A notre tour, reprenant la question de la préparation des fibres et de l'application du réactif iodo-sulfurique, nous nous sommes demandé s'il n'y aurait pas possibilité d'obtenir un meilleur rendement dans l'étude des caractères des fibres végétales, en purifiant complètement la cellulose, sans pour cela l'attaquer par une action chimique trop énergique.

Pour obtenir ce résultat, nous avons procédé aux expériences suivantes : si, sur une cellulose pure, comme le coton hydrophile par exemple, auquel on a fait subir le traitement préalable indiqué plus loin, on fait agir le réactif de Vétillard, on constate ceci : la

(1) Lignine + substances chromogènes.

fibre est à peine colorée, ce qui indique que la quantité d'iode est insuffisante ; d'autre part, si l'on augmente cette quantité, le réactif acide donne, avec l'iode, une coloration bleue fortement accentuée, qui empêche de voir avec netteté tous les détails de la structure anatomique de la fibre. L'action du réactif iodé, dont la composition est donnée par Vétillard, est donc insuffisante, et sa liqueur acide trop concentrée. Il est nécessaire, par conséquent, de modifier l'un et l'autre, de manière qu'ils donnent, avec la cellulose, une coloration intermédiaire entre le brun produit par l'iode et le bleu donné par l'iodure d'amidon, c'est-à-dire la teinte violacée, que nous appellerons la teinte sensible.

Si, d'autre part, nous faisons subir à tous les textiles devant être identifiés le même traitement capable de les transformer en une cellulose aussi pure que possible, mais incapable d'altérer les formes de la cellule, et si ce traitement est uniforme pour tous les textiles, nous obtiendrons, pour chacun d'eux, un produit blanc d'aspect, mais qui prendra, sous l'action du réactif iodo-sulfurique, une teinte variant du bleu au jaune, en passant par toutes les teintes intermédiaires que donne une cellulose plus ou moins riche en lignine, à parois plus ou moins épaisses, ou encore se présentant sous la forme de fibres en faisceaux. Cette dernière forme des filaments, après le traitement énergique qu'ils ont subi, est rare, mais quelques textiles de nature ligneuse, le jute en particulier, se désagrègent difficilement et conservent en partie leurs fibres agglutinées.

Quoiqu'il en soit, nous admettons que le traitement de purification, uniforme pour tous les textiles, aura pour effet de transformer un produit naturel — prêt à être industrialisé, et quel qu'ait été son mode de préparation mécanique ou chimique — en une cellulose d'une pureté relative, qui variera avec la nature même du textile et qui, au contact du réactif, se rapprochera ou s'éloignera de la teinte sensible, suivant que le degré de lignification qu'elle aura conservé, et qui lui est propre, sera plus ou moins accentué. Autrement dit, plus la cellulose sera pure, plus elle se rapprochera de la teinte violacée ; plus elle sera lignifiée, plus elle se rapprochera de la teinte jaune, qui est la teinte obtenue avec les fibres ligneuses.

Nous nous sommes assuré qu'il en était toujours ainsi. Nous avons préparé de la même façon des lins rouis à l'eau et sur le pré, et nous avons constaté que, quelle que soit sa préparation industrielle, ce textile donnait toujours la même teinte gris-bleu caractéristique du lin. Nous avons pu de même constater la différence de coloration qui existe, dans ces conditions, entre les chan-

vres et les pseudo-chanvres, les fibres de ceux-ci ayant un degré de lignification très variable, il est vrai, dans un même échantillon, mais en général beaucoup plus accentué que le chanvre. Ils donnent des colorations très diverses, allant du brun au jaune pâle, ainsi que des fibres violacées virant rapidement au bleu. Mais ce caractère, dû à la coloration, est insuffisant pour établir un diagnostic certain. Il doit concorder avec la structure anatomique des fibres, qui est mise en évidence d'une façon toute particulière par notre traitement préalable des filasses.

L'examen doit être complété par une photographie de la préparation, qui permettra, après avoir calculé le grossissement exact de l'épreuve au moyen du micromètre objectif et du verre dépoli de la chambre noire, de prendre les diamètres des fibres vues dans leur longueur.

Par ce procédé, nous pensons qu'il est possible de se dispenser de l'examen des fibres vues dans leur section transversale, car chacun connaît les difficultés que présente le travail de la préparation des coupes, et, dans le cas de recherches courantes qui demandent à être effectuées rapidement, cet examen peut être négligé.

Traitement des filasses ou filaments. — Si l'examen porte sur des filasses, prélever un échantillon moyen de 3 gr. environ ; si ce sont des cordages, effiloche les torons et l'âme séparément ; si ce sont des tissus, séparer la chaîne et la trame pour les examiner l'une après l'autre.

Chaque échantillon représente une quantité qui peut varier de 1 à 3 gr. ; celui-ci est introduit dans un verre cylindrique d'une capacité de 350 cc. environ et renfermant 150 cc. d'une solution de soude caustique à 2 p. 100.

Porter à l'ébullition pendant un quart d'heure, en ayant soin de remplacer au fur et à mesure par de l'eau bouillante l'eau qui s'évapore ; jeter ce liquide, qui est généralement très coloré avec les filasses ou les cordages, et le remplacer par une même quantité de solution de soude qu'on porte de nouveau à l'ébullition pendant un quart d'heure ; le verre est amené sous le robinet d'eau ; le liquide est décanté, et la filasse est lavée complètement jusqu'à réaction neutre ; dans le même verre introduire 150 cc. d'une solution d'hypochlorite de soude à 1° B^e étendue de trois fois son volume d'eau, soit 25 cc. d'hypochlorite à 1° B^e et 75 cc. d'eau ; porter à l'ébullition pendant 2 minutes exactement ; jeter le liquide ; laver à grande eau ; traiter pendant 5 minutes l'échantillon par 150 cc. d'une solution de bisulfite de soude à 5° B^e étendue de son volume d'eau, soit 75 cc. de

bisulfite à 5° B^e et 75 cc. d'eau ; laver à grande eau jusqu'à réaction neutre ; le produit ainsi préparé est placé dans un tube à essais avec de l'eau distillée, pour être ultérieurement soumis à l'examen microscopique.

Composition des réactifs. — Solution d'iode : iodure de potassium, 3 gr. ; eau, 100 gr. ; iode bi-sublimé en excès.

Solution acide : acide sulfurique pur à 66° B^e, 24 gr. ; eau, 16 gr. ; glycérine pure à 22° B^e, 16 gr.

Mélanger d'abord l'acide et l'eau ; laisser refroidir complètement sous le robinet ou dans un cristalliseur renfermant de l'eau froide renouvelée constamment ; ajouter ensuite la glycérine, en agitant sous l'eau froide. Ce dernier réactif doit être renouvelé tous les mois au moins.

Examen microscopique. — Prélever dans le tube, au moyen d'une tige métallique courbée à son extrémité, quelques filaments, qu'on sèche complètement au moyen de papier buvard ; placer ceux-ci sur la lamelle porte-objet bien essuyée avec un chiffon propre ; verser sur ces filaments quelques gouttes de la solution d'iode ; étaler au moyen des aiguilles à dissocier, et absorber l'excès d'iode au moyen de papier à filtrer ; sécher complètement ; verser deux ou trois gouttes de la solution acide ; mélanger et étaler de nouveau avec les aiguilles ; couvrir avec la lamelle couvre-objet 22 × 38 bien essuyée ; absorber l'excès d'acide au moyen du papier-buvard (papier à filtrer) et chasser les bulles d'air en frappant la lamelle couvre-objet avec le manche d'une aiguille ; examiner au microscope avec un grossissement de 125 diamètres.

Après avoir noté les différents caractères observés sur plusieurs champs de la préparation, tels que la coloration et la structure anatomique des fibres ou analogues, la forme des fibres ligneuses, des cellules de l'épiderme, du parenchyme, des vaisseaux ligneux, etc., on choisit un endroit de la préparation qui représente le mieux possible l'ensemble des particularités observées, et l'on en prend une épreuve photographique en couleur sur plaque autochrome, sur laquelle on mesure les diamètres des fibres vues dans leur longueur et qui sert en même temps de modèle de comparaison.

Dosage des essences dans les liqueurs,

Par M. C. F. MUTTELET, Docteur ès-sciences, chimiste au Laboratoire central de la répression des fraudes.

Le projet de loi sur le régime de l'alcool, déposé par M. Ribot, Ministre des Finances, sur le bureau de la Chambre des députés, le 26 août 1915, renferme, en son article 8, la disposition suivante :

« La teneur globale maximum en essences de toutes sortes que peuvent renfermer les boissons alcooliques livrables à la consommation est fixée à 0 gr. 50 par litre. »

Le règlement des contestations que peut soulever l'application de ce texte nécessite l'emploi d'une méthode de dosage des essences suffisamment précise pour qu'il ne soit, en aucun cas, porté atteinte au droit légitime des intéressés.

Mais, pour procéder à l'élaboration d'une telle méthode de dosage, la question qui se pose tout d'abord est la suivante : que doit-on entendre par l'expression : *Essences de toutes sortes* ? En d'autres termes que s'agit-il de doser ?

Il peut sembler évident que, par les mots : *Essences de toutes sortes*, le texte du projet de loi désigne la totalité des substances qui communiquent aux produits dont il s'agit leur bouquet et leur arôme, et constituent en quelque sorte la raison d'être de leur dénomination de vente.

Ce point établi, le problème que le chimiste est appelé à résoudre est le suivant : déterminer le poids total d'un mélange de substances en nombre extrêmement variable et de composition diverse.

La diversité même de ces substances exclut la possibilité de recourir à une réaction chimique unique pour procéder au dosage ; d'autre part, le nombre en quelque sorte illimité de ces mêmes substances ne permet pas pratiquement de procéder au dosage particulier de chacune d'elles.

Dans ces conditions, il ne reste, semble-t-il, qu'un seul moyen pour réaliser le dosage qui nous intéresse : faire un extrait global de toutes les substances aromatiques, de toutes les essences, et en déterminer le poids, autrement dit, recourir à un procédé gravimétrique.

Toutefois, cette solution du problème, quoique fort simple en principe, n'en reste pas moins d'une application assez délicate. Il devient alors indispensable de décrire de façon précise le mode opératoire qui devra être suivi exactement, si l'on veut que les

résultats obtenus par différents analystes offrent un degré de précision suffisant pour devenir comparables entre eux.

Théoriquement, le procédé que j'ai employé consiste à épuiser par l'éther de pétrole la solution alcoolique des essences obtenue par distillation, après l'avoir saturée de sel marin. Cette addition de sel a pour but de diminuer la solubilité des essences dans le liquide alcoolique et de donner à celui-ci une densité suffisamment élevée ($D = 1,1$ environ) pour favoriser la séparation de la couche d'éther de pétrole. On attribue généralement à Osse le principe de ce procédé.

Les produits nécessaires à sa mise en pratique sont : l'éther de pétrole rectifié, bouillant vers 40° , et le sel marin recristallisé.

Enfin, puisqu'il s'agit de porter la densité d'une solution alcoolique d'essences à une valeur voisine de $1,1$, il convient d'en déterminer le degré alcoolique. Le procédé que je vais décrire s'applique à des solutions alcooliques d'essences marquant 25° environ ; il comprend trois opérations :

1^o Une distillation de la liqueur, qui permet d'éliminer le sucre notamment et d'obtenir un distillat ou solution alcoolique des essences d'un volume à peu près égal à celui de la liqueur mise en œuvre.

2^o L'extraction des essences contenues dans le distillat alcoolique à l'aide de l'éther de pétrole, extraction qui a pour résultat l'obtention d'une deuxième solution des essences, mais d'un volume extrêmement réduit.

3^o L'évaporation de l'éther de pétrole dans des conditions déterminées et la pesée des essences ainsi isolées (1).

1^o *Distillation*. — Dans un ballon de capacité convenable, on verse 200 cc. de liqueur et 75 cc. d'eau ; on distille le mélange, de façon à recueillir environ 200 cc. de liquide. L'addition d'une aussi grande quantité d'eau est rendue nécessaire par la forte teneur en sucre des liqueurs examinées ; on évite ainsi la caramélisation du résidu de distillation, qui n'acquiert alors qu'une très légère teinte jaune d'or.

2^o *Extraction des essences*. — Dans une ampoule à robinet de 300 cc. environ, on introduit, dans l'ordre suivant, 50 gr. de sel fin recristallisé ; 200 cc. du distillat alcoolique précédemment obtenu (25° environ) ; 10 cc. d'éther de pétrole (bouillant vers 40° environ).

(1) En particulier, je me suis proposé de fixer sur du noir animal les essences réunies dans l'éther de pétrole, puis de me débarrasser de ce solvant, soit par filtration sur filtre taré, soit par évaporation ou distillation dans un vase taré, et enfin de déterminer, par une double pesée, la quantité d'essence ainsi isolée. J'ai déjà obtenu dans cette voie des résultats satisfaisants.

On agite jusqu'à dissolution du sel, qu'on complète, s'il y a lieu, à l'aide de quelques cc. d'eau introduits par la douille de l'ampoule tenue renversée; le sel étant totalement dissous, on prolonge l'agitation pendant 10 minutes environ, puis on laisse reposer.

Dans ce milieu chargé de sel, les essences sont à peu près insolubles, et la petite quantité d'éther de pétrole est alors suffisante pour les rassembler à la surface, étant donné, d'autre part, la forte différence de densité du liquide salé et de la solution pétrolique.

Le liquide salé est alors décanté dans une deuxième ampoule de même capacité que la première; il y est traité comme précédemment par 5 cc. d'éther de pétrole; on épuise enfin une troisième fois ce liquide salé, qu'on a fait passer dans la première ampoule, avec 5 cc. du même solvant.

L'emploi de ce jeu de deux ampoules à robinet a pour but de réduire au minimum les pertes possibles par transvasement.

Les solutions des essences dans l'éther de pétrole sont chaque fois débarrassées du liquide salé par une décantation faite avec soin; elles sont réunies et desséchées sur un peu de sulfate de soude anhydre; enfin, elles sont versées dans une fiole conique tarée, d'un volume tel qu'elles n'y forment qu'une couche de faible épaisseur et de large surface.

3° *Evaporation de l'éther de pétrole.* — On fixe sur la fiole tarée un bouchon de liège muni de deux tubes de verre permettant de faire circuler à la surface du liquide un lent courant d'air sec. Il est bon, au début, afin d'éviter le refroidissement dû à l'évaporation de l'éther de pétrole, et par suite, un ralentissement dans la marche de l'opération, de plonger la fiole dans un bain d'eau dont la température ne doit pas dépasser 30°.

Ce dispositif a été déjà employé par mon collègue M. Bonis dans une série d'essais sur le même sujet.

Dès que la presque totalité du solvant a disparu, on procède à une série de pesées faites toutes les cinq minutes, jusqu'à ce que deux pertes de poids consécutives soient identiques. Dans bien des cas, on arrive finalement à des pertes de poids atteignant à peine 1 à 2 milligrammes.

Il faut, en général, effectuer cinq à six pesées; c'est là peut-être la seule critique sérieuse qu'on puisse adresser à ce mode opératoire; mais il est bon de remarquer, d'autre part, que la possibilité d'examiner les essences ainsi extraites constitue, par contre, un avantage.

..

Les essais qui suivent montrent que les résultats obtenus ne sont que légèrement inférieurs à la réalité et d'une quantité n'atteignant pas 10 p. 100 (1).

Ces essais ont porté sur les deux mélanges suivants, dans lesquels entrent la plupart des essences qu'on peut rencontrer dans une anisette ou dans une chartreuse.

Essence type d'anisette.

Essence de badiane	5 gr.846
— d'anis de France	2 gr.919
— de fenouil	1 gr.296
— de sassafras	1 gr.106
— de coriandre	0 gr.180
	<u>11 gr 347</u>

Essence type de chartreuse :

Essence de menthe	4 gr.025
— d'angélique	2 gr.929
— de mélisse	1 gr.546
— d'hysope	0 gr.909
— de canelle de Chine	0 gr.563
— de muscade	1 gr.097
— de girofle	0 gr.555
	<u>11 gr.624</u>

Afin de rendre les résultats plus complets, j'ai recherché successivement quelles pouvaient être les pertes dans chacune des trois opérations décrites ci-dessus.

I. — *Pertes à l'évaporation* — Ces recherches ont été faites avec ou sans addition de noir animal.

a. — 25 cc. d'une solution d'essence type dans l'éther de pétrole sont évaporés dans un courant d'air sec, comme il a été dit précédemment. Les résultats obtenus sont :

	employée	trouvée
1. — Essence type d'anisette	0 gr.258	0 gr.259
2. — Essence type de chartreuse	0 gr.174	0 gr.170

b. — 25 cc. d'une solution d'essence type dans l'éther de

(1) On pourrait à la rigueur considérer ces résultats comme pratiquement quantitatifs et déterminer l'indice d'iode de chacun des mélanges d'essences ainsi extraits de différentes liqueurs commerciales types. Les laboratoires agréés feraient choix de l'un de ces indices, suivant la nature du produit examiné, et, dans leurs analyses de triage, ils procéderaient d'une façon approximative au dosage des essences suivant la méthode officielle actuelle (après toutefois une mise au point très serrée de cette méthode). Il reste bien entendu, cependant, que, dans le cas de contestation, il conviendrait de revenir à la méthode gravimétrique pour procéder à l'expertise.

pétrole sont versés sur 1 gr. environ de noir animal sec, exactement pesé et disposé dans une petite fiole conique ; le tout est porté sous une cloche, en présence de SO^2H^2 , jusqu'à poids constant, ou plus exactement jusqu'à ce que la différence entre deux pesées, faites à 24 heures d'intervalle, soit constante et de quelques milligr. environ (on peut d'ailleurs remplacer sous la cloche l'acide sulfurique par tout autre absorbant ou bien même entraîner les vapeurs d'éther de pétrole par un lent courant d'air sec).

Les résultats ont été les suivants :

	employée	trouvée
3. — Essence type d'anisette . . .	0 gr.094	0 gr.096
4. — — — — — . . .	0 gr.188	0 gr.188
5. — — — — — . . .	0 gr.149	0 gr.146
6. — Essence de chartreuse . . .	0 gr.081	0 gr.079
7. — — — — — . . .	0 gr.162	0 gr.152
8. — — — — — . . .	0 gr.096	0 gr.092

Les pertes à l'évaporation atteignent donc un maximum de 2 p.100 pour l'anisette et de 6 p.100 pour la chartreuse ; elles sont les mêmes, que l'on procède avec ou sans noir. L'emploi de cet agent a pour avantage une économie de temps ; quand l'évaporation directe, elle présente, comme je l'ai déjà fait remarquer, l'avantage de permettre un examen ultérieur des essences isolées.

II. — *Pertes à l'extraction.* — 50 cc. d'une solution d'essence type dans l'alcool à 96° sont additionnés d'eau distillée en quantité suffisante pour faire 200 cc. ; le liquide obtenu, d'une richesse alcoolique comprise entre 20 et 25°, est épuisé par l'éther de pétrole, et les essences sont isolées suivant les indications précédemment décrites. Voici les résultats obtenus :

	employée	trouvée
9. — Essence type d'anisette . . .	0 gr.085	0 gr.083
10. — Essence type de chartreuse . .	0 gr.098	0 gr.091

Les pertes s'élèvent ainsi à 2,4 p.100 pour l'anisette et à 7,1 p.100 pour la chartreuse ; soit, à l'extraction, 0,4 p.100 pour l'anisette et 1 p.100 pour la chartreuse, en tenant compte des pertes à l'évaporation évaluées précédemment.

III. — *Pertes à la distillation.* — 50 cc. d'une solution d'essence type dans l'alcool à 96° sont versés dans un sirop composé de 50 gr. de sucre et 200 cc. d'eau. Le liquide, rendu homogène, est distillé ; on recueille 200 cc. de distillat, dans lequel on dose les essences comme je l'ai dit plus haut. Les résultats obtenus sont :

	employée	trouvée
11. — Essence type d'anisette . . .	0gr.130	0gr.124
12. — Essence type de chartreuse . . .	0gr.109	0gr.099

Soit une perte totale de 4,5 p. 100 pour l'anisette et de 9 p. 100 pour la chartreuse, c'est-à-dire, à la distillation seulement, une perte de 2 p. 100 pour l'anisette et la chartreuse.

D'une façon approximative, les pertes se répartissent entre les trois opérations comme suit :

	Distillation	Extraction	Evaporation	Ensemble
Anisette .	2.0 p. 100	0.5 p. 100	2.0 p. 100	4.5 p. 100
Chartreuse.	2.0 —	1.0 —	6.0 —	9.0 —

En résumé, les teneurs globales en essences fournies par le procédé gravimétrique dont j'ai décrit le mode opératoire ne peuvent être entachées que d'une erreur en moins n'atteignant pas 10 p. 100. Dans la pratique, cette erreur aurait tout au plus pour conséquence de faire considérer une liqueur contenant au litre 0gr. 55 d'essences pour un produit n'en renfermant que 0gr. 50. En d'autres termes, cette faible différence entre la réalité et les résultats de l'analyse n'aurait d'autre effet que d'établir une légère tolérance, tolérance inévitable, d'ailleurs, dans l'application d'un texte de cette nature.

(Travail exécuté au Laboratoire central du Ministère de l'Agriculture, décembre 1915).

Composition des laits de la région de Meaux,

par M. P. MOLLIEUX, expert-chimiste près les Tribunaux.

Depuis quelques années, nous avons eu, à plusieurs reprises, l'occasion d'analyser des laits d'étables, prélevés par voie judiciaire dans l'arrondissement de Meaux, laits dont l'authenticité n'était pas douteuse.

Ce sont ces analyses que nous reproduisons ci-dessous, avec les remarques qu'elles nous ont suggérées.

Outre l'époque, nous nous sommes attaché à décrire la composition de l'étable, ainsi que le volume et le moment de la traite, et à signaler les cas de vélages qui auraient pu modifier la composition du lait.

La densité a été déterminée à l'aide du lacto-densimètre de Quevenne et Bouchardat et ramenée à 15°. L'extrait sec total a été fait au bain-marie bouillant pendant 7 heures et contrôlé par un extrait à l'étuve à 97-99°. Le beurre a été extrait par le procédé

	1	2	3	4	5	6	7
Situation de l'étable	S. à Gouvernes	G. à Nanteuil- lés-Meaux	D. à Courtry	G. à Nanteuil- lés-Meaux	G. à Nanteuil- lés-Meaux	T. à Chanteloup	H. à Lagny
Composition de l'étable.	4 Flamandes 4 Ardenaises 3 Normandes	17 Ardenaises 3 Flamandes	9 Flamandes 5 Hollandaises 2 Picardes 1 Ardenaise	17 Ardenaises 2 Flamandes	10 Hollandaises 10 Ardenaises	4 Flamandes 2 Ardenaises 1 Hollandaise 1 Normande 1 Suisse	6 Normandes 4 Ardenaises 2 Flamandes
Moment de la traite	soir	soir	matin	matin	matin	soir	soir
Production de la traite :	50 litres		90 litres	60 litres		49 litres	53 litres
Observations.		lait prélevé en mars	lait prélevé en mai	lait prélevé en mai	lait prélevé en mai	lait prélevé en juin	lait prélevé en juin
	11 vaches	20 vaches	17 vaches	19 vaches	20 vaches	9 vaches	12 vaches
Densité	4.031,6 gr.	4.031,5 gr.	4.032,1 gr.	4.031,1 gr.	4.032,0 gr.	4.032,2 gr.	1.030,0 gr.
Extrait sec (par litre)	424,8	422,9	428,4	424,9	427,8	426,2	435,2
Beurre (par litre)	32,8	34,5	37,5	34,9	36,4	38,8	46,0
Extrait dégraissé (par litre)	89,0	88,4	90,6	87,0	91,4	87,4	89,2
Lactose (par litre)	48,9	46,7	48,9	44,9	47,3	46,1	48,1
Caséine (par litre)	30,7	32,8	31,4	36,3	35,0	28,9	29,9
Cendres (par litre)	7,3	7,9	7,9	6,9	7,1	6,9	6,0

	8	9	40	14	42	43	44
Situation de l'étable	R. à Couches	P. à Chelles	H. à Chelles	H. à Chelles	G. à Chelles	T. à Chanteloup	B. à Montcyrain
Composition de l'étable.	2 Flamandes 1 Ardennaise	5 Normandes 4 Bretonne 1 Hollandaise	8 Hollandaises	5 Flamandes	7 Hollandaises 4 Flamandes 1 Ardennaise	4 Flamandes 2 Ardennaises 1 Normande 1 Suisse 1 Hollandaise	2 Ardennaises 1 Hollandaise
Moment de la traite	3 vaches soir 12 litres	7 vaches matin 40 litres	matin 50 litres	matin 32 litres	matin 400 litres	9 vaches soir »	3 vaches soir 45 litres
Production de la traite	lait prélevé en juin	lait prélevé en juillet	lait prélevé en juillet	lait prélevé en juillet	lait prélevé en juillet	lait prélevé en juillet	lait prélevé en novembre
Observations.							
Densité	1.031,3	1.032,7	1.032,9	1.031,4	1.033,0	1.030,0	1.031,0
Extrait sec (par litre)	gr. 426,3	gr. 440,3	gr. 423,2	gr. 427,6	gr. 425,3	gr. 425,0	gr. 425,4
Beurre (par litre)	37,0	45,3	32,7	38,3	31,7	37,0	37,4
Extrait dégraissé (par litre)	89,3	95,0	90,5	89,3	93,6	88,0	88,0
Lactose (par litre)	48,1	50,9	49,2	49,7	49,8	45,1	46,7
Caséine (par litre)	30,1	34,2	30,6	29,0	31,4	31,8	30,0
Cendres (par litre).	6,2	7,9	8,0	8,1	8,1	6,5	8,0

Adam et pesé. L'extrait dégraissé, obtenu par différence, a été très fréquemment contrôlé par évaporation et pesée du liquide soutiré et des liquides de lavage du procédé Adam.

Le lactose a été dosé par la liqueur cupro-potassique sur le lait préalablement étendu et déféqué par l'acétate de plomb.

La caséine a été déterminée par la méthode officielle et bien souvent contrôlée par le dosage de l'azote total, qui, bien que donnant un chiffre plus élevé, en raison des matières albuminoïdes non précipitables par l'acide acétique à froid, ne doit pas accuser de différence d'un ordre trop considérable.

Le taux des matières minérales a été obtenu par l'incinération de l'extrait sec total, déduction faite du bi-chromate de potasse ajouté au lait pour sa conservation.

Ajoutons que toutes ces analyses ont été effectuées dans un délai ne dépassant pas quinze jours après le prélèvement, c'est-à-dire avant que les laits aient subi un commencement d'altération sensible.

Les analyses ci-dessus permettent d'établir plusieurs moyennes :

1° Une moyenne générale portant sur les 14 étables ;

2° Une moyenne des traites du matin ;

3° Une moyenne des traites du soir ;

	Moyenne générale	Moyenne des traites du matin	Moyenne des traites du soir
Densité	1.034,67	1.032,47	1.031,08
	gr.	gr.	gr.
Extrait sec	126,92	127,74	126,41
Beurre	37,16	36,68	37,64
Extrait dégraissé	89,76	91,06	88,47
Lactose	47,67	48,24	47,10
Caséine	31,56	32,51	30,60
Cendres	7,34	7,71	6,97

Il était intéressant aussi d'établir des moyennes pour :

1° Les laits de printemps et d'été produits en mai, juin et juillet, comprenant les étables nos 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 13.

2° Les laits d'hiver, produits en janvier et novembre, comprenant les étables nos 1 et 14.

3° Les laits provenant des troupeaux où les vêlages étaient récents, comprenant les étables nos 2, 4 et 5.

Bien que ces analyses soient peu nombreuses, il est à remarquer qu'elles ont porté sur un lot de vaches assez important, se répartissant de la façon suivante :

	Moyenne de printemps et d'été	Moyenne d'hiver	Moyenne après vélage
Densité.	1.031,74	1.031,30	1.031,53
	gr.	gr.	gr.
Extrait sec.	128,57	123,60	124,20
Beurre	38,25	35,10	35,26
Extrait dégraissé	90,32	88,50	88,93
Lactose.	48,43	47,80	45,30
Caséine.	30,70	30,35	34,70
Cendres.	7,28	7,65	7,30

Vaches de race ardennaise.	61	} 134
— flamande	39	
— hollandaise	34	
— normande	16	} 21
— picarde.	2	
— suisse	2	
— bretonne	1	
Soit.	155	vaches

que nous pouvons diviser en deux groupes, dont le premier est de 134 vaches, comprenant les races à grand rendement et réputées pour donner un lait généralement peu riche en principes utiles ; le deuxième groupe se compose de 21 vaches, comprenant les races à rendement moyen, mais donnant un produit de qualité supérieure ; soit 86,5 p. 100 d'extrait dégraissé pour le premier groupe et 13,5 p. 100 pour le deuxième, ce qui permet de dire qu'en général ces analyses ont porté sur des laits réputés pauvres.

Si maintenant l'on considère ces analyses quant à leurs deux principaux éléments : beurre et extrait dégraissé, on voit que le beurre n'est jamais descendu au dessous de 31 gr. 70 par litre (n° 12) et s'est élevé jusqu'à 46 gr. par litre (n° 7) ; quant à l'extrait dégraissé, son minimum a été de 87 gr. par litre (n° 4) et son maximum de 95 gr. par litre (n° 12) ; entre ces extrêmes, les chiffres se groupent de la façon suivante :

Pour le beurre égal ou supérieur à :

31 gr. par litre	1 fois,	soit	7 fois p. 100
32	—	2	— 14 —
34	—	2	— 14 —
36	—	1	— 7 —
37	—	4	— 28 —
38	—	2	— 14 —
45	—	1	— 7 —
46	—	1	— 7 —

Pour l'extrait dégraissé égal ou supérieur à :

87 gr. par litre	2 fois,	soit	14 fois	p. 100
88	—	3	—	21
89	—	4	—	28
90	—	2	—	14
91	—	1	—	7
93	—	1	—	7
95	—	1	—	7

De plus, l'analyse n° 10 porte sur le lait provenant d'une étable composée uniquement d'animaux de race hollandaise, chez lesquels le beurre a été supérieur à 32 gr. par litre et l'extrait dégraissé à 90 gr. par litre ; pour l'analyse n° 11, portant sur du lait fourni par des vaches flamandes, les chiffres ont été respectivement supérieurs à 38 gr. et à 89 gr. par litre.

En résumé, les analyses que nous avons effectuées sur des laits de la région Meldoise nous ont permis de faire les constatations suivantes :

1° Bien que ces laits soient produits, en majorité, par des vaches à grand rendement, réputées pour donner des laits faibles, leur composition est, en général, très voisine des chiffres moyens adoptés par le Laboratoire central de la répression des fraudes et par le Laboratoire municipal de Paris.

2° L'heure de la traite n'exerce qu'une faible influence sur la teneur en beurre.

3° Les laits de printemps et d'été sont en général les plus riches.

4° Les laits d'hiver ne s'écartent pas exagérément de la moyenne générale et des moyennes des Laboratoires cités ci-dessus.

Ces trois dernières constatations sont d'ailleurs normales.

Les laits provenant de vaches ayant récemment vêlé n'ont pas présenté de composition anormale, quant à leurs principaux éléments.

Aussi l'excuse de la vache hollandaise ou du vêlage, fréquemment invoquée dans les inculpations de falsification, nous semble-t-elle illusoire pour les laits de cette région, où la quantité de la production n'est pas obtenue au détriment de la qualité.

Nous nous proposons de continuer cette étude, dont les conclusions seront d'autant plus probantes que les faits présentés seront plus nombreux.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Conservation par le froid des solutions d'aluminate de soude. — M. G. LE ROY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 janvier 1916). — M. Le Roy a proposé d'employer, pour réaliser l'imperméabilisation des tissus utilisés pour les vêtements militaires (1), une solution concentrée d'aluminate de soude, qu'on additionne d'un savon de soude, lequel détermine la formation d'un composé sapo-alumineux, qui, dissous dans l'eau, donne une solution dans laquelle le tissu est immergé. Cette solution concentrée, qu'on est obligé de préparer en assez grande quantité, se décompose très rapidement et laisse déposer une forte proportion de l'alumine qu'elle renferme, la soude restant en solution ; à la température de 20°, une solution contenant 21,90 p. 100 en volume d'alumine n'en renferme plus que 1,40 p. 100 au bout d'un mois.

M. Le Roy a constaté qu'en maintenant la solution en question à une température de — 1 ou — 2°, aucune décomposition ne se produit ; un mois après sa préparation, la solution ci-dessus, réfrigérée, contenait encore 21,88 p. 100 d'alumine.

Falsification du tannin employé en œnologie. — M. REPITON (*Annales des falsifications* d'avril 1915). — Le tannin employé pour la clarification des vins est le tannin de noix de galle du chêne ou acide gallotannique.

On prépare industriellement le tannin de noix de galle à l'eau, à l'alcool ou à l'éther.

Le tannin à l'eau, qui résulte du traitement de la poudre fine de noix de galle par l'eau, contient de 50 à 60 p. 100 d'acide tannique.

Le tannin à l'alcool résulte du traitement des noix de galle par l'alcool à 80° ; il titre de 80 à 83 p. 100 d'acide tannique. Ce tannin est soluble dans l'alcool à 90° et à 95° ; lorsqu'on l'additionne de tannin à l'eau, une addition d'alcool à 95° détermine un trouble et un dépôt abondant.

Pour préparer le tannin à l'éther, on emploie, de préférence, les lessives les plus pures du tannin à l'eau ; on les évapore ; on lave le résidu à l'éther, et l'on décante la lessive épaisse qui surnage l'éther ; on élimine la plus grande partie de l'eau qui contient cette lessive par un traitement au sulfate de magnésie cristallisé ; on évapore à l'étuve ou dans des appareils mécaniques chauffés à la vapeur. Ce tannin renferme de 83 à 88 p. 100 d'acide tannique ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther aqueux.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 41.

Ce tannin communiquant au vin un goût d'éther désagréable, c'est le tannin à l'alcool pur qui est préféré en œnologie.

Qu'entend-on par le mot *pur* ? Le tannin à l'alcool pur doit être soluble dans l'alcool à 95° et contenir moins de 12 à 14 p. 100 d'humidité; il doit titrer de 82 à 86 d'acide tannique.

Pour contrôler sa pureté, l'essai à l'alcool à 95° indiqué plus haut suffit, et c'est ce procédé qui a permis à M. Repiton de déceler une fraude qu'il a eu l'occasion de constater sur un tannin qui lui avait été confié aux fins d'analyse par un négociant en vins.

Le précipité qui se formait au contact de l'alcool à 95° disparaissait par addition d'eau distillée; il n'y avait donc pas à songer à la présence d'amidon ou de dextrine.

Ce précipité, après lavage à l'alcool fort, était cristallin et brillant; au microscope, on apercevait des grains irréguliers, brisés, comme provenant de la mouture de cristaux désagrégés; la saveur de ce précipité était sucrée. C'était du saccharose, que M. Repiton a identifié en ajoutant, à une solution aqueuse du précipité, du nitrate de cobalt et de la soude caustique; il a obtenu une coloration bleue persistante.

Avec SO_4H^2 et le glycolate de soude, le précipité en question a donné une coloration violette.

La solution aqueuse déviait à droite le plan de polarisation: $\alpha_D = + 66^\circ 5$; elle ne réduisait pas la liqueur cupro-potassique; après ébullition au contact de HCl, la liqueur cupro-potassique était réduite.

M. Repiton a alors dosé la proportion de saccharose ajoutée au tannin, et il a constaté que cette proportion était de 30 p. 100.

Cette fraude peut passer inaperçue, attendu que le tannin se caramélise et noircit comme le sucre lorsqu'on l'incinère et que, d'autre part, le précipité produit par l'alcool fort se dissout dans l'eau.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation du potassium d'avec le sodium. — M. V. HILL (*Pharmaceutical Journal*, 1913, II, p. 303). — Après avoir amené le sel à l'état de chlorure, l'auteur en prend 1 gr., qu'il dissout dans 15 cc. d'eau; il ajoute un excès de perchlorate d'aniline (0 gr. 50), dissous dans 30 cc. environ d'alcool absolu; il recueille le précipité de perchlorate de potassium qui se forme; il le lave avec l'alcool absolu; il le sèche et le pèse.

D'autre part, il sature de gaz chlorhydrique le liquide filtré; il recueille le précipité de chlorure de sodium; il le lave avec une solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool à 97°; il le sèche et le pèse.

Réaction colorée sensible pour la recherche de l'aluminium. — M. F. W. ATACK (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 641). — On ajoute 1 cc. de solution d'alizarine S commerciale au millième à 5 cc. de la solution à examiner ; on alcalinise par l'ammoniaque, qui développe une coloration rouge dès qu'on a dépassé la saturation ; on fait bouillir ; on laisse refroidir, et l'on acidifie par un excès d'acide acétique. Toute coloration rouge persistante, tout précipité rouge indique la présence de l'aluminium. Le composé formé ne doit pas être une laque, mais une combinaison d'alizarine et d'aluminium contenant un léger excès d'aluminium. Les combinaisons de calcium, de baryum, de zinc, de strontium avec l'alizarine S se dissolvent toutes à froid dans l'acide acétique dilué. Le précipité que donne l'alumine paraît plus volumineux en présence d'un sel de zinc, probablement par suite de la formation d'un sel double ou d'une laque.

Les sels de nickel du commerce donnent, avec le réactif, le même précipité volumineux, insoluble dans l'acide acétique ; mais il est dû à la présence de traces d'aluminium ; car avec le nickel pur, ce précipité se dissout entièrement. La limite de sensibilité de la réaction est de 1 pour 10.000.000. L'auteur a appliqué cette réaction à une méthode de dosage colorimétrique.

A. D.

L'iodure de zinc-amidon, réactif des nitrites dans l'eau. — MM. LETTS et FLORENCE REA (*The Analyst*, 1914, p. 356). — L'iodure de zinc-amidon est un réactif qu'on prépare en faisant bouillir pendant plusieurs heures 5 gr. d'amidon et 20 gr. de chlorure de zinc dans 100 cc. d'eau, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore ; on ajoute 2 gr. d'iodure de zinc, et l'on complète le litre.

Pour rechercher l'azote nitreux, on prend 50 cc. de l'eau à examiner ; on ajoute 4 cc. de réactif, puis 2 cc. de SO_4H^2 dilué (1 p. 5). Avec une dose d'azote nitreux de 0 milligr. 00025, on obtient, au bout de 28 minutes, une coloration bleue appréciable ; avec 1/2 milligr., la coloration se produit plus rapidement (18 minutes) ; avec 1 milligr. (7 minutes).

Le réactif iodure de zinc-amidon est vingt fois plus sensible que le réactif à la phénylène-diamine.

Dosage rapide du fer dans les ferro-cérium commerciaux. — M. L. BELLUCCI (*Ann. chim. appl.*, 1915, p. 366, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 232). — On dissout de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de l'échantillon dans une petite quantité d'HCl concentré froid ; la solution est diluée avec une petite quantité d'eau, puis, sans filtrer, chauffée et traitée par l'hydrogène sulfuré.

Le précipité (sulfures des métaux tels que cuivre, plomb, antimoine) est filtré. Le filtrat, après expulsion de l'hydrogène sulfuré, est traité par 5 à 10 cc. d'eau oxygénée à 3 p. 100 et évaporé à siccité; le résidu est dissous dans HCl très dilué, et le fer est dosé iodométriquement.

P. T.

Tartrate de calcium. — M. F. D. CHATTAWAY (*Pharmaceutical Journal*, 1913, II, p. 793). — L'addition d'un tartrate neutre à une solution de chlorure de calcium donne naissance à un précipité floconneux qui devient cristallin. Dans les solutions diluées, la cristallisation se produit rapidement en cristaux compacts, puis en fines aiguilles.

Ces derniers contiennent 6 molécules d'eau : $C^4H^4O^6 Ca, 6 H^2O$. On peut les recueillir et les sécher en les lavant avec de l'alcool et de l'éther, mais ils se décomposent bientôt en donnant un tétrahydrate $C^4H^4O^6 Ca, 4 H^2O$, qui est la forme orthorhombique stable.

A. D.

Essai du collargol et du protargol (*Supplément de la 4^e édition de la Pharmacopée Hollandaise*). — *Collargol*. — En solution aqueuse à 2 p. 100, le collargol donne, avec HCl, un précipité floconneux, soluble dans l'ammoniaque; une solution de collargol, alcalinisée et additionnée d'eau oxygénée, donne un dégagement d'oxygène.

Il doit contenir de 75 à 80 p. 100 d'argent; pour l'essayer, on en dissout 0 gr. 125 dans 25 cc. d'eau; on laisse déposer; on prend 20 cc. de solution limpide, qu'on additionne de 30 cc. d' AzO^3H ; on chauffe; après refroidissement, on ajoute 2 cc. de SO^2H^2 , et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage des vapeurs; après refroidissement, on ajoute 100 cc. d'eau, 1 cc. de solution saturée de sulfate ferrique, et l'on dose l'argent à l'aide d'une solution N/10 de sulfocyanure d'ammonium. 1 cc. de cette solution correspondant à 10 milligr. 8 d'argent, on doit en employer de 6 cc. 9 à 7 cc. 4, si le collargol contient bien de 75 à 80 p. 100 d'argent.

Protargol. — En solution à 2 p. 100, le protargol donne, avec HCl, un précipité blanc, qui se redissout par la chaleur.

Le protargol ne renferme que 8 à 9 p. 100 d'argent. Pour l'essayer, on en calcine 1 gr.; on dissout le résidu dans AzO^3H ; on ajoute 100 cc. d'eau, et l'on continue l'opération comme pour le collargol. On doit employer de 7 cc. 4 à 8 cc. 4 de solution N/10 de sulfocyanure d'ammonium.

Le cyanure de potassium réactif des tannins. — M. H. G. BENNETT (*Pharmaceutical Journal*, 1913, I, p. 589). — Le cyanure de potassium donne une coloration rouge fugace au contact du pyrogallol, des tannins pyrogalliques, de l'acide gallique et de l'acide gallo-tannique. Le cachou ne donne pas de coloration, mais son tannin isolé la donne.

D'autre part, si l'on ajoute une solution au dixième de cyanure de potassium dans une solution limpide de tannins pyrogalliques, il se produit un précipité ; la solution des tannins catéchiqes conserve sa limpidité.

Recherche toxicologique de la morphine. — MM. A. GRUTTERENK et W. VAN RIJN (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 699). — Les auteurs signalent un cas dans lequel ils ont pratiqué la recherche et l'identification de la morphine, dans un cadavre, deux ans et demi après la mort. Le poison avait été donné dans du café. On l'a retiré de l'estomac et du foie par les traitements usuels, et on l'a identifié par les réactifs de Marquis, de Froehde, par le chlorure ferrique et par l'acide iodique. On a même obtenu la morphine cristallisée. Cette observation contredit l'opinion générale en vertu de laquelle on considère la morphine comme s'altérant rapidement par le processus de la putréfaction.

Ch. P.

BIBLIOGRAPHIE

Vins et spiritueux, par le Dr Ch. BLAREZ, 2^e édition. 4 vol. de 579 pages. (MALOINE, éditeur, 27, rue de l'École-de-Médecine, Paris). Prix, cartonné : 40 fr. — Nos lecteurs connaissent la 1^{re} édition de l'excellent ouvrage de notre confrère Blarez ; aussi, ceux qui s'occupent des questions d'analyse de vins et d'eaux-de-vie liront-ils avec grand intérêt la 2^e édition, qui a été considérablement augmentée.

M. Blarez étudie successivement :

- 1^o La composition et la classification des vins ;
- 2^o Les moyens de les obtenir et de les conserver à l'état sain, jusqu'au moment de leur consommation ;
- 3^o Les maladies des vins et leurs conséquences au point de vue de leur composition chimique ;
- 4^o Les méthodes d'analyse ;
- 5^o L'étude chimique et analytique des moûts ;
- 6^o Les méthodes de recherche des principales falsifications ;
- 7^o La recherche des antiseptiques, des édulcorants et des colorants étrangers ;
- 8^o La représentation des résultats d'analyse et l'interprétation de ces résultats.

M. Blarez a modifié un certain nombre de procédés de dosage, et il s'est efforcé de simplifier ces procédés pour les rendre d'une application pratique.

Nos collègues trouveront notamment, dans l'analyse des matières sucrées des vins, des renseignements fort intéressants.

Dans la deuxième partie, qui traite des spiritueux, nos lecteurs trouveront des documents sur les cognacs et les rhums.

L'ouvrage de M. Blarez sera fructueusement consulté par les chimistes qui s'occupent des analyses de vins et de spiritueux.

Annuaire du Bureau des longitudes pour 1916 (GAUTHIER-VILLARS, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — Cet annuaire renferme les tableaux détaillés relatifs aux données physiques et chimiques.

Il contient deux notices : la pression barométrique moyenne et le régime des vents en France, par M. Bigourdan, et une notice sur le commandant Guyon, par M. E. Picard.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

L'antimoine et la guerre (*Revue générale des sciences pures et appliquées*, 1915, p. 423). — La guerre a eu une sérieuse répercussion sur la production et l'approvisionnement de plusieurs métaux, tels que le cuivre, le zinc, le plomb, l'étain, le nickel et le mercure ; le même fait se produit pour l'antimoine, qui est employé pour durcir le plomb et qui joue par conséquent un grand rôle dans la fabrication des munitions.

L'antimoine se trouve dans la nature à l'état de sulfure ou d'oxyde, desquels on l'extrait par grillage et réduction. Il existe aussi en proportions variables dans les minerais d'or et d'argent. Lorsque ceux-ci sont fondus, l'antimoine se mélange avec le plomb de la charge pour former du plomb antimonié, qui est employé tel quel, sans qu'on isole l'antimoine.

Outre la fabrication des munitions, l'antimoine rentre dans la composition des caractères d'imprimerie et de certains métaux anti-friction ; on s'en sert dans la peinture, la céramique, l'émaillage et la pharmacie.

C'est la Chine qui produit le plus d'antimoine ; elle a exporté, en 1913, 4.250 tonnes de minerai et 12 820 tonnes de régule d'antimoine brut. Les mines du Japon, jadis importantes, sont épuisées. Le Mexique, qui exportait une assez grande quantité d'antimoine brut en Angleterre, ne peut plus guère en exporter à cause de la guerre civile qui règne dans le pays depuis plusieurs années. L'Australie a exporté 2.000 tonnes de minerai en 1913. La France en a produit 11.000 tonnes en 1912.

On voit qu'une partie de l'antimoine produit se trouve à la disposition des nations alliées ; comme ce métal a été déclaré contrebande de guerre, il est très difficile à nos ennemis de s'en procurer.

En juillet 1914, l'antimoine coûtait 700 fr. la tonne ; en décembre, il valait 1.500 fr., et le prix actuel est de 3.000 à 3.250 fr.

Présence du platine en Espagne. — Il résulte d'une communication faite à l'Académie des sciences, le 3 janvier 1916, par MM. Domingo de Orueta et S. Piña de Rubies, qu'on vient de découvrir un gisement platinifère en Espagne. D'après ces auteurs, il existe en Andalousie, entre Malaga et Gibraltar, un massif constitué par une série de roches semblables à celles qui se trouvent dans l'Oural. L'étude microscopique de ces roches a permis de constater une analogie frappante entre ces roches et celles qui constituent les gisements

platinifères de l'Oural, surtout en ce qui concerne la dunite, et l'analyse chimique a montré que les roches espagnoles et celles de l'Oural avaient la même composition moléculaire. La teneur en chromite est aussi la même pour les deux roches. Etant donnée l'identité absolue entre ces dunites, qui forment la gangue du platine, les auteurs ont recherché ce métal; ils ont pratiqué plusieurs sondages; les résultats obtenus ont varié depuis des traces de platine jusqu'à des teneurs de 28 gr. par mètre cube; la moyenne d'une cinquantaine de sondages a donné environ 3 gr. au mètre cube de sable platinifère.

Comme il s'agit d'une masse énorme d'alluvions, l'affaire a été prise en mains par l'Etat espagnol, qui doit faire les travaux nécessaires pour la reconnaissance de ces alluvions platinifères en vue d'une exploitation éventuelle.

Prix du radium. — Le bureau des mines des Etats-Unis a annoncé que le prix du radium, à la suite des travaux entrepris l'année dernière par son bureau de recherches, a été réduit de 120.000 dollars à 36.000 dollars le gramme.

ERRATUM

Dans l'article de M. Hutin sur les sulfures d'antimoine, paru dans le numéro de janvier 1916, page 4, 3^e paragraphe, 5^e ligne, lire : « *calcination* » au lieu de : « *vulcanisation* ».

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butyromètres et mue de préférence à l'élec-

tricité, avec les acid-butylomètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colormètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebigs en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfices. Ecrire : Dupas, 146, rue de la Tombe-Issoire Paris.

LABORATOIRE A CÉDER Ingénieur-Chimiste, mobilisé et désirant se retirer après la guerre, céderait dans de bonnes conditions son laboratoire, comportant de nombreux appareils en bon état. — S'adresser à M. Pierre QUANTIN, 26, rue St-Michel, Le Havre.

CHIMISTE cherche situation stable, produits chimiques ou laboratoire médical ; longue pratique bactériologique ; possède diplôme de pharmacien. Sérieuses références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, sous les initiales L. H.

USINE A VENDRE à l'amiable dans l'Aube ; 5 hectares 1/2 de terrain ; vastes constructions ; 20 logements ouvriers ; bordée par chemin de fer et route nationale ; sur rivière s'y divisant en trois bras ; turbine et chute de 3 mètres ; conviendrait pour produits chimiques. Immenses forêts dans le voisinage — S'adresser au bureau des *Annales*, aux initiales L. H.

ON DEMANDE pour les Etats-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste capable d'installer et de diriger une usine électrolytique pour le traitement des chlorures (soudes et potasses). — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir. Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste ou un chef de fabrication capable de diriger une potasserie — production et raffinage de salins. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir. Paris, aux initiales M. B.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Micro-réactions du sulfure de carbone,

Par M. G. DENIGÈS.

La forme cristalline très nette des combinaisons salines dithio-trimercuriques décrites dans un autre recueil (1), leur extrême insolubilité, enfin la quantité relativement très faible de leur substance génératrice commune, le sulfure de carbone, suffisante pour en obtenir une quantité très appréciable (2), permettent d'en appliquer la production si facile à la caractérisation, par voie microchimique, de ce sulfure.

Lors donc qu'on en voudra effectuer l'identification, on mettra une petite quantité de ce produit en dissolution ou en suspension dans une dizaine de cc. d'eau, qu'on additionnera soit d'un égal volume de sulfate mercurique (HgO , 5 gr. ; SO^4H^2 , 20 cc. ; eau 100 cc.), soit de 0 gr. 30 à 0 gr. 40 de sublimé corrosif, soit de 2 cc. 5 de la solution commerciale de nitrate mercurique à 80 p. 100, soit encore de 2 gr. du même sel solide et, dans ce dernier cas, de 5 à 6 gouttes d' AzO^3H pur.

Le tout étant introduit dans un petit flacon cylindrique de 30 à 45 gr., en verre épais et muni d'une armature obturatrice (tubes à stérilisation), on porte le récipient et son contenu au bain d'eau bouillante pendant 1/4 d'heure pour le sulfate ou le nitrate, 1 heure pour le bichlorure.

Après refroidissement, on examine le dépôt au microscope. Le nitrate fournit ainsi de belles lamelles hexagonales ; le bichlorure des cristaux groupés, dont l'ensemble rappelle une arête de poisson ou une feuille de fougère, et le sulfate de petits prismes ou des lamelles losangiques.

On décèle ainsi facilement quelques milligr. de sulfure de carbone.

(1) *Bull. Soc. chimique* des 5-20 août 1915, t. XVII, p. 353.

(2) 1 partie pondérale de sulfure de carbone peut fournir, en effet, 10 parties de sulfate dithio-trimercurique et plus de 10 parties de nitrate et de chlorure.

Examen rapide du lait en campagne,

Par M. G. PÉGUATIER, pharmacien des hôpitaux,
pharmacien aide-major de 1^{re} classe, à l'Hôpital temporaire n° 6, à Toulon.

Une analyse de lait doit indiquer exactement sa composition chimique, le pourcentage de tous ses éléments utiles et, par voie de conséquence, sa valeur alimentaire.

Il sera très souvent assez malaisé, dans un certain nombre de formations sanitaires dépourvues de matériel spécial, de se prononcer d'une façon catégorique sur la qualité d'un lait.

Notre but est de mettre à la portée de tous (pharmaciens ou médecins) un procédé pratique, permettant, avec un matériel de fortune, d'apprécier d'une manière suffisamment précise et rapide la valeur d'un lait.

L'examen que nous conseillons repose sur l'évaluation *approximative* de la densité, des matières grasses et du lactose.

1^o Densité.

La densité du lait pur ne doit pas être inférieure à 1,030.

On prend la densité soit au *densimètre*, soit à la *balance*. Le densimètre généralement employé est le lactodensimètre de Quévenne. En son absence, on peut recourir à un densimètre pour urine, lequel se borne à indiquer un chiffre de densité sans en déduire, comme dans le lactodensimètre, des conclusions qui sont, d'ailleurs, parfois erronées. A défaut de tout densimètre, on peut avoir recours à la balance.

Pour cela, on prend une petite capsule, qu'on place sur le plateau d'une balance ou d'un trébuchet sensible au moins au centigr.; on en fait la tare, et l'on y verse 10 cc. de lait mesurés avec une pipette exactement graduée; on rétablit l'équilibre avec des poids marqués, et ces derniers représentent la densité du lait examiné. Par exemple, 10 cc. de lait auront donné un poids de 10 gr. plus 29 centigr.; la densité sera de 1,029.

Ces deux procédés (densimètre ou balance), que nous donnons ici comme simplification de méthodes scientifiques précises, permettent d'établir facilement, sinon des densités absolues, du moins, ce qui est suffisant, des rapports de densité. Au reste, les indications fournies par la densité n'ont souvent qu'une valeur relative, et, si un lait de densité inférieure à 1,030 peut être regardé comme mauvais ou suspect, il convient, par contre, de se montrer très réservé lorsque la densité accuse un chiffre désirable.

On sait, en effet, que le mouillage frauduleux du lait peut être facilement corrigé et masqué par l'écémage et qu'une double

fraude permet ainsi à un négociant malhonnête de conserver au lait sa densité normale.

Donc, dans le cas où la densité paraît normale, il y a toujours lieu de confirmer cette indication par les deux examens suivants :

2° *Evaluation approximative des matières grasses.*

Nous nous baserons, dans ce cas, sur la méthode Marchand. Nous supposons (fait assez fréquent d'ailleurs) que la formation sanitaire est dépourvue de lactobutyromètre Marchand. Nous conseillons alors au praticien de se munir d'un tube de verre fermé à un bout et gradué en cc. et dixièmes de cc.

L'uréomètre d'Esbach, qui n'est pas autre chose qu'un simple tube gradué et dont l'emploi est assez fréquent aujourd'hui dans les laboratoires privés ou de l'armée, convient très bien pour cet usage.

On verse dans ce tube 7 cc. de lait, 7 cc. d'éther et 7 cc. d'alcool à 90° ; on ajoute deux gouttes de lessive de soude ; on agite en bouchant le tube avec le pouce et en retournant plusieurs fois le tube sur lui-même ; on bouche le tube avec un bouchon de liège, et on le plonge dans une éprouvette renfermant de l'eau tiède.

La matière grasse (beurre) se sépare en formant, à la surface du liquide, une couche huileuse. Le nombre de cc. mesurant la hauteur de la couche de beurre fait connaître la richesse du lait essayé en matière grasse.

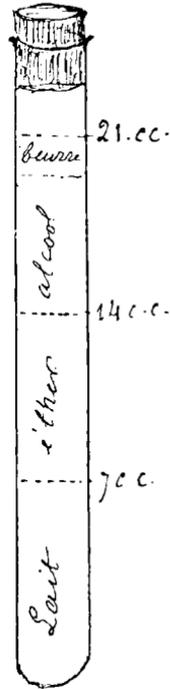
En opérant par comparaison avec un lait moyen de la région, on vérifie le nombre de cc. de matière grasse que doit donner un lait de valeur moyenne pour la région dans laquelle on se trouve.

Il résulte de quelques expériences auxquelles nous nous sommes livré sur des laits de valeur moyenne que la couche de beurre occupait une hauteur comprise entre 7 et 8 divisions (ou dixièmes de cc.), tandis que des laits vendus comme laits écrémés n'accusaient, dans les mêmes conditions d'expérience, que 4 à 5 cc. de beurre.

3° *Evaluation approximative du lactose.*

Cet examen se fait en opérant sur 10 cc. de liqueur de Fehling, qui correspondent à 0 gr. 05 de glucose et à 0 gr. 063 de lactose.

La séparation des matières albuminoïdes (caséine et albumine)



est effectuée au moyen de notre réactif acéto-nitro-phénique, préparé d'après la formule suivante :

Acide phénique cristallisé incolore.	10 gr.
Acide acétique cristallisable.	5 —
Acide citrique.	5 —
Alcool à 95°	20 —

On prend dans un verre à expérience 5 cc. de lait et 2 cc. de réactif; on agite avec une baguette de verre, et l'on complète avec l'eau distillée le volume de 50 cc.; on filtre au papier; le lactosérum s'écoule dilué au dixième; on verse dans un tube à essai 4 cc. de liqueur de Fehling et 10 gouttes de lessive de soude; on chauffe la liqueur, qui doit rester parfaitement bleue et limpide; on ajoute 5 cc. du lactosérum obtenu, et l'on chauffe à ébullition pendant quelques minutes sur une lampe à alcool; on laisse reposer le tube. L'oxyde rouge de cuivre se dépose rapidement, et la décoloration du liquide surnageant doit être complète. Dans ces conditions, la décoloration indique, en chiffres ronds, une quantité minima de 50 gr. de lactose par litre de lait. Nous proposons de rejeter comme étant de qualité inférieure ou mauvaise tout lait qui fournit un lactosérum conservant, dans les mêmes conditions d'expérience, une coloration bleue très nette.

Présence de sels ammoniacaux dans une eau artésienne,

Par M. P. CARLES.

Il y a, dans la banlieue de Bordeaux, à la Souys, un puits foré, dont l'eau présente une composition qui mérite d'être signalée et qui est la suivante :

Degré hydrotimétrique brut	35°
Degré permanent	5°
Résidu fixe à 100°.	0 gr. 500 par litre
Perte au rouge.	0 — 120 —
Carbonate de chaux	0 — 370 —
Chlorures en NaCl.	0 — 120 —
Oxygène pris au permanganate en milligr.	2 — 75 (1) —
Azotates et azotites.	traces
Sulfates (en sulfate de chaux)	0 gr. 010 par litre
Sels ammoniacaux (en chlor- hydrate)	0 — 047 —

(1) Avec traces de protosel de fer.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ce dernier résultat est à retenir au point de vue hydrologique, parce qu'il n'y a ni azotates ni azotites, et ensuite parce que l'eau vient d'une couche de gravier placée à 20 mètres de profondeur et à une distance de 150 mètres environ de la rivière. Cette eau remonte à 2 m. 25 environ de la surface du sol et fournit près de 200 mètres cubes environ par 24 heures depuis 8 ans, malgré la proximité d'un autre puits fournissant un débit deux fois et demi plus abondant.

Quelle est l'origine de cette ammoniacque que décèle sans précaution le Nessler d'un côté, ou le tournesol en présence de la potasse de l'autre, lorsqu'on chauffe l'eau au bain-marie? nous n'avons pu l'établir. Rien, en effet, n'indique qu'il existe, dans le voisinage, des infiltrations de matières animales en décomposition autres que celles qui viennent du coteau à la rivière en traversant le village (1) de banlieue et les alluvions que les Bordelais désignent sous le nom de palus.

Ces eaux sont destinées à satisfaire aux besoins d'usines importantes, mais leur composition montre qu'il est prudent d'être circonspect à l'égard de celles de la région qu'on destine à l'alimentation.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Solubilité de la houille dans divers liquides. —

M. L. VIGNON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 mai 1914). — M. Léo Vignon a étudié l'action de quelques dissolvants sur différentes houilles (houille de Montrambert, houille grasse à gaz, houille demi-grasse, houille maigre).

50 cc. des dissolvants suivants : alcool, éther, benzène, toluène, nitrobenzène, ont été mis en contact avec 10 gr de houille pendant 24 heures à la température ordinaire et pendant 3 heures à la température de l'ébullition du dissolvant; on a filtré et évaporé à séchité le filtratum. Voici le résultat des essais de M. Léo Vignon :

	Quantité dissoute à la température ordinaire	Quantité dissoute à l'ébullition
Alcool à 96°	0.076 p. 100	0.0167 p. 100
Ether.	0.059 —	—
Benzène	0.080 —	0.191 —
Toluène	0.078 —	0.190 —
Nitrobenzène	1.410 —	3.190 —

(1) Dans ce village assurément les fosses d'aisance ne sont pas étanches

L'aniline et la quinoléine dissolvent une plus grande proportion de houille :

	Quantité dissoute à la température ordinaire	Quantité dissoute à l'ébullition
Aniline	2.250 p. 100	47.050 p. 100
Quinoléine		47.3 —

Voici les conclusions du travail de M. Léo Vignon :

1° L'aniline permet de différencier chimiquement les houilles grasses, demi-grasses et maigres. Les premières renferment beaucoup plus de substances solubles dans ce liquide que les deux autres. Les houilles maigres en renferment plus.

2° Les substances solubles dans l'aniline sont précipitables par les acides.

3° En comparant entre elles la partie insoluble des houilles grasses et les substances précipitées de leur solution dans l'aniline, on constate que la partie soluble est plus riche en hydrogène et plus pauvre en cendres, et qu'elle donne un coke aggloméré et boursoufflé, tandis que la partie insoluble est poussiéreuse.

4° Les houilles grasses abandonnent à la quinoléine une quantité considérable de matière soluble, qui, après dessiccation, donne un coke aggloméré et boursoufflé, la partie insoluble fournissant un coke poussiéreux.

Caractérisation de l'acide cyanhydrique par la réaction du sulfocyanate ferrique. — MM. LAVIALLE et VARENNE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} août 1915). — Parmi les réactions permettant de caractériser, en toxicologie, l'acide cyanhydrique, les chimistes ont recouru à celle qui consiste à le transformer en sulfocyanate ferrique; malheureusement les auteurs n'indiquent pas avec précision les conditions à réaliser pour obtenir cette réaction.

On connaît le principe de la réaction en question : la solution contenant l'acide cyanhydrique ou les cyanures alcalins est additionnée de sulphydrate d'ammonium en quantité telle que le résidu de l'évaporation à un très petit volume soit encore jaune; on reprend par l'eau acidulée à l'aide d'HCl; on filtre, et l'on ajoute 1 ou 2 gouttes de perchlorure de fer; il se produit une couleur rouge, due au sulfocyanate ferrique. Quelques auteurs ajoutent que le sulfocyanate ferrique formé doit se dissoudre dans l'éther.

Or, si la quantité d'HCl ajouté est très forte, ou bien si l'acide cyanhydrique se trouve en faible proportion, ou encore si le perchlorure de fer est en solution trop concentrée, l'acide sulfocyanique peut passer inaperçu. En ce qui concerne plus particulièrement l'influence de la concentration de la solution de per-

chlorure de fer, MM. Laviolle et Varenne font remarquer que, si l'on ajoute un excès de ce réactif, le sulfocyanate ferrique formé ne passe pas dans l'éther ; cela résulte de ce que ce sulfocyanate est plus soluble dans le perchlorure de fer que dans l'éther et qu'il ne s'établit pas, dans ces conditions, un coefficient de partage analogue à celui qui se produit lorsque le sulfocyanate ferrique est sollicité par l'éther en présence d'une solution aqueuse sans excès de perchlorure de fer.

MM. Laviolle et Varenne ont donc cherché les conditions les plus favorables pour réaliser la réaction du sulfocyanate ferrique avec son maximum de sensibilité, et voici comment ils recommandent d'opérer : la solution contenant l'acide cyanhydrique ou les cyanures alcalins est additionnée, à froid, de sulfhydrate d'ammoniaque, chauffée et maintenue à une douce ébullition pendant 5 minutes dans une capsule de porcelaine ; on évapore ensuite au bain-marie jusqu'à réduction à un volume de 1 cc. environ ; la quantité de sulfhydrate d'ammoniaque employée doit être suffisante pour que la liqueur finale conserve une légère coloration jaune ; on reprend le résidu par 9 cc. d'eau environ ; on ajoute 10 gouttes d'HCl concentré ; on agite, et l'on ajoute 20 cc. d'éther ; on introduit le mélange dans une ampoule à décantation ; on agite ; après repos suffisant, on décante l'éther dans une capsule de porcelaine, et l'on renouvelle deux fois ce traitement avec 10 cc. d'éther chaque fois ; on réunit les liqueurs éthérées ; on évapore l'éther aussi rapidement que possible à la température ordinaire, et l'on traite le faible résidu aqueux par le perchlorure de fer lorsque l'odeur de l'éther a disparu. Le perchlorure de fer doit être employé sous forme de solution officinale au dixième ; de plus, l'addition de ce réactif doit être faite à l'aide d'un très petit agitateur plongé dans la solution ferrique et suivie, chaque fois, du mélange intime avec le contenu de la capsule ; on renouvelle au besoin l'addition de gouttelettes de perchlorure de fer dilué.

MM. Laviolle et Varenne recommandent l'évaporation des liqueurs éthérées à la température ordinaire et l'addition immédiate du perchlorure de fer, afin d'éviter la perte de l'acide sulfocyanique formé, car ce corps est extrêmement volatil.

Lorsque la coloration rouge s'est développée, on ajoute 1 ou 2 cc. d'éther ; on agite avec une baguette de verre, et l'on verse dans un tube à essai ; on agite de nouveau ; l'éther se sépare coloré en rouge-violacé plus ou moins intense.

Les acides formique, acétique, etc., ne donnent aucune coloration sensible avec le perchlorure de fer, surtout en présence de l'acide chlorhydrique que contient le résidu aqueux provenant de l'évaporation de l'éther.

Seul, l'acide méconique libre peut, comme l'acide sulfocyanique libre, donner une coloration rouge due au méconate

ferrique formé; mais ce méconate ferrique ne se dissout pas dans l'éther.

On peut encore distinguer le méconate ferrique du sulfocyanate ferrique à l'aide d'une solution de chlorure d'or au dixième, qui décolore complètement le sulfocyanate de fer, tandis qu'il est sans action sur le méconate ferrique.

Effectuée de cette façon, la réaction du sulfocyanate ferrique est plus sensible que celle du bleu de Prusse. Elle permet de caractériser une quantité d'acide sulfocyanique correspondant à 13 centièmes de milligr. de cyanure de potassium.

Disparition d'une partie de la caféine dans les extraits de café desséchés. — M. ROUILLARD (*Annales des falsifications* d'août-décembre 1914). — L'auteur a examiné, au Laboratoire central du ministère de l'agriculture, un extrait de café solide, qui se présentait sous la forme d'une poudre brune, d'une odeur analogue à celle du marc de café et de la mélasse, de saveur âcre, complètement soluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'alcool et présentant la composition suivante :

Eau	3,65 p. 100.
Matière grasse	0,06 —
— réductrice	2,60 —

En épuisant cette poudre par le chloroforme et en évaporant la liqueur chloroformique, M. Rouillard a obtenu un extrait ayant l'odeur aromatique du café et donnant, par sublimation, des cristaux de caféine fusibles à 234°. La proportion de caféine était de 2 gr. 45 pour 100 gr. d'extrait analysé.

L'examen microscopique permet de constater la présence de nombreux débris cellulaires d'albumen et de téguments argentins du café.

Le café avec lequel l'extrait examiné avait été préparé avait-il été décaféiné, ou bien la caféine disparaît-elle en partie au cours de la préparation ? M. Rouillard a cherché à élucider ce point. A cet effet, il a pris un café de bonne qualité, contenant 1,05 p. 100 de caféine, obtenue par épuisement du café et sublimation ; il a épuisé ce café par l'eau bouillante ; il a divisé en deux parties la colature obtenue ; il en a desséché une dans le vide et l'autre par la chaleur : l'extrait obtenu par la chaleur a donné, par sublimation, 3,1 p. 100 de caféine ; celui obtenu par le vide n'en a donné que 2,5 p. 100.

La caféine sublimée provenant de l'extrait sec à chaud était un peu jaune et moins pure que celle provenant de l'extrait par le vide.

Or en épuisant par l'eau bouillante 100 gr. d'un café contenant 1.05 p. 100 de caféine sublimée, on obtient 19 gr. 70 d'un extrait sec qui devrait théoriquement contenir la totalité de la caféine, c'est-à-dire titrer 5,32 p. 100 de caféine sublimée. En réalité, cet

extrait ne titre que 3,4 p.100. Il semble donc que, au cours de la fabrication des extraits solides de café, il se produit une perte importante de la caféine, soit par entraînement soit par décomposition.

Recherche des poisons minéraux et alcaloïdiques dans les eaux. — M. P. BRETEAU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} août 1915). — La méthode que préconise M. Breteau ne nécessite pas plus d'un litre d'eau et peut être exécutée en moins de trois heures.

Si l'eau n'est pas limpide, on l'acidifie par AzO^3H avant de filtrer. Si le dépôt est abondant, il y a avantage à traiter séparément la solution nitrique de ce dépôt.

Alcaloïdes. — On introduit, dans un entonnoir à séparation de 600 cc., un demi-litre de l'eau à examiner ; on l'alcalinise par une solution de carbonate de soude, et l'on agite avec 20 cc. de chloroforme ; après un repos de 10 minutes, on sépare la solution chloroformique, qu'on filtre sur un petit filtre plissé, après dessiccation par le sulfate de soude anhydre ; on la répartit sur deux verres de montre, et l'on évapore au bain-marie bouillant ; on verse sur chaque verre de montre 2 cc. de SO^4H^2 au dixième, qu'on étale avec une baguette de verre ; on verse quelques gouttes de réactif de Bouchardat sur l'un des verres de montre et quelques gouttes de réactif Sonnenschein (1) sur l'autre. La formation d'un précipité est l'indice de la présence d'un alcaloïde.

On recommence la même opération sur un litre d'eau, et l'on divise la solution chloroformique sur 5 verres de montre ; après évaporation du chloroforme, on caractérise les alcaloïdes sur le résidu. On verse cinq gouttes d' AzO^3H sur l'un des verres de montre ; une coloration *rouge* indique la *brucine* ; une coloration *violette* la *colchicine*.

Sur un deuxième verre de montre, on dépose 1 cc. d' AzO^3H pur ; on évapore à siccité au bain-marie bouillant ; on renouvelle deux fois cette oxydation ; on ajoute au résidu un excès de solution alcoolique récente de potasse caustique ; une coloration *violette* indique l'*atropine*.

Sur un troisième verre de montre, on dépose quelques gouttes de réactif de Froehde ; une coloration *violette* indique la *morphine*.

Sur le quatrième verre de montre, on dépose quelques gouttes de réactif de Mandelin ou d'acide sulfurique bichromaté ; une coloration *violette* indique la *strychnine*.

Si l'on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 pur sur le dernier verre

(1) Pour préparer ce réactif, on fait passer un courant de chlore dans une solution de potasse tenant en suspension de l'oxyde céreux jusqu'à formation d'oxyde cérique jaune-brun.

de montre, une coloration *jaune* persistante indique la *colchicine*; une coloration *jaune passant au rouge-carmin* indique la *vératrine*.

Cuivre. — Pour la recherche du cuivre, on prend la solution alcaline séparée du chloroforme; on l'acidifie par l'acide acétique, et l'on ajoute 10 à 15 gouttes de perchlorure de fer liquide, puis, lentement, goutte à goutte et en agitant, de l'ammoniaque diluée au dixième jusqu'à réaction alcaline; il se produit un précipité d'hydrate de peroxyde de fer, qui entraîne l'arsenic et l'antimoine; on fait bouillir pendant quelques minutes, et l'on filtre bouillant; si le filtratum est bleu, présence du *cuivre*; les minimas quantités de ce métal sont entraînées par l'hydrate de peroxyde de fer et échappent à la caractérisation; cela n'a guère d'importance, la présence du cuivre n'étant dangereuse que si ce métal existe en quantité appréciable.

Antimoine. — Le précipité ci-dessus obtenu est lavé à l'eau bouillante, puis dissous à l'aide de SO^2H^2 au cinquième; on verse la solution lentement dans un appareil à hydrogène maintenu dans l'eau froide et fonctionnant avec 5 gr. de zinc pur et platiné et 10 cc. de SO^2H^2 au cinquième; on fait passer le gaz dans 20 cc. d'une solution de nitrate d'argent au cinquantième, additionnée de 2 gouttes d' AzO^3H . Si, au bout d'une demi-heure, il ne s'est pas formé de précipité, absence d'*arsenic* et d'*antimoine*.

Si l'y a un précipité noir, on laisse l'appareil fonctionner pendant deux heures; on filtre pour séparer le précipité, qu'on lave à l'eau et qu'on traite sur le filtre par une solution d'acide tartrique au cinquième; on chauffe; on ajoute 2 gouttes d' HCl , et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; un précipité jaune-orangé indique l'*antimoine*.

Arsenic. — Le liquide séparé du précipité noir argentique est traité par HCl ajouté goutte à goutte, qui élimine l'excès d'argent; on filtre; on ajoute un excès de réactif Bougault et 2 gouttes de solution d'iode N/10. Un précipité noir ou une coloration brune indique l'*arsenic*.

Baryum. — On prend un demi-litre d'eau, qu'on additionne de 2 cc. de SO^2H^2 ; si, au bout de 5 minutes, il ne s'est pas formé de précipité, absence de *baryum*. S'il y a précipité, on le lave à l'eau bouillante; on épuise avec une solution de tartrate d'ammoniaque pour éliminer le sulfate de plomb; avec un fil de platine, on porte avec précaution dans une flamme incolore et chaude une parcelle du précipité lavé; une coloration verte et persistante de la flamme indique le *baryum*.

On fait bouillir le précipité privé de plomb avec une solution concentrée de carbonate de soude; on recueille le précipité de carbonate; on le lave, et on l'épuise par l'acide acétique dilué; la formation, dans la solution acétique, d'un précipité jaune par addition de bichromate de potasse indique encore le *baryum*.

La solution de tartrate d'ammoniaque, additionnée de sulfure de sodium, donne un précipité noir s'il y a du plomb ; le sulfure de plomb formé est caractérisé par le procédé indiqué plus loin.

Cyanures. — Le liquide séparé, s'il y a lieu, du précipité formé par SO_4H^2 est introduit dans un matras avec 50 cc. de fil de cuivre enroulé en spirale, oxydé dans une flamme et décapé ensuite à l'aide de l'acide nitrique ; on distille, et l'on recueille 50 cc. de distillatum, auquel on ajoute 5 cc. d'une solution de sulfate de fer au vingtième, 2 cc. d'une solution de perchlorure de fer au centième et 5 cc. d'une solution de soude au dixième ; au bout de quelques minutes, on acidifie franchement avec HCl ; un précipité bleu indique la présence de *cyanures*. Si le précipité est très terne ou verdâtre, on le recueille par filtration ; on le lave avec une solution d'acide oxalique au dixième ; la coloration bleue du précipité apparaît alors avec netteté. Outre l'acide cyanhydrique des cyanures alcalins, celui du cyanure de mercure a passé dans le distillatum.

Mercure. — Si la spirale de cuivre est blanchie, on peut conclure à la présence de *mercure* ; on peut s'assurer de cette présence en lavant la spirale à l'eau, à l'alcool et à l'éther ; on l'introduit sèche dans un tube à essais sec ; on entoure les deux tiers supérieurs du tube de papier-filtre mouillé d'eau, et l'on chauffe la partie inférieure du tube ; la spirale reprend sa couleur rouge, et le mercure se condense dans la partie moyenne du tube ; on laisse refroidir ; on enlève le papier-filtre et la spirale de cuivre ; on introduit dans le tube une très faible parcelle d'iode, qu'on vaporise à l'aide d'une très douce chaleur ; l'apparition de l'enduit rouge de biiodure de mercure est caractéristique.

Le liquide acide dont on a retiré la spirale est traité à chaud par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide thioacétique. Le peu de cuivre dissous, provenant de la spirale, donne un précipité de sulfure noir entraînant les sulfures de plomb et de mercure, s'il y en a ; on filtre ; le précipité noir, séparé du filtre, est lavé trois fois à l'eau bouillante, puis traité à chaud par AzO^3H au quart ; on examine la solution azotique comme il est dit plus loin pour le plomb. Un résidu de sulfure noir, insoluble dans AzO^3H , indique le *mercure*.

On s'en assure en dissolvant ce résidu dans l'eau régale faible ; on ajoute un excès d'une solution saturée d'acétate de soude, puis, goutte à goutte, une solution au dixième d'iodure de potassium ; un précipité rouge de biiodure indique le *mercure*.

Plomb. — La solution nitrique, séparée, s'il y a lieu, du sulfure noir de mercure, est additionnée d'ammoniaque et de 2 gouttes d'eau oxygénée ou d'une solution de persulfate alcalin ; on filtre au bout de quelques minutes ; on lave deux fois le filtre à l'eau ; on ajoute sur le filtre quelques cc. d'acide nitrique

au quart chaud ; on filtre ; on ajoute un excès de solution saturée d'acétate de soude et quelques gouttes de solution de bichromate de potasse ; un précipité jaune indique le *plomb*.

Zinc. — Le liquide séparé des sulfures noirs est additionné d'un excès d'une solution saturée d'acétate de soude et soumis de nouveau à chaud à l'action de l'hydrogène sulfuré ; la formation d'un sulfure blanc indique le *zinc*.

Si la couleur du précipité est douteuse, on le sépare par filtration ; on le lave ; on le dissout à l'aide de quelques gouttes d'HCl dilué ; on ajoute à la solution obtenue un peu de SO^2H^2 ; on porte pendant 10 minutes au bain-marie bouillant ; on ajoute un excès de soude, puis quelques gouttes de solution de cyanure de potassium au dixième et autant de sulfure de sodium ; il se forme un précipité blanc de sulfure de zinc. Ce sulfure, grillé et imbibé d'une solution de nitrate de cobalt, donne, par calcination, une laque verte caractéristique, dite *vert de Rinmann*.

Présence d'un pigment jaune anormal dans l'urine. — M. Ed. J. MUELLER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juillet 1915). — L'urine que l'auteur a examinée provenait d'un malade de l'hôpital militaire de Versailles, atteint d'une pneumonie suivie d'une pleurésie purulente. L'urine présentait les caractères suivants : réaction faiblement acide, traces de sucre, 0 gr. 35 d'albumine et quantité notable d'urobiline ; sa couleur était jaune-rougeâtre, mais elle ne tachait pas le papier et ne donnait pas de mousse colorée en jaune au contact de la soude caustique et surtout de l'ammoniaque ; elle se colorait en jaune d'or, et alors elle tachait en jaune le papier à filtrer, et la mousse était colorée.

Après défécation à l'aide du sous-acétate de plomb et filtration, le précipité a pris une teinte jaune-chamois, tandis que le filtratum était franchement jaune et tachait le filtre en jaune. M. Justin Mueller conclut que le pigment jaune n'avait pas été précipité par l'agent déféquant. En acidifiant l'urine filtrée, la coloration jaune disparaissait.

La plupart des urines se colorent légèrement en jaune lorsqu'on les alcalinise, mais cette coloration est insignifiante et ne se communique pas au filtre. De plus, lorsque ces urines sont déféquées, elles se décolorent plus ou moins, quelquefois même complètement. Le cas observé par M. Justin Mueller constitue donc une anomalie.

Cet expérimentateur a tenté d'extraire le pigment qui colorait le filtratum de l'urine qu'il avait analysée ; ce pigment n'était soluble ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, ni dans l'acétone, ni dans le nitrobenzène. Le chromogène n'a pas pu être davantage extrait du filtratum.

L'urine en question, déféquée ou alcalinisée, paraissait avoir

quelque analogie avec les urines ictériques ; toutefois elle ne présentait pas les caractères de ces dernières et ne donnait pas la réaction des pigments biliaires indiquée par M. Grimbé.

Au spectroscope, l'urine déféquée donnait des bandes d'absorption particulières, qui disparaissaient lorsqu'on acidifiait l'urine.

L'urine non déféquée, alcalinisée ou non, ne donnait pas de bandes. Pour déféquer, M. Justin Mueller a employé un excès de sous-acétate de plomb, et, après avoir filtré, il a précipité l'excès de plomb par une solution saturée de sulfate de soude ; il a filtré de nouveau. Comme point de comparaison des bandes d'absorption, il a employé une solution chloroformique d'urobiline ; avec cette solution, la bande d'absorption était placée entre 120 et 140 ; avec l'urine déféquée, la bande était située entre 135 et 160.

Un essai ultérieur de l'urine ayant été effectué par M. Justin Mueller, celui-ci constata qu'elle ne contenait plus de pigment jaune ; par contre, elle contenait toujours de l'urobiline et un peu d'albumine. Le sucre avait disparu.

M. Justin Mueller estime que le pigment observé par lui était un pigment d'un caractère spécial, non encore défini, provenant vraisemblablement d'une altération du foie.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du zinc dans les tôles et fils galvanisés. — M. J. A. AUPPERLE (*Chem. Eng.*, 1915, p. 127, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 515). — Dans l'expression des résultats de cette analyse industrielle, on propose que les poids du galvanisage (tôles et fils) soient exprimés par pied carré. La longueur de fil prélevée sera telle que la surface recouverte soit égale à 5 pouces carrés 079. Pour les tôles, on prendra 2 1/4 sur 2 1/4 pouces.

Dans la solution du zinc, on ajoute une petite quantité de chlorure d'antimoine, de manière à former, sur le fer ou l'acier, une couche mince protectrice, empêchant leur dissolution.

Tôles. — 5 échantillons (2 1/4 × 2 1/4) sont pesés ensemble et immergés séparément, pendant 1 minute, dans 100 cc. d'HCl (D = 1,20) additionnés de 5 cc. d'une solution de chlorure d'antimoine obtenue par dissolution de 20 gr. d'antimoine dans 1000 cc. d'HCl (D = 1,20) ; les morceaux sont ensuite lavés et frottés sous un courant d'eau, puis séchés avec un morceau de drap et enfin laissés pendant quelques secondes dans un endroit chaud.

La perte de poids, divisée par 5, donne le poids du galvani-

sage enlevé. Chaque gr. correspond à 1 once de zinc par pied carré.

Fils. — Un petit morceau de l'échantillon est nettoyé avec de l'acide, comme ci-dessus, puis on mesure le diamètre du fil noir, afin de mesurer la longueur du fil nécessaire à l'essai. Le fil employé pour la détermination est nettoyé au tétrachlorure de carbone, puis traité dans une grande éprouvette de verre par HCl (D = 1,20) contenant 2 à 3 cc. de solution de chlorure d'antimoine. On laisse en contact pendant 1 minute, et l'on termine comme précédemment. P. T.

Dosage des matières minérales dans les caoutchoucs vulcanisés. — M. H. W. JONES (*Rubber Industry*, 1914, p. 199, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 672). — 2 gr. de l'échantillon sont chauffés avec 40 à 50 cc. de nitrobenzine dans un ballon à fond plat de 200-300 cc. muni d'un réfrigérant à reflux ; lorsque la dissolution du caoutchouc est complète, on laisse refroidir ; on dilue avec de l'acétone ; on agite avec une baguette de verre et on laisse reposer.

Les matières minérales se déposent rapidement et sont séparées par décantation, passées sur un filtre en papier et lavées à l'acétone. Dans quelques cas, il est bon de laver ensuite avec de l'alcool et du chloroforme, puis d'humecter le filtre avec de l'eau, de manière à obtenir un résidu humide permettant un examen ultérieur.

Il ne se dégage que peu ou pas d'acide carbonique des carbonates de chaux ou de magnésie par ébullition pendant une heure avec la nitrobenzine. P. T.

Identification des diverses soies artificielles. — M. L. J. MATOS (*American Journal of pharmacy*, 1914, p. 471). — On rencontre, dans le commerce, cinq sortes de soie artificielle : celle fabriquée avec la cellulose, celle à base de cellulose nitrée, une autre faite avec la viscose, celle préparée avec l'acétate de cellulose et enfin la soie fabriquée avec la gélatine. L'auteur indique les moyens de distinguer ces soies artificielles l'une de l'autre.

Lorsqu'on chauffe doucement, dans un tube à essai, un peu de la soie à essayer et que l'on plonge dans le tube un papier rouge de tournesol humide au moment où se dégagent des vapeurs, si le papier bleuit, c'est que la soie est une soie à base de gélatine. Les quatre autres soies donnent des vapeurs acides ne réagissant pas sur le papier rouge de tournesol.

La soie de gélatine se reconnaît encore à ce qu'elle se dissout dans une solution chaude de potasse à 40 p. 100 ; les autres soies gonflent sans se dissoudre.

La soie de gélatine se dissout également dans une solution ammoniacale d'oxyde de nickel, et il se produit en même temps une coloration brune. Les soies cellulosiques gonflent et ne se dissolvent pas.

Lorsqu'on place un peu de soie sur une plaque de porcelaine et qu'on l'humecte, d'abord avec SO^4H^2 glycérimé, puis avec une solution d'iodure de potassium iodé, si la soie se colore en jaune, c'est qu'elle est à base d'acétate de cellulose. La même coloration jaune est observée si l'on traite la soie par le chlorure de zinc iodé.

Les soies à base de cellulose, de cellulose nitrée ou de viscose donnent, avec SO^4H^2 glycérimé et l'iodure de potassium iodé, une coloration bleue, et, avec le chlorure de zinc iodé, une coloration violet-rougeâtre.

La soie de cellulose se dissout lentement dans SO^4H^2 concentrée; les soies de cellulose nitrée et de viscose se dissolvent, au contraire, très rapidement.

Pour différencier les soies de cellulose nitrée et de viscose, on fait réagir sur elles SO^4H^2 en présence de la diphenylamine; la cellulose nitrée bleuit, la viscose reste incolore.

Il est bien entendu que, si la soie est teinte, on ne peut procéder à ces divers essais qu'après avoir enlevé la matière colorante dont elle est imprégnée.

Détermination du pouvoir réducteur des eaux naturelles. — MM. L. W. WINKLER (*Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1915, p. 679) — L'auteur recommande le procédé suivant pour les eaux contenant des nitrates, des sels ferreux et des sels de manganèse.

100 cc. d'eau sont traités par 1 cc. de solution de soude caustique à 40 p. 100, puis laissés au repos pendant 5 minutes; dans ces conditions, les sels ferreux et manganeux sont oxydés par l'oxygène dissous dans l'eau; 10 cc. de solution alcaline de permanganate de potassium N/100 sont ajoutés, et, après un laps de temps de 24 heures, on acidifie à l'aide d'une solution d'acide phosphorique au quart; on ajoute de l'iodure de potassium, et l'on titre l'iode libéré à l'aide d'hyposulfite de sodium.

Une autre portion de l'eau est aussi traitée par la solution de soude caustique afin d'oxyder les sels ferreux et manganeux, puis on ajoute du permanganate de potassium, et l'on titre l'excès de ce dernier, après deux minutes de contact. Les nitrites sont ainsi oxydés, tandis que les matières organiques ne sont pas attaquées d'une manière appréciable. P. T.

Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique. — M. W. A. R. WILKS (*Wellcome Tropical Research Lab., Khartoum*, Bull. n° 1, octobre 1914, d'après

Journ. of Soc. of chemical Industry, 1915, p. 812). — L'auteur propose la modification suivante du procédé Thorpe et Holmes, dans le but de diminuer l'action du mélange oxydant sur l'alcool éthylique et d'empêcher les pertes d'alcool méthylique par évaporation.

Dans le flacon d'oxydation, on introduit 30 gr. de bichromate de potassium dissous dans 150 cc. d'eau; on refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant, puis on verse 50 cc. du mélange des alcools; on ajoute graduellement un mélange de 20 cc. de SO^4H^2 et 20 cc. d'eau préalablement refroidie; on laisse l'oxydation s'effectuer pendant 18 heures, et l'acide carbonique est recueilli. Dans ces conditions, l'alcool méthylique est oxydé complètement. Avec l'alcool éthylique seul, la correction à adopter est de 0 gr. 0040 d'acide carbonique en moins par gramme d'alcool.

P. T.

Recherche de l'acide diacétique dans l'urine. — M. W.-H. HARTLEY (*Münchener med. Wochenschrift*). — L'auteur indique le procédé suivant: on fait un mélange de 10 cc. d'urine, 2 cc. 5 de SO^4H^2 concentré et 1 cc. d'une solution de nitrite de sodium à 1 p. 100; on agite et on laisse reposer; on ajoute 15 cc. d'ammoniaque et 5 cc. d'une solution de sulfate ou de perchlorure de fer au dixième; après agitation, on transvase dans un verre de Nessler, et on laisse reposer; en présence de l'acide diacétique, il se développe lentement une belle coloration violette ou pourpre.

A. B.

Reactif de l'huile de foie de morue. — M. SEUCHI NENO (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 139). — La terre de Kambara, terre acide du Japon, est employée industriellement pour la décoloration des huiles minérales et des huiles grasses. Ce produit est un réactif caractéristique de l'huile de foie de morue. Pour obtenir la réaction, il suffit d'agiter dans un tube à essai une petite quantité d'huile de foie de morue avec quelques grammes de terre, qui prend aussitôt une belle coloration vert-bleuâtre.

A. D.

Recherche du sucre dans l'urine. — M. W. CRAMER (*Pharmaceutical Journal*, 1915, I, p. 829). — Le réactif est préparé en dissolvant, dans 100 cc. d'eau, 4 décigr. d'oxyde de mercure rouge ou jaune et 6 gr. d'iodure de potassium; on alcalinise, de façon que 10 cc. soient neutralisés par 2 cc. d'acide N/10.

On porte à l'ébullition 3 cc. de réactif; on ajoute 0 cc. 3 d'urine; on fait bouillir le mélange, qui noircit en présence de sucre. Le lactose, le maltose, le xylose et l'arabinose réduisent ce réactif, sur lequel le sucre de canne est sans action.

A. D.

Dosages des acides gras dans les savons. — M. SLACK (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 696). — L'auteur a cherché une méthode de dosage plus simple et d'exécution plus rapide que toutes celles en usage. Il a choisi comme dissolvant la glycérine, qui dissout facilement le savon et qui donne une solution ne moussant pas.

On pèse 5 gr. de savon, finement divisé, qu'on introduit dans un vase cylindrique de 100 cc., avec 10 cc. environ de glycérine pure, et l'on chauffe jusqu'à complète dissolution; on laisse refroidir en partie; on ajoute peu à peu environ 4 cc. d'HCl au quart, et l'on chauffe de nouveau s'il est nécessaire; avec une pipette ayant une partie renflée de capacité suffisante, et dont la tige est graduée sur une longueur de 5 cc., on aspire les acides gras liquéfiés, en même temps qu'une partie du liquide glycérique, de manière que la colonne formée par les acides soit contenue en totalité dans la partie graduée; on ferme le bec de la pipette avec un bout de tube de caoutchouc et une petite pince à ressort. Il n'y a plus qu'à suspendre la pipette dans un vase contenant de l'eau chauffée à 50-55° et à lire le volume occupé par les acides gras. Pour le calcul final, il faut connaître les poids spécifiques des acides gras du savon essayé et tenir compte de la température à laquelle le volume a été lu sur la graduation.

En pratique, il convient d'avoir une table des poids spécifiques des acides gras des diverses sortes de savons les plus communément employés. D'ailleurs, ces poids spécifiques ne présentent entre eux que des différences minimes, et, dans la plupart des cas, on peut adopter un chiffre unique. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Préservation contre les gaz asphyxiants (*Journal de médecine et de chirurgie pratique* du 10 janvier 1916). — Dans une thèse fort intéressante soutenue devant la Faculté de médecine de Bordeaux et ayant pour titre : *Essai sur la défense sanitaire des troupes en campagne*, M. le Dr Peyronnet de Lafonvielle étudie les principales questions qui se rattachent à l'hygiène militaire en campagne; il consacre un chapitre aux gaz asphyxiants, qui ont pris une place importante dans la tactique allemande. Le médecin joue un rôle important dans cette prophylaxie, car, ainsi que le recommande le grand quartier général, il traitera, dans ses entretiens aux hommes, l'important problème de la *lutte contre ces gaz*. Il instituera de fréquentes séances à la fois théoriques et pratiques, dans lesquelles il expliquera aux soldats quels sont les gaz susceptibles d'être lancés contre eux, quels sont leurs effets, comment s'en préserver, quelle attitude ils doivent observer en présence d'un nuage épais de vapeurs asphyxiantes qui, poussé par le vent, s'avance vers leurs positions.

M. P. de Lafonvielle entre, à ce propos, dans quelques détails, tirés, soit des notes de l'état-major allemand, soit des instructions données par le grand quartier général.

Nature des gaz. — Tant dans la zone anglaise que française, il semble que le gaz qui domine parmi ceux employés par les Allemands est le chlore. « Il provient de récipients et sert à constituer de véritables barrages de gaz irrespirables, denses et épais. »

D'autres gaz sont signalés, principalement le formol, puis le brome, le bioxyde d'azote, l'anhydride sulfureux et, en moindre quantité, les gaz stupéfiants : l'éther, le chloroforme, l'acide cyanhydrique (la présence de ces derniers gaz se révèle surtout aux points d'éclatement des obus).

Le chlore est irrespirable; il attaque les poumons. Les officiers qui ont été leurs masques pour commander dans l'action du 24 mai (sur le front anglais) ont été asphyxiés immédiatement.

C'est le seul gaz qui soit réellement à craindre, parce que lui seul est émis en quantités énormes et régulièrement.

Le formol, qui est émis au lieu d'explosion de certains obus, est peu dangereux; il en est de même des obus qui dégagent de l'éther, du chloroforme, de l'acide cyanhydrique, car l'effet n'est que local.

L'antidote du chlore est l'hyposulfite de soude, qu'emploient les Allemands eux-mêmes en cas de retour brusque des gaz.

Le contact amène la combinaison du chlore avec le sodium, et tous les effets nocifs sont ainsi arrêtés.

Un tampon d'ouate entourée de gaze et imprégnée d'une solution d'hyposulfite constitue le respirateur ou masque de l'armée anglaise.

En France, l'ouate est imprégnée d'une solution telle que l'a conseillée l'Académie et qui est la suivante :

Hyposulfite de soude	1.000 grammes.
Carbonate de soude	200 —
Glycérine	450 —
Eau	800 —

Dans l'armée italienne, le liquide préservateur se compose de :

Carbonate de soude cristallisé	120 grammes.
Carbonate de potasse	110 —
Eau	400 —

Ce masque respiratoire a été récemment remplacé sur le front par une cagoule d'un bleu horizon, enveloppant complètement la tête et muni d'une lame de mica, assez fragile, pour les yeux. On trempe cette cagoule dans la solution d'hyposulfite au moment de s'en servir. L'industrie privée a construit aussi divers modèles de masques, en particulier un respirateur dont la gaze absorbante est montée sur une armature métallique.

Le médecin militaire devra convaincre les soldats que l'emploi fait avec soin du masque préparé avec l'hyposulfite humide et rapidement appliqué sur la bouche et le nez, de manière à ne respirer qu'à travers l'appareil et non par les bords, suffit à immuniser complètement les hommes contre les effets du chlore. Pour prévenir le larmoiement, ils seront munis de lunettes analogues à celles des automobilistes, qu'ils porteront sans cesse au-dessus de la visière du képi afin de les avoir toujours sous la main, de même que les masques seront continuellement dans une poche extérieure de la capote.

Les Anglais qui les ont utilisés leur accordent une grande valeur à condition qu'ils soient bien placés. A cet égard, la circulaire du grand quartier général précitée recommande encore aux médecins de faire de claires théories aux hommes pour bien leur expliquer la neutralisation du poison par le masque, en lequel ils doivent avoir pleine confiance. Ces théories devraient être coupées d'exercices pratiques, afin de tenir en haleine le soldat, qui devrait très rapidement assujettir son masque, son étoupe, ses lunettes : on instituerait, là aussi, des exercices d'alerte.

On devra faire comprendre aux hommes que reculer c'est marcher dans le sens des gaz et, par conséquent, rester dans la nappe plus longtemps, s'exposer à des accidents plus graves. Rester immobile vaut mieux. Profiter du nuage créé par l'ennemi pour s'avancer sans être vu et se *porter à l'attaque* sera la meilleure façon de procéder, puisqu'elle fera sortir les hommes au plus vite du milieu délétère et *surprendra* l'ennemi, d'autant plus qu'il croit son procédé infaillible.

(Les renseignements donnés par M. de Lafonvielle sont assurément exacts, mais ils sont insuffisants, et il est regrettable qu'il ne les ait pas complétés en ajoutant qu'actuellement les masques ou plutôt les cagoules, qui sont beaucoup plus efficaces que les masques, contiennent des mélanges préservatifs dits polyvalents, c'est-à-dire constitués par divers réactifs capables de neutraliser les divers gaz susceptibles d'être lancés par l'ennemi contre nos troupes.)

Nous ajouterons que, d'après des renseignements qui nous ont été fournis, un certain nombre de pharmaciens du front, mobilisés dans les laboratoires de toxicologie, ont fait aux soldats des conférences pour leur indiquer la façon de se servir des cagoules, et, afin de leur démontrer l'efficacité protectrice de ces appareils, ils les renfermaient et se renfermaient eux-mêmes dans une pièce contenant des gaz asphyxiants, principalement du chlore, car c'est le gaz dont les Allemands se servent le plus fréquemment, et c'est en même temps celui qui est considéré comme le plus dangereux. Les confrères qui ont pris l'initiative de ces conférences et de ces exercices pratiques ont bien mérité de leurs chefs, et nous estimons qu'ils sont plus qualifiés que les médecins pour faire ces leçons de choses auxquelles les ont préparés leurs connaissances chimiques et leur habitude des manipulations.)

C. C.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agrono-

miqué est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

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

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

ON DÉSIRE ACHETER une centrifugeuse pour dosage de la matière grasse dans les laits selon Gerber, comprenant 24 ou 36 tubes pour acid-butyromètres et mue de préférence à l'électricité, avec les acid-butyromètres, les pipettes et les burettes, en un mot tout l'outillage servant au fonctionnement de l'appareil, qui ne sera acheté que s'il est offert dans de bonnes conditions de conservation et de prix. — Adresser les offres au Bureau des *Annales*, sous les initiales F. C. en indiquant tous renseignements utiles et les prix.

A CÉDER dans de bonnes conditions, pour cause de mobilisation, colorimètre Duboscq, polarimètre Laurent grand modèle, centrifugeuse de laboratoire, compte-globules du sang et deux réfrigérants Liebig en cuivre. — Faire offres à M. BARBIER, 8, place de la Bourse, Marseille.

INDUSTRIEL-DISTILLATEUR Banlieue Paris, ayant capitaux, transformerait son Usine pour fabriquer quelques articles Produits Chimiques intéressants ou Spécialités, s'il trouvait CHIMISTE ou Chef de Travaux très compétent qu'il intéresserait au besoin dans bénéfices. Ecrire : Dupas, 146, rue de la Tombe-Issoire, Paris.

LABORATOIRE A CÉDER Ingénieur-Chimiste, mobilisé et désirant se retirer après la guerre, céderait dans de bonnes conditions son laboratoire, comportant de nombreux appareils en bon état. — S'adresser à M. Pierre QUANTIN, 26, rue St-Michel, Le Havre.

CHIMISTE cherche situation stable, produits chimiques ou laboratoire médical ; longue pratique bactériologique ; possède diplôme de pharmacien. Sérieuses références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, sous les initiales L. H.

USINE A VENDRE à l'amiable dans l'Aube ; 5 hectares 1/2 de terrain ; vastes constructions ; 20 logements ouvriers ; bordée par chemin de fer et route nationale ; sur rivière s'y divisant en trois bras ; turbine et chute de 3 mètres ; conviendrait pour produits chimiques. Immenses forêts dans le voisinage — S'adresser au bureau des *Annales*, aux initiales L. H.

ON DEMANDE pour les Etats-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste capable d'installer et de diriger une usine électrolytique pour le traitement des chlorures (soudes et potasses). — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste ou un chef de fabrication capable de diriger une potasserie — production et raffinage de salins. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour la Californie (Etats-Unis d'Amérique) un ingénieur, un chimiste ou un contre-maitre capable de monter le procédé Leblanc pour le traitement des sulfates de soude et de potasse, et, au besoin, pour prendre la direction de la fabrication. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20, boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du raffinose en présence du saccharose,

Par M. H. PELLET.

Lorsque les solutions contenant du saccharose et du raffinose sont sensiblement pures, et surtout lorsqu'elles ne renferment pas de matières changeant de pouvoir rotatoire suivant qu'elles sont en solution neutre, plombique ou acide, la méthode classique est très suffisante pour obtenir un dosage satisfaisant du raffinose, à la condition de bien observer toutes les précautions qui ont été indiquées depuis peu d'années pour procéder à l'inversion des liquides sucrés.

On polarise donc à 20° le liquide avant inversion, et l'on polarise le même liquide après inversion en présence de l'acide chlorhydrique (50 cc. du liquide + 5 cc. d'HCl + 25 cc. d'eau) à une température de 70° pendant 8 à 10 minutes; on refroidit; on complète 100 cc.; on polarise à 20°; on multiplie la polarisation droite par le coefficient 0,5124; on y ajoute la polarisation gauche, et l'on divise par le facteur 0,839. Le résultat est semblable ou inférieur à la polarisation directe. S'il est semblable, il n'y a pas de raffinose; s'il est inférieur, on prend la différence, qu'on divise par 1,85, représentant la rotation du raffinose anhydre, le sucre étant égal à 1.

Le résultat de la division indique le raffinose anhydre, qu'on rapporte à la matière initiale; mais si le liquide renferme des produits du type asparagine et dérivés, du type glutamique et dérivés, ce procédé n'est plus applicable, par suite des modifications considérables du pouvoir rotatoire produites par ces substances, suivant les conditions de la solution.

Dans ces conditions, on a cherché à doser le saccharose, même en l'absence du raffinose, au moyen de l'invertase, qui n'invertit que le saccharose; ce procédé donne de bons résultats et est très employé depuis quelques années pour le dosage du saccharose dans les plantes, et depuis peu de temps en sucrerie; mais lorsqu'il y a du raffinose, l'invertase ne permet pas de doser exactement le saccharose, puisque la levure invertit en même temps le raffinose.

MAR 1916.

On a alors pensé qu'on pourrait, pour doser le raffinose, le soumettre à l'action différente de deux levures.

Voici le mode opératoire auquel on pourrait recourir : on sait, surtout d'après les expériences de D. Loiseau, que la levure dite de fermentation haute ne fait fermenter que le tiers du raffinose, tandis que, avec la levure dite de fermentation basse, la fermentation est complète (1874-1875). M. Bau, en 1894, a pensé qu'on pourrait faire réagir les deux levures sur le liquide renfermant à la fois du saccharose et du raffinose, et, d'après leur action très différente, doser le raffinose en dosant, dans les deux liquides, les réducteurs, en observant les pouvoirs rotatoires et, au besoin, dosant l'extrait sec.

Récemment MM. C. Hudson et S. Harding ont étudié une méthode de dosage du raffinose basée également sur l'action différente de deux levures, mais en empêchant la fermentation et en procédant seulement à l'inversion ; on obtient ce résultat en mettant dans le liquide soit du toluène, soit du thymol, ou même du fluorure de sodium. Dans ces conditions, les levures ne font qu'invertir le saccharose et le raffinose, sans production d'alcool. Or la levure basse détruit 88 p. 100 du pouvoir rotatoire du raffinose, tandis que la levure haute n'en détruit que 48 p. 100. Par conséquent, si un liquide contenant du raffinose est soumis à l'action des deux levures exactement dans les mêmes conditions, lorsque les polarisations seront constantes (après 24, 36 heures, etc., suivant la température), on peut aisément, d'après la différence des rotations observées, calculer la quantité de raffinose.

On doit aussi mettre dans les mêmes conditions le même poids des levures, afin de vérifier si ces agents n'apportent pas des principes ayant un pouvoir rotatoire quelconque.

Il y a lieu également de vérifier qu'une même solution de sucre cristallisable, traitée par les deux levures, donne une même rotation gauche.

D'autre part, les observations doivent être faites à une température absolument égale, la température exerçant une influence considérable sur la rotation de l'inverti.

De plus, il y a des précautions à prendre pour que les levures agissent normalement ; les solutions doivent notamment être neutres ou, de préférence, légèrement acidifiées par l'acide acétique.

Si les produits à examiner sont très impurs, comme la mélasse, on doit les purifier au moyen du sous-acétate de plomb, et le plomb doit être complètement éliminé par l'acide sulfureux ou l'acide oxalique.

Enfin, le liquide doit être saturé par le carbonate de chaux ; en effet, une trace de plomb nuit beaucoup au résultat, de même qu'une acidité minérale.

Quelques essais nous ont montré que cette méthode pouvait être appliquée au dosage du raffinose dans les produits de sucrerie.

Nos expériences continuent ; prochainement nous pourrons indiquer quelques-uns des résultats que nous aurons obtenus et revenir sur les détails de la méthode.

Procédé de contrôle permettant d'apprécier rapidement et sans détérioration la quantité de nickel déposée sur des objets nickelés,

par M. POTTIER (1).

Il existe, dans la pratique industrielle de la galvanisation, un moyen très simple de se rendre compte, en quelques minutes, si un objet galvanisé a reçu une couche de zinc suffisante ou si la galvanisation n'est défectueuse qu'en certains points de la pièce.

Ce procédé, basé sur la décomposition des sels de cuivre au contact du fer ou du zinc, consiste à immerger, pendant un temps très court, l'objet zingué dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, qui est le plus généralement composée de 20 parties de SO_4Cu , $51\text{H}_2\text{O}$ pour 100 parties d'eau. Si la galvanisation est homogène et si le dépôt de zinc recouvre suffisamment le fer, la surface immergée se recouvre *instantanément d'un enduit noir de cuivre métallique, suivi ensuite, si la durée de l'immersion se prolonge, d'un dépôt granuleux non adhérent de cuivre rouge*. Ce dépôt de cuivre disparaît par un simple lavage à l'eau courante dans le cas d'une galvanisation bien faite, mais il adhère fortement si le fer est à nu ou si la couche de zinc est insuffisante. D'où un moyen, mis à la portée de tout le monde, d'apprécier facilement et rapidement la valeur d'une galvanisation industrielle.

Mais si nous avons à notre disposition un moyen très simple de contrôler les dépôts de zinc sur les objets en fer galvanisé, il n'en est pas de même pour ceux en fer ou en cuivre nickelé.

L'industrie du nickelage échappe à tout contrôle rapide lors-

(1) Travail présenté à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

qu'il s'agit de prendre livraison de marchandises dont la valeur repose uniquement sur l'adhérence et la quantité de nickel déposé à la surface d'un métal.

Le procédé que j'ai imaginé a pour but d'obvier à cet inconvénient et de permettre à toute personne de se rendre compte, dans un temps très court, de la quantité de nickel déposée sur un objet métallique, cuivre ou fer.

Principe de la méthode. — Le principe de cette méthode repose sur l'action combinée de l'eau oxygénée et des acides minéraux au contact du fer ou du cuivre.

Si, dans une solution froide de HCl étendu et de H_2O_2 mélangés dans des proportions convenables, on immerge une lame ou un objet nickelé par électrolyse, les deux phénomènes chimiques suivants se produisent :

1° Une pénétration plus ou moins rapide du mélange oxydant à travers les interstices laissés par un dépôt électrolytique de nickel plus ou moins bien réparti et abondant. La rapidité de cette pénétration est fonction de la quantité de métal déposée et du rapprochement de ses molécules, et ne devient effective, dans le cas d'une épaisseur suffisante et uniformément répartie, que lorsque le liquide a détruit une partie du nickel pour arriver jusqu'au cuivre (1).

2° Une attaque à froid du nickel, qui facilite la pénétration du mélange oxydant jusqu'au métal sous-jacent. Cette attaque se manifeste différemment suivant trois cas qui peuvent se présenter :

a) *Le métal de fond est du cuivre* : si la couche de nickel est faible, la formation de $CuCl_2$, $2H_2O$ est instantanée (moins de 1 milligr. par centim. carré) ; si la couche de nickel est suffisante (de 2 à 3 milligr. par cent. carré), la formation de $CuCl_2$, $2H_2O$ est accompagnée de $NiCl_2$, $6H_2O$, et, dans ce cas, l'apparition de ces sels, constatée par leur coloration verte, est d'autant plus rapide que la couche de nickel est moins grande, le nickel étant peu attaquant par le réactif.

b) *Le métal de fond est du fer* : dans ce cas, l'apparition du perchlorure de fer est beaucoup plus rapide que celle du chlorure cuivrique à quantité de nickel égale [Voir le renvoi (1)].

(1) C'est ce qui se passe pour le cuivre nickelé. Il n'en est pas de même lorsque, au lieu de cuivre, on a affaire à du fer. Dans ce cas, la réaction est la même, mais la pénétration du mélange oxydant est beaucoup plus rapide, à quantité de nickel égale, le fer étant, par sa nature même, beaucoup plus difficile à couvrir que le cuivre. Cela tient au peu d'homogénéité de la masse de ses particules présentant toujours une section à grains grossiers et irréguliers, parsemée de fissures et de cavités facilement décelables au microscope.

c) *Le métal de fond est du fer* ; mais il est cuivré, avant d'être nickelé.

1^o Si la couche de nickel est faible, le cuivre apparaît instantanément et est suivi presque en même temps de l'apparition du fer.

2^o Si la couche de nickel est forte, seul le fer apparaît au début de la réaction, suivie elle-même de l'apparition du cuivre dans un temps plus ou moins long, qui est proportionnel à la quantité de nickel déposée.

Dans les trois cas, l'apparition des sels de fer et de cuivre indique le terme de la réaction, rendue sensible par la formation ultérieure d'un sel double (pour le cuivre seulement) et provoquée par une addition prudente au mélange d'une certaine quantité d'ammoniaque liquide concentrée.

Il résulte de l'exposé de cette méthode que la quantité de nickel nécessaire à l'obtention d'un bon nickelage varie avec la nature du métal sous-jacent. Elle est bien moins importante pour un métal à grains fins et compacts et d'une texture homogène que pour un métal présentant une surface irrégulière, granuleuse, fissurée ou striée.

Le fer et le cuivre destinés au nickelage doivent, au préalable, être polis, et, de plus, le fer doit subir l'opération du meulage, de façon à égaliser les surfaces en enlevant autant que possible les fissures et soufflures peu profondes qui peuvent s'y trouver et qui ne seraient pas couvertes par le nickel.

Pour obtenir une bonne adhérence du nickel sur le fer, les praticiens recommandent de cuivrer au préalable ce métal.

Une couche de nickel représentant 2 milligr. par centim. carré est suffisante pour couvrir fortement la surface d'un objet en cuivre, mais doit être portée à 4 milligr. par centim. carré pour des objets en fer préalablement cuivrés.

L'expérience montre que, pour une quantité de nickel égale à 1 milligr. par centim. carré déposée sur une surface de cuivre ou de laiton, la durée de contact, avant l'apparition du sel double de cuivre et d'ammonium, est égale à 3 minutes.

Dans la pratique, nous considérons comme indispensable une teneur minima de 1 milligr. de nickel par centim. carré pour du cuivre nickelé, et de 3 milligr. par centim. carré pour du fer nickelé.

Mode opératoire. — Composition du réactif pour 100 parties en volume :

Eau distillée	50 cc.
AzO ³ H à 36° B ^é	10 cc.
HCl à 22° B ^é	20 cc.
H ² O ² à 12 volumes	20 cc.

Après avoir trempé pendant quelques secondes l'objet nickelé dans un bain de SO^4H^2 concentré, lavé à grande eau et essuyé avec un linge propre, on verse, au moyen d'un compte-gouttes ou d'une tige de verre, une goutte du mélange oxydant sur une partie quelconque de l'objet ; on laisse en contact pendant deux minutes ; ces deux minutes écoulées, on verse une goutte d'ammoniaque sur la goutte de réactif.

Nouveau contact d'une minute : soit trois minutes en tout. Aussitôt après, le mélange est versé sur une soucoupe de porcelaine ou sur une assiette blanche ; il ne doit pas être coloré en bleu, si l'essai a été effectué sur un objet dont le métal de fond est du cuivre, et en brun ou jaune (Fe^2O^3), si c'est du fer. Dans le doute, pour ne pas confondre la coloration mauve du sel double de nickel avec celle franchement bleue du sel double de cuivre, une goutte de ferrocyanure de potassium est ajoutée au mélange versé sur la porcelaine, et, après un nouveau contact d'une minute, ne doit pas donner la coloration rouge du ferrocyanure de cuivre. Ce temps de trois minutes de contact correspond à une teneur minima de 1 milligr. de nickel par centim. carré pour les objets en cuivre, et de 4 milligr. pour les objets en fer préalablement cuivrés. On peut, par ce moyen, établir les temps de contact nécessaires pour d'autres teneurs en nickel sur cuivre et sur fer.

On peut aussi, par le même procédé, contrôler les teneurs en argent sur les objets en cuivre ou en laiton argenté.

Moyen pratique et économique de constituer une trompe soufflante de laboratoire et un four de chauffage intensif pour analyses,

Par M. A. HUTIN.

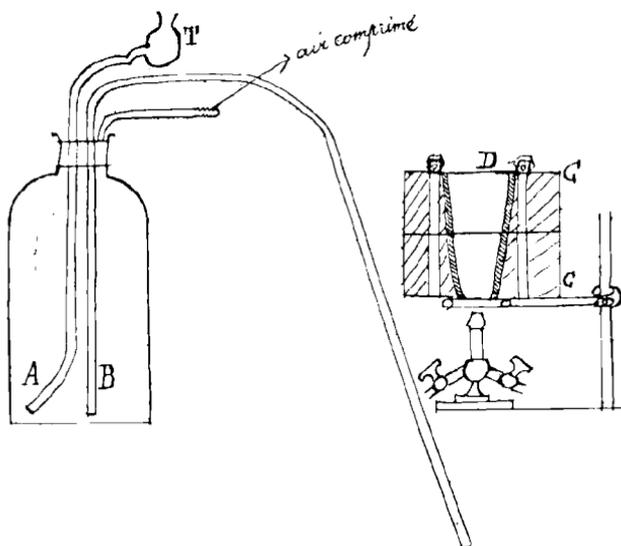
L'appareil dont la description suit peut fonctionner avec 8 à 10 mètres de pression d'eau seulement.

On prend un col droit à *gros col* de 8 à 10 litres ; on y adapte un bouchon en caoutchouc percé de 2 trous de 20 millim. et d'un troisième trou très fin pour le passage d'un tube coudé rétréci ; dans l'un des gros trous, on fait passer un tuyau de caoutchouc toilé, rigide, A, qu'on dispose de manière qu'il vienne frapper obliquement le paroi du flacon (voir la figure).

Dans le deuxième gros trou, on dispose un tuyau de caoutchouc identique au précédent et pénétrant presque jusqu'au fond du col droit B.

Une trompe T (de Wurtz ou mieux de Villiers) a sa sortie d'eau jointe à A. L'écoulement de l'eau a lieu par B dans la décharge.

Avec 8 m. de pression d'eau à peine (minimum de ce qu'on a à Paris), on peut faire fonctionner, soit un gros bec Méker, soit un chalumeau habituel.



Pour obtenir de très hautes températures à très peu de frais, on creuse deux briques réfractaires suivant C ; on ajuste au trou ainsi obtenu un creuset coupé D, et l'on mastique le tout au coulis. Les 2 briques sont frettées, posées sur l'anneau d'un support ; à l'intérieur, on dispose un petit triangle de platine, ou, à défaut, de nickel ; on obtient ainsi de très hautes températures, car nous avons vu parfois le fil de nickel fondre.

Comme on le voit, on peut, à peu de frais, constituer une trompe et un four de chauffage intensif, alors que la plus simple des trompes en cuivre coûte 70 francs et le four 30 francs.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du zinc par électrolyse. — M. F. CHANCEL
(*Bulletin de la Société chimique de France*, février 1916, p. 59).

— Le dosage du zinc par électrolyse ne semble pas être entré dans la pratique, parce qu'il ne réussit que lorsqu'on se place

dans des conditions bien déterminées. L'auteur l'a étudié, et il obtient, d'une manière constante, de bons résultats.

Pour avoir un bon dépôt de zinc, il faut : 1^o une densité de courant assez uniforme sur la cathode ; lorsque cette condition n'est pas remplie, il y a accumulation de zinc en certains endroits, et le dépôt devient spongieux ;

2^o Une acidité de la solution assez constante ; on n'obtient, en effet, de bons dépôts qu'en solution acide, mais, si l'acidité est trop forte, la précipitation est incomplète ; or, l'acidité varie pendant l'électrolyse pour deux causes : mise en liberté d'acide et transformation des corps qui peuvent être en solution, tels que l' AzO^3H et les sels organiques.

L'auteur a fait ses essais avec des cathodes de petite dimension en toile de platine ; on les recouvre d'abord de cuivre ou de mercure, pour que le zinc ne se dépose pas directement sur le platine.

Comme récipient, on se sert, soit d'un tube de 30 millim. de diamètre et 125 millim. de longueur, avec fil de platine traversant le fond et servant d'anode, soit d'un tube de même dimension, mais avec anode séparée, constituée par un fil de platine pénétrant par la partie supérieure et placé dans l'axe commun de la cathode et du tube.

Afin d'obtenir l'uniformité approximative de la densité du courant, on enfle sur le fil de platine un petit tube de verre de 1 millim. 2 à 2 millim. de diamètre et de 10 millim. de longueur environ, qui masque la partie inférieure de l'anode ; le courant passe donc difficilement dans cette partie. La cathode est fixée à une hauteur telle que la partie active de l'anode soit comprise entre les 2 bases du cylindre cathodique ; malgré la présence du petit tube de verre, le mélange se fait bien, parce qu'il y a dans ce tube un petit dégagement de gaz qui fait circuler le liquide.

Lorsqu'on emploie comme anode le fil de platine plongeant par sa partie supérieure, on réalise la même disposition en doublant le fil de platine à son extrémité sur une longueur de 25 millim. environ, et en enfilant également sur le fil de platine un tube de verre de faible diamètre, qui est retenu par le sommet de la partie doublée ; ce tube de verre a une longueur suffisante (10 millim. environ) pour dépasser de 5 à 6 millim. la surface de l'électrolyte. La partie inférieure, doublée, du fil de platine agit donc seule comme anode. L'anode et la cathode sont fixées à une hauteur telle que la partie active de l'anode soit comprise entre les bases inférieure et supérieure de la cathode.

Cette disposition, plus facile à réaliser que la précédente, présente un inconvénient consistant en ce que, dans le fond du tube, la solution reste immobile ; pour assurer le mélange, il faut de temps en temps insuffler quelques bulles d'air par un petit tube qu'on fait plonger jusqu'au fond entre l'anode et la cathode.

L'auteur dit avoir aussi obtenu de bons résultats avec un vase de Bohême de forme haute et de 45 millim. de diamètre.

Pour obtenir un électrolyte de composition convenable et du volume de 30 cc., voici comment opère l'auteur :

Le zinc, dont le poids ne doit guère dépasser 0 gr. 3, est attaqué par 1 gr. 5 de SO^4H^2 (3 centièmes d'équivalent) et environ 2 gr. d' AzO^3H ; la solution est évaporée au bain-marie jusqu'à départ complet d' AzO^3H . Le sulfate de zinc est dissous et neutralisé par AzH^3 (4N) en se servant du méthylorange comme indicateur; on met une goutte d' AzH^3 4N en excès, et l'on revient à la neutralité par SO^4H^2 normal; on ajoute 0 cc. 25 de SO^4H^2 normal et, par chaque décigramme de zinc existant dans la solution, 0 gr. 2 de formiate de sodium, en se tenant plutôt au-dessous et comptant, par exemple, 0 gr. 05 de zinc en moins.

L'électrolyte ainsi préparé est très légèrement acide et le restera jusqu'à la fin de l'opération; il contient, en outre, 2 gr. de sulfate d'ammoniaque.

S'il arrive que, dans ces conditions, un précipité se produise, il suffit de chauffer pour le redissoudre et de commencer l'électrolyse lorsque la solution est légèrement tiède et que le précipité ne s'est pas encore reformé.

Un courant de 4 à 5 ampères par décim. carré de cathode détermine le dépôt complet de 0 gr. 3 de zinc en 3 heures avec l'appareil à anode plongeant par la partie supérieure et en 2 heures seulement avec l'appareil à anode inférieure. Comme il y a échauffement, il faut refroidir dans une cuve d'eau.

On s'assure de la fin de l'opération en prélevant quelques gouttes et traitant par le ferrocyanure de potassium; il faut attendre au moins 10 minutes pour voir si le précipité se produit.

Le cuivrage de la cathode ne présente rien de particulier.

L'amalgamation se fait par électrolyse d'une solution acide d'azotate mercurique; la cathode, lavée à l'eau et à l'alcool, est abandonnée dans l'exsiccateur.

La cathode amalgamée, lorsqu'elle a reçu le dépôt de zinc, est également lavée à l'alcool et à l'eau, puis mise dans l'exsiccateur.

L'auteur donne le résultat de 23 essais, desquels il résulte que la surcharge s'élève en moyenne à 2/1000.

Application au dosage du zinc dans le laiton. — On attaque 0 gr. 5 de laiton par AzO^3H ; on précipite le cuivre à la manière habituelle; on évapore le filtratum en présence de 1 gr. 5 de SO^4H^2 , de manière à chasser complètement AzO^3H ; on sature par un excès d' AzH^3 , de manière à précipiter le fer; on filtre; on évapore pour chasser AzH^3 ; on sature exactement par SO^4H^2 ; on acidifie avec 0 cc. 25 de SO^4H^2 normal, et l'on ajoute la quantité convenable de formiate de sodium.

Substitution de l'eau oxygénée à l'hyposulfite de soude dans la stérilisation de l'eau de boisson par l'hypochlorite de soude. — M. FERRAND (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 mars 1916). — Lorsqu'on stérilise l'eau de boisson par l'hypochlorite de soude, on emploie ordinairement, pour un litre d'eau, une quantité d'hypochlorite correspondant à 3 milligr. de chlore ; on agite ; on laisse en contact pendant une heure, et l'on neutralise par l'hyposulfite de soude le chlore libre restant.

Se basant sur l'action stérilisante de l'eau oxygénée en présence du permanganate de potasse, M. Ferrand a pensé qu'il serait avantageux de remplacer, dans le procédé à l'hypochlorite, l'hyposulfite de soude par l'eau oxygénée.

Les expériences suivantes rendent compte des modifications apportées dans la purification de l'eau par la substitution ci-dessus indiquée :

Un échantillon A d'eau d'égout est additionné, par litre, d'une quantité d'hypochlorite de soude correspondant à 3 milligr. de chlore ; au bout de 5 minutes, on ajoute 10 gouttes d'eau oxygénée (cette quantité correspond à la neutralisation de l'hypochlorite dans l'eau distillée, mais, lorsqu'il s'agit d'une eau souillée, consommant plus d'hypochlorite, il reste, sur les 10 gouttes, un excès d'eau oxygénée, mais cet excès est négligeable).

Un échantillon B de la même eau reçoit la même quantité d'hypochlorite, et, au bout de 5 minutes, un nombre de gouttes d'hyposulfite de soude déterminé à l'avance.

Dans un échantillon C, l'hyposulfite n'est ajouté qu'au bout d'une heure.

Dans l'échantillon D, il n'est versé qu'au bout de 3 heures.

L'eau employée contenait 100.000 colonies par cc., de très nombreux microbes anaérobies et plus de 1.000 colibacilles par litre.

Dans tous les échantillons traités, on ne trouvait plus ni microbes anaérobies, ni colibacilles. L'échantillon A renfermait seulement 3.000 colonies par cc. ; l'échantillon B 10.000, l'échantillon C 6.000 et l'échantillon D 4.060.

Ces expériences prouvent que l'eau oxygénée produit, en moins de temps que l'hyposulfite de soude, la destruction du colibacille et la diminution des autres germes. On peut donc remplacer l'hyposulfite par l'eau oxygénée et réduire à 10 minutes la durée de l'action de cette dernière ; après l'addition de l'eau oxygénée, on agite l'eau, et l'on peut la consommer immédiatement.

On peut facilement déterminer à l'avance le nombre de cc. d'eau oxygénée à employer.

Pour 10 litres d'eau, on prend 8 gouttes d'hypochlorite à 31^o, et l'on ajoute 10 gouttes d'eau oxygénée à 9 volumes.

Pour 25 litres d'eau, on prend 1 cc. d'hypochlorite, et l'on ajoute 1 cc. 25 d'eau oxygénée à 9 volumes.

Pour 50 litres d'eau, on prend 2 cc. d'hypochlorite, et l'on ajoute 2 cc. 50 d'eau oxygénée à 9 volumes.

Pour 100 litres d'eau, on prend 4 cc. d'hypochlorite, et l'on ajoute 5 cc. d'eau oxygénée à 9 volumes.

Pour 500 litres d'eau, on prend 20 cc. d'hypochlorite, et l'on ajoute 25 cc. d'eau oxygénée à 9 volumes.

Dosage de l'azote total dans l'urine, particulièrement lorsqu'elle contient du sucre. — M. J. MUELLER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 13 avril 1915). — On recommande généralement de se servir d'un ballon d'une grande capacité (500 cc. ou 1 litre) pour la destruction de la matière organique que contient l'urine dans laquelle on désire doser l'azote total, et cependant on ne doit introduire dans le ballon que quelques cc. d'urine et de SO^4H^2 . Il en résulte que, lorsqu'on chauffe le ballon, il casse assez fréquemment.

M. Mueller a constaté qu'on peut réduire les dimensions du ballon; en réglant la flamme convenablement, on arrive à de bons résultats avec un ballon de 150 à 250 cc., mais alors l'urine ne doit pas contenir de sucre. Si l'urine renferme de 60 à 70 gr. de sucre par litre, il se produit une mousse noire abondante; même si l'on chauffe modérément, et lorsqu'on emploie un ballon d'un litre, celui-ci se remplit de mousse.

Le sucre constituant une gêne, il y a lieu de s'en débarrasser par oxydation. Des divers oxydants essayés par M. Justin Mueller (permanganate de potasse, acide chromique, perborate de soude, eau oxygénée), c'est cette dernière qui donne les meilleurs résultats, parce qu'elle ne détermine pas la formation, au sein du liquide, de corps susceptibles de gêner l'opération. Il faut, pour oxyder 1 gr. de glucose, 50 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes.

Lorsqu'on veut doser l'azote total dans une urine, on commence donc par doser le sucre dans cette urine; afin de savoir la quantité d'eau oxygénée à employer en opérant sur 10 cc. d'urine, on divise par 2 le poids de sucre contenu dans un litre de l'urine examinée, et l'on a ainsi, en cc., la quantité d'eau oxygénée dont on doit se servir.

Quant à la quantité de SO^4H^2 nécessaire, elle augmente avec la teneur de l'urine en sucre; pour une urine non sucrée, on prend 5 cc. d'acide; lorsque l'urine est sucrée, on prend 5 cc., plus un nombre de cc. égal au nombre obtenu en prenant le dixième de la quantité en gr. de sucre par litre d'urine.

Pour une urine contenant, par exemple, 40 gr. de sucre, il faudra $\frac{40}{2} = 20$ cc. d'eau oxygénée et $5 + \frac{40}{10} = 9$ cc. de SO^4H^2 concentré.

Dans le cas d'une urine sucrée, il est préférable d'employer un ballon de 200 à 250 cc. M. Mueller propose de se servir d'oxa-

late de potasse comme adjuvant. On introduit donc dans le ballon 10 cc. de l'urine à traiter, 5 cc. d'une solution d'oxalate de potasse à 30 p. 100, et 9 cc. de SO^4H^2 . On ajoute lentement les 20 cc. d'eau oxygénée, et l'on divise l'opération en deux phases, dont la première consiste à oxyder le sucre et la deuxième à détruire la matière organique.

Pour la première phase, on chauffe jusqu'au moment où l'effervescence, qui est très blanche, commence à brunir; on baisse alors la flamme du bec Bunsen jusqu'à ce que l'effervescence ait cessé. Le sucre est oxydé. On continue l'opération avec ménagement. Lorsque les fumées blanches apparaissent, on place sur le col du ballon un entonnoir dont la douille est taillée en biseau; si l'opération est surveillée, il ne se forme pas de mousse, et l'on n'est pas, par conséquent, obligé de recourir à l'alcool pour la faire tomber; l'addition d'alcool présenterait d'ailleurs l'inconvénient de donner lieu à la formation d'éther éthylsulfurique, dont les vapeurs seraient entraînées hors du ballon au lieu de se condenser.

Recherche de l'acide picrique dans l'urine en présence ou en l'absence de pigments biliaires. —

MM. VILLEDIEU et MANCEAU (*Archives de médecine et de pharmacie militaires*, 1915, p. 255). — Le procédé proposé par les auteurs repose sur la solubilité du picrate de baryum et sur l'insolubilisation des pigments biliaires par les sels alcalino-terreux.

On prend 100 cc. d'urine, qu'on additionne de 20 cc. d'une solution saturée de chlorure de baryum; on agite, et l'on filtre; on verse sur le filtre 10 à 15 cc. d'eau distillée bouillante; on additionne d'un excès de SO^4H^2 (environ 5 cc.) le filtratum, auquel est réunie l'eau de lavage et qui est une solution d'acide picrique; on agite ce liquide avec 20 cc. d'éther; on décante la liqueur éthérée; on évapore l'éther au bain-marie; on reprend le résidu sec par 2 cc. d'eau bouillante, et l'on filtre sur un filtre mouillé; on obtient un filtratum de couleur jaune, si l'urine contenait de l'acide picrique.

A 2 gouttes de ce filtratum, on ajoute 2 gouttes d'une solution de chlorhydrate de cocaïne à 10 p. 100; il se forme un précipité de picrate de cocaïne, qui se présente au microscope avec l'aspect de cristaux en houppes soyeuses.

En mélangeant à chaud 10 gouttes du même filtratum et 2 à 3 gouttes de solution de cyanure de potassium alcaline, on obtient une coloration rouge foncé d'isopurpurate alcalin.

Enfin, on peut, en immergeant dans le filtratum un mouchet de laine blanche, colorer celui-ci en jaune, et cette coloration résiste à un lavage à l'eau.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

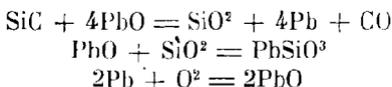
Détermination du carbone combiné dans les substances semblables au carborundum (silundum).

— MM. S. A. TUCKER et A. LOWY (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1915, p. 563, d'après *Journ. of Society of Chem. Industry*, 1915, p. 833). — Le *silundum* est produit au four électrique par l'action de la vapeur de silicium ou d'un mélange de vapeur de silicium et d'oxyde de carbone sur le charbon. La température de formation est supérieure à 1800°.

Jusqu'à 1800°, on obtient une variété de *silundum* de couleur vert-ardoisé, de formule $\text{Si}^4\text{C}^4\text{O}$. Au-dessus de 1800°, le produit est de couleur gris-acier ; sa formule SiC l'apparente au carborundum.

Le *silundum* est bon conducteur de l'électricité ; sa résistance spécifique est de 0,2374 ohm par cc. pour la variété grise ; sa dureté à l'échelle de Mohr est de 9 ; sa densité est de 2,9 à 3,0 ; il n'est pas attaqué par les acides, il se décompose par les carbonates alcalins et les alcalis fondus, en présence de l'air, et par le peroxyde de sodium et l'oxyde de plomb, mais non par le silicate de sodium, le borax, le bisulfate de potassium, la cryolithe, le bichromate de potassium ou le mélange de chlorate et de nitrate de potassium.

Dosage du carbone combiné dans le silundum. — La substance est fondue avec de la litharge en donnant lieu aux réactions suivantes :



0 gr. 20 à 0 gr. 25 de l'échantillon sont mélangés avec 5 gr. de litharge et placés dans une nacelle en silice fondue, qui est elle-même introduite dans le tube en silice d'un four électrique.

On déplace l'air par un courant d'oxygène sec, puis on chauffe ; la température et le courant d'oxygène sont réglés de manière à éviter une décomposition trop rapide ; au bout de 45 minutes de chauffe à 600°, on élève graduellement la température jusqu'à 1000° ; l'oxyde de carbone dégagé est oxydé par l'oxyde de cuivre chaud, et l'acide carbonique total dégagé est absorbé dans la potasse caustique.

On fait un essai à blanc avec la litharge. P. T.

Dosage volumétrique des ferrocyanures. — M. B. CAMPBELL (*Analyst.*, 1915, p. 327, d'après *Journ. of Society of Chem. Industry*, 1915, p. 832). — On chauffe doucement 1 gr. 5 à 2 gr. de ferrocyanure finement pulvérisé avec au moins 30 cc.

de SO_4H^2 dilué (1 : 5) jusqu'à décomposition complète ; on refroidit, puis on dilue, et l'on ajoute 5 gr. de zinc ; après dissolution du zinc, on titre avec une solution de permanganate de potassium N/10 (1 cc. = 0 gr. 0422 de ferrocyanure cristallisé $\text{K}^+\text{Fe}^3\text{Cy}^6\text{3H}^2\text{O}$). La méthode donne aussi de bons résultats avec les ferrocyanures contenant des carbonates ou des sulfates. P. T.

Dosage du plomb à l'état de sulfite. — M. G. S. JAMIESON (*Amer. Journ. Sci.*, 1915, p. 157, d'après *Journ. of Society of chem. Industry*). — Le plomb peut être précipité quantitativement de solutions légèrement acides par addition d'un excès de bisulfite d'ammonium ou de sodium ou d'acide sulfureux, pourvu qu'un excès d'acidité soit évité par addition d' AzH^3 .

Par exemple 22 cc. d'une solution d'acétate de plomb contenant 7 gr. 832 de plomb et 10 gr. d'acide acétique libre par litre sont dilués à 100 cc. environ et traités par un excès de solution de bisulfite de sodium à 2 p. 100 ; après agitation, le mélange est laissé au repos pendant une heure au plus ; le précipité est recueilli dans un creuset de Gooch et lavé à l'eau froide d'une manière continue ; après dessiccation à 150°, le sulfite de plomb pesait 0 gr. 239 correspondant à 0 gr. 1723 de plomb, soit une erreur de 0 gr. 0001. La méthode s'applique à des mélanges de plomb, de cuivre et de zinc, mais ne peut pas être employée avec les métaux alcalino-terreux ou avec ceux réduits par les sulfites. P. T.

Réaction nouvelle de l'eau oxygénée. — M. SPIRO (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 465). — D'après l'auteur, si l'on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée, puis quelques gouttes d'une solution récente de sulfate ferreux, à une solution diluée de phénol ou de crésol ou d'acide p-oxybenzoïque, il se produit une coloration verte, qui vire au violet-rougeâtre par addition d'un alcali.

Extraction par dissolvants non miscibles et donnant lieu à émulsion. — M. A. W. SELF (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 164). — L'auteur a expérimenté, pendant une longue pratique, les moyens d'éviter l'émulsionnement des véhicules d'extraction ou d'y remédier lorsqu'il s'est produit. En règle générale, il est toujours préférable de prévenir la formation de l'émulsion. L'éther est certainement l'un des dissolvants les plus convenables, mais il a l'inconvénient de contenir trop souvent de l'alcool et d'entraîner des impuretés avec la petite proportion d'eau qu'il dissout, cette eau pouvant déterminer l'altération des substances facilement oxydables en milieu aqueux (composés phénoliques ou amidés, corps gras). Il faut

préférer l'éther à tout autre véhicule lorsqu'on agit sur des liquides ayant tendance à s'émulsionner, comme les solutions de savon ou les liquides tenant en suspension des solides dans un état extrême de division.

Le chloroforme est avantageusement employé dans les cas où l'émulsionnement n'est pas à craindre. Comme on l'obtient facilement très pur et qu'il n'entraîne pas d'eau, il est très avantageux pour l'extraction des alcaloïdes et des principes facilement oxydables, mais il forme fréquemment des émulsions d'une stabilité déconcertante. L'éther de pétrole, le benzol se placent entre les deux précédents ; ils présentent à peu près les mêmes avantages que l'éther et ils tendent moins que le chloroforme à l'émulsionnement. Toutefois, leur emploi est moins général, parce que leur pouvoir dissolvant est moins considérable. Le premier convient pour l'extraction des graisses émulsionnées, le second pour celle des corps aromatiques.

On prévient la formation des émulsions : 1° en mélangeant les deux liquides en présence par un simple mouvement de rotation ; 2° en éliminant au préalable les substances qui donnent lieu à l'émulsion, soit qu'on fasse agir à cet effet un dissolvant approprié, soit qu'on fasse intervenir un liquide qui les précipite ; 3° en ajoutant, soit de l'alcool, soit un acide minéral, ce qui peut offrir souvent de multiples inconvénients ; 4° en employant un mélange de deux ou plusieurs véhicules extracteurs se corrigeant réciproquement ; 5° en employant successivement deux dissolvants, tels que l'éther et l'éther de pétrole, le premier empêchant l'émulsion et le deuxième éliminant les impuretés du produit d'évaporation du premier ; 6° en employant une notable quantité de dissolvant ; c'est à cette dernière méthode que l'auteur donne la préférence dans la plupart des cas.

Pour résoudre une émulsion formée, l'auteur indique : 1° le chauffage modéré ou la filtration sous pression de la partie émulsionnée ; ce procédé donne des résultats médiocres ; 2° la centrifugation, l'addition ménagée de diverses substances, telles que l'alcool, l'éther, les acides minéraux ; 3° enfin l'addition d'un plus grand volume de dissolvant, avec forte agitation ; en répétant l'opération plusieurs fois, après décantation, sur les parties émulsionnées les plus résistantes, on peut réduire l'émulsion à une quantité négligeable.

Ch. P.

Fabrication au Canada de l'acide nitrique en partant de l'azote atmosphérique (*The Chemist and Druggist* du 15 janvier 1916). — Une nouvelle société industrielle aurait acquis, au voisinage du lac Saint-John, des chutes d'eau devant être utilisées pour la fabrication de l'acide nitrique en partant de l'azote atmosphérique.

Récupération du molybdate d'ammoniaque. —

M. J. A. PRESCOTT (*Pharmaceutical Journal*, 1913, II, p. 390). — La méthode de récupération proposée par l'auteur est basée sur la précipitation de l'acide molybdique par un acide en excès. Les résidus d'analyse de phosphates sont concentrés dans une capsule, et, si ceux à réaction acide prédominent, il n'y a pas lieu à une addition d'acide. On obtient un liquide sirupeux, dont la réaction doit être fortement acide, dans lequel se trouve l'acide molybdique avec des cristaux de sulfate et de nitrate d'ammoniaque qui se sont formés par le refroidissement; on recueille sur un filtre l'acide molybdique mélangé d'un peu de phospho-molybdate; on le lave à l'eau froide, et on le redissout par un excès d'ammoniaque; à la solution ammoniacale, on ajoute avec précaution de la mixture magnésienne jusqu'à cessation de précipité de phosphate ammoniaco-magnésien; on concentre la solution filtrée jusqu'à faible volume en présence d'un excès d'ammoniaque, et on laisse cristalliser. L'eau-mère fournit, par concentration, une nouvelle quantité de cristaux, qu'il faut purifier par une deuxième cristallisation. Si, dans les concentrations, tout ou partie du sel ammoniacal avait été surchauffé, il pourrait donner une solution bleue par addition d'ammoniaque, à cause de la présence d'oxydes inférieurs du molybdène. Une addition convenable d'eau oxygénée à la solution suffirait pour les transformer en acide molybdique et pour décolorer cette solution.

Ch. P.

Saccharine dans les produits alimentaires. —

M. F. CECCHERELLI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1913, p. 641). — En l'état actuel de nos connaissances, il n'y a pas de criterium certain pour la recherche de la saccharine.

On ne peut affirmer la présence de ce corps que lorsque, après traitement par le permanganate de potassium, on obtient un résidu fortement sucré, ne donnant pas la réaction salicylique directe, mais la donnant après fusion avec la soude à 250°.

Le résidu doit contenir la quantité correspondante de soufre, former un sel d'argent insoluble contenant 37 p. 100 d'argent métallique et donner la réaction de Tarugi-Lenci.

Cette réaction s'effectue sur quelques milligr. du résidu introduits dans un tube à essai avec une ou deux gouttes de SO^4H^2 ; on chauffe jusqu'à formation de fumées blanches; on laisse refroidir; on ajoute quelques cc. d'eau, et l'on neutralise par la soude.

Dans un autre tube, on met un cristal d'acide phénique, un peu de soude et la solution précédente; on ajoute alors goutte à goutte une solution récente d'hypochlorite de soude, qui doit produire une coloration bleue.

Cette réaction se produit sur l'azote imidique de la saccharine, qui se transforme en azote amidique. A. D.

Emploi de la digitonine pour doser l'insaponifiable dans les graisses et les huiles officinales et dans la lanoline. — M. HANS SALOMON (*Berichte pharmac. Gesellschaft*, 1914, p. 189). — La partie insaponifiable des huiles végétales contient de la phytostérine ; celle des huiles et graisses animales renferme de la cholestérine, et c'est sur le point de fusion de ces principes ou de leurs acétates qu'on se base pour retrouver les huiles végétales dans les huiles ou graisses animales.

Après que Windaus eut découvert la propriété que possède la digitonine de précipiter la cholestérine, on fut amené à précipiter la phytostérine et la cholestérine dans les huiles et les graisses.

Voici le procédé que propose l'auteur : on prend 50 ou 100 gr. de la matière grasse à examiner, qu'on saponifie à l'aide de la potasse alcoolique ; on agite avec l'éther le produit de la saponification ; on distille la solution étherée après lavage à l'eau distillée ; le résidu est desséché à l'étuve et pesé. La partie insaponifiable brute ainsi obtenue est dissoute à chaud dans l'alcool ; on ajoute à la solution un excès d'une solution alcoolique de digitonine (pour 0 gr. 40 de résidu insaponifiable, on emploie 1 gr. de digitonine) ; après un repos suffisant, la combinaison digitonique (digitoninestéride) est précipitée ; on l'essore et on la lave à l'éther ; on la dessèche à 40 degrés ; on la traite par 20 cc. d'anhydride acétique, et l'on fait bouillir pendant 10 minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux ; on évapore au bain-marie l'excès d'anhydride acétique ; on dissout le résidu dans 50 cc. d'alcool absolu.

Afin de séparer les acétylstérines, on ajoute de l'eau distillée goutte à goutte jusqu'à apparition d'un trouble ; on laisse reposer ; on ajoute de nouveau de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce qu'on en ait employé en tout 25 cc. ; on filtre sur un tampon de coton ; on lave les cristaux avec l'alcool à 70°, et on les dissout ensuite dans l'éther ; on évapore la solution étherée ; on dessèche à l'étuve l'acétylstérine obtenue comme résidu, et on la pèse. La détermination du point de fusion doit être faite sur un produit plusieurs fois recristallisé dans l'alcool absolu.

Pour séparer la partie solide et la partie liquide de l'insaponifiable, on malaxe le produit avec l'éther de pétrole bouillant à 50°, en opérant au contact d'un mélange réfrigérant ; on dissout ainsi la partie liquide ; par concentrations et refroidissements successifs, on peut enlever à l'éther de pétrole à peu près la totalité de la partie solide, et l'on obtient finalement la portion liquide de l'insaponifiable.

Lorsqu'on a précipité d'abord, par la digitonine, la partie solide de l'insaponifiable, on obtient facilement la portion liquide; le filtratum étant débarrassé du digitoninestéride, on l'additionne d'eau, et l'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther; la partie liquide passe dans l'éther, tandis que la digitonine reste en solution; on lave à l'eau distillée la solution étherée; on filtre; on évapore l'éther, et l'on pèse l'extrait visqueux qui reste comme résidu.

Voici quelques résultats obtenus par l'auteur avec diverses matières grasses :

MATIÈRES GRASSES	Insaponifiable p. 100 de matières grasses	Composition de l'insaponifiable		Point de fusion de l'acétate
		partie liquide p. 100	partie solide p. 100	
Axonge.	0.27	35.60	64.40	114°
Huile d'amandes	0.26	27.80	72.20	119—120°
— d'arachide	0.46	15.31	84.69	125—127°
— de lin.	1.21	67.60	32.40	127—129°
— d'olive	0.60	68.46	31.54	124—125°
— de ricin	0.33	43.45	56.55	125—127°
— de sésame	1.37	0.19	99.81	125—126° ⁵
— de foie de morue . . .	0.71	23.10	76.90	114°
Beurre de cacao.	0.36	41.70	58.30	129°

L'auteur a constaté que c'est à la partie liquide de l'insaponifiable de l'huile de sésame qu'est due la réaction de Bandouin.

Il a étudié une lanoline anhydre, qui contenait 51,60 d'insaponifiable, dont 43 p. 100 étaient précipitables par la digitonine. Le point de fusion de l'acétate de cholestérine obtenu était de 113°.

La paraffine et la vaseline n'étant pas précipitables par la digitonine, on comprend que l'emploi de ce réactif permette de reconnaître leur présence dans la lanoline.

Réaction colorée de la papavérine. — M. L. WARRENS (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 641). — En traitant le ferricyanure de papavérine par le réactif de Marquis (1), il se produit une coloration bleue, virant au violet, puis au vert, et finalement au jaune-brun. On observe à peu près les mêmes colorations en soumettant au même réactif un mélange d'alcaloïde et de ferricyanure de potassium. Dans ce cas, la couleur initiale est plutôt bleu-verdâtre.

Sur 39 alcaloïdes essayés par le même réactif, un seul, un alcaloïde non dénommé, retiré de la sanguinaire, possède à peu

(1) Solution d'acide oxyméthylsulfonique dans l'acide sulfurique.

près les mêmes caractères que la papavérine. Mais cet alcaloïde de la sanguinaire se distingue en ce qu'il donne, avec l'acide sélénieux, une couleur violet-pourpre intense, tandis que, avec la papavérine, il se produit une coloration verte. C. P.

Succédanés du coton, des nitrates et du camphre en Allemagne (*The Chemist and Druggist* du 15 janvier 1916). — D'après une communication faite par le président de la Chambre de commerce de Brême à l'Association des commerçants de cette ville, l'industrie allemande n'aurait plus besoin, après la guerre, d'acheter à l'étranger le coton, les nitrates et le camphre. On aurait réussi, durant le blocus qui enserrait les empires du centre, à perfectionner la fabrication de la cellulose du bois, des nitrates et du camphre synthétiques de manière à suppléer aux produits achetés précédemment à l'étranger.

Caractérisation du sang par les cristaux d'hémine. — MM. W. BEAM et G. A. FEAK (*The Chemist and Druggist* du 4 septembre 1915). — Les auteurs signalent un procédé facile pour obtenir les cristaux d'hémine, dont la formation est utilisée pour caractériser la présence du sang. On immerge un mince filament de coton dans le liquide contenant du sang ; on maintient ce filament sur le bord d'un tube à essai ; le liquide s'évapore, et il se forme, sur le filament, des cristaux d'hémine, qu'on reconnaît au microscope avec un grossissement de 25 diamètres.

Acide picrique employé comme antiseptique. — M. H. L. TIDY (*Lancet*, 1915, p. 604). — L'auteur a constaté qu'une solution d'acide picrique à 0 gr. 165 p. 100 agit comme bactéricide sur les cultures de bacille typhique aussi énergiquement qu'une solution d'acide phénique au centième.

Dosage du thiophène dans la benzine. — MM. PAOLINI et SILBERMANN (*Pharmaceutical Journal*, 1916, p. 25). — Le réactif est préparé en dissolvant à chaud dans l'acide acétique pur un léger excès d'oxyde mercurique.

Au liquide refroidi on ajoute la benzine, et le mélange est porté au bain-marie bouillant pendant 15 minutes. On obtient un précipité de thiophène tétramercuracétate, qui est lavé à l'éther, séché à 100° et pesé. A. D.

NOUVELLES. ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DEMANDE pour les Etats-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste capable d'installer et de diriger une usine électrolytique pour le traitement des chlorures (soudes et potasses). — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir. Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste ou un chef de fabrication capable de diriger une potasserie — production et raffinage de salins. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir. Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour la Californie (Etats-Unis d'Amérique) un ingénieur, un chimiste ou un contre-maitre capable de monter le procédé Leblanc pour le traitement des sulfates de soude et de potasse, et, au besoin, pour prendre la direction de la fabrication. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20, boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'emploi du sesquichlorure de titane dans les analyses volumétriques par réduction,

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

Dans un précédent article (1), nous avons mentionné l'emploi qu'on peut faire du sesquichlorure de titane dans l'analyse qualitative.

Ce réactif peut rendre également de grands services en analyse volumétrique, car il peut être employé pour effectuer toute une série de dosages.

La méthode que nous proposons est d'une application générale et permet de doser, avec une grande exactitude, la plupart des corps qui sont facilement réductibles, tels que les sels ferriques et cuivriques, le chrome et le vanadium à l'état de chromates et de vanadates, le titane après réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique; elle se prête aussi aux nombreux dosages indirects dans lesquels on utilise l'oxydation des sels ferreux et la réduction ou la précipitation des chromates et des bichromates.

Knecht a proposé, il y a quelques années, l'emploi de ce réactif pour le dosage du fer; mais cette méthode ne présentait pas d'avantages sur celle au chlorure stanneux, à cause de la difficulté de reconnaître le point exact auquel la réduction est terminée. Nous sommes arrivé à modifier ce procédé par l'emploi d'indicateurs très sensibles, permettant de saisir, avec la plus grande netteté, le terme de la réaction.

Nous utilisons dans ce but des solutions de certaines matières colorantes, notamment du *bleu de méthylène*; aussitôt que tout le sel ferrique est réduit, le liquide bleu se décolore. Le chlorure ferreux est sans action sur cette matière colorante.

La solution doit être fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique, et il est préférable d'opérer à chaud dans un courant d'acide carbonique.

La présence de l'acide sulfurique ne gêne pas, mais le dosage n'est pas possible en présence de l'acide nitrique ou des nitrates. Les dosages se font comparativement avec des témoins préparés avec des solutions de titre connu du corps à doser et dans les mêmes conditions de température et de dilution, et aussi en

(1) *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 1.

présence du même nombre de gouttes d'indicateur. Pour des dosages délicats, on peut, par un essai à blanc, tenir compte de la quantité de solution titanique nécessaire pour décolorer le bleu de méthylène.

Si l'on veut opérer à froid, avec des solutions faiblement acides, on peut utiliser comme indicateur une solution de tungstate de soude ; dès qu'il y a un excès de $TiCl^3$, le liquide se colore en bleu par réduction de l'acide tungstique.

Dosage du fer. — Les sels ferriques sont réduits d'après la formule suivante :



Solutions nécessaires :

1. Solution de sesquichlorure de titane à 6 gr. par litre environ ;
2. Solution titrée de chlorure ferrique ;
3. Solution de bleu de méthylène à 0,2 p. 100 environ ;

La solution de $TiCl^3$ est préparée en diluant la solution du commerce à 15 p. 100. Cette liqueur s'oxydant rapidement au contact de l'air, on doit la conserver sous une couche d'huile minérale, dans un flacon muni à sa base d'une tubulure latérale, communiquant par un tube de caoutchouc à la base de la burette, qui peut, de cette façon, être automatiquement remplie.

La solution de chlorure ferrique est préparée comme pour la méthode au chlorure stanneux. On peut la remplacer par une solution d'alun ferrique ammoniacal, préparée en pulvérisant et desséchant ce sel entre des feuilles de papier buvard et dissolvant 8 gr. 606 d'alun dans un litre d'eau distillée à 15° ; chaque cc. renferme 0 gr. 001 de fer.

Titrage. — On prélève 50 cc. de la solution ferrique ; on l'acidifie à l'aide de 10 cc. d'HCl, et l'on ajoute 3 à 4 gouttes de l'indicateur ; on chauffe au bain-marie. L'opération peut être effectuée dans un ballon à fond plat, muni d'une tubulure latérale par laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique pendant le titrage. On peut aussi ajouter à la solution, au moment du titrage, un fragment de magnésite ou un comprimé de bicarbonate de soude.

On laisse couler lentement la liqueur titanique jusqu'à ce qu'une goutte provoque la décoloration complète du liquide ; le virage est d'une grande netteté.

Dosage. — Le dosage est effectué sur les solutions à analyser de la même façon et dans les mêmes conditions que le titrage, en employant, autant que possible, les mêmes quantités de liquide pour chaque essai et le même nombre de gouttes d'indicateur.

DOSAGE DU FER DANS LES MINÉRAIS.

a) *Dosage du fer total.* — On pèse 0 gr. 5 à 1 gr. de minerai très finement pulvérisé, qu'on calcine au rouge sombre et qu'on attaque ensuite par 15 ou 20 cc. d'HCl. Lorsque la dissolution est effectuée, on s'assure que la liqueur ne renferme pas de fer au minimum ; si l'on a constaté la présence d'un peu de sel ferreux, on ajoute un ou deux cristaux de chlorate de potasse, et l'on maintient à l'ébullition jusqu'à élimination complète de vapeurs de chlore ; on dilue avec de l'eau de manière à compléter 250 cc. ; on prélève 50 cc. du liquide, et l'on titre avec la liqueur titanique.

b) *Dosage du fer à l'état ferrique.* — On attaque dans un petit ballon 0 gr. 30 ou 0 gr. 40 de minerai finement pulvérisé ; le ballon est muni d'un bouchon traversé par deux tubes de verre, dont l'un sert à faire arriver un courant de gaz carbonique pour éviter l'oxydation du fer ferreux ; après dissolution complète, on laisse refroidir dans l'atmosphère d'acide carbonique, puis on dilue avec de l'eau bouillante ; on ajoute quelques gouttes de solution de bleu de méthylène, et l'on titre.

DOSAGE DU TITANE.

Principe de la méthode. — La solution contenant le titane est traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, qui réduisent le fer à l'état de chlorure ferreux et le titane à l'état de sesquichlorure ; après réduction complète, la liqueur est filtrée dans un ballon contenant une quantité exactement mesurée de solution titrée de chlorure ferrique ; on ajoute l'indicateur, et l'on dose l'excès de sel ferrique par la liqueur titanique.

Pratique du dosage. — Neumann et Murphy ont décrit une méthode de dosage du titane au moyen d'une solution de bleu de méthylène (1). Nous leur empruntons le mode opératoire indiqué par eux pour la réduction du fer et du titane.

La solution de la substance, alliage ou minerai, obtenue par fusion avec le bisulfate de potasse ou le peroxyde de sodium, doit être limpide ; elle est introduite dans un ballon à fond plat avec 30 à 35 cc. d'HCl, environ 2 gr. de poudre de zinc et quelques grenailles ; le flacon est bouché à l'aide d'un bouchon muni d'une soupape de Bunsen ; au bout d'une heure, on ajoute encore un peu de poudre de zinc, et, quelques minutes après, on filtre rapidement dans un ballon contenant 40 ou 50 cc. de la solution

(1) *Zeitsch. für anorg. Chemie*, 1913 et *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 181.

titrée de sel ferrique, et à l'intérieur duquel on fait arriver un courant d'anhydride carbonique.

Dans un autre ballon, on verse la même quantité de la liqueur ferrique, et l'on dilue au même volume que l'essai, avec de l'acide chlorhydrique dilué; on ajoute dans chaque ballon, le même nombre de gouttes de bleu de méthylène, et l'on ajoute avec précaution la solution de chlorure de titane jusqu'à décoloration, en ayant soin d'opérer dans un atmosphère d'acide carbonique.

Le témoin donne le titre de la solution titanique, qu'on calcule en TiO^2 , et la différence de cc. entre les deux titrages, multipliée par le titre, indique la quantité d'acide titanique contenu dans l'essai.

Voici les résultats de quelques dosages effectués sur des solutions d'acide titanique obtenues par fusion avec le bisulfate de potasse :

	Pesé	Trouvé
TiO^2 . . .	0,05	0,04944
» . . .	0,04	0,03974
» . . .	0,02	0,01980

Les mêmes essais, effectués en présence de fortes proportions de fer, ont donné des résultats tout aussi satisfaisants.

DOSAGE DU CHROME.

Les chromates sont facilement réduits en sels chromiques par le sesquichlorure de titane.

On opère de la même façon que pour le titrage du fer : la solution de chromate alcalin est additionnée d'HCl et chauffée au bain-marie ; on ajoute quelques gouttes de bleu de méthylène, et l'on titre dans un courant d'acide carbonique. Le virage est très net, malgré la formation du sel de chrome vert, mais il est préférable d'opérer avec des solutions diluées.

Cette méthode est particulièrement recommandable pour le dosage de petites quantités de chrome.

On détermine le titre de la solution titanique en effectuant des essais témoins avec une liqueur titrée de bichromate de potasse. On peut, par le même procédé, doser le vanadium amené à l'état de vanadate alcalin.

DOSAGE DU CUIVRE.

Les sels cuivriques sont réduits à chaud, en solution sulfurique ou chlorhydrique, à l'état de sels cuivreux :



\ Pour saisir la fin de la réaction, on ne peut pas employer le bleu de méthylène, car il est réduit avant le cuivre. Cette particularité permet de doser le fer en présence du cuivre.

Pour le dosage du cuivre, nous employons comme indicateurs d'autres matières colorantes : la *safranine* ou l'*induline*, qui ne sont décolorées que lorsque tout le cuivre est réduit.

On détermine le titre de la solution titanique au moyen d'une solution renfermant 3 gr. 93 de sulfate de cuivre cristallisé pour un litre d'eau à 15°; 1 cc. de cette liqueur renferme 0 gr. 001 de cuivre.

Pour doser simultanément le fer et le cuivre, on prélève deux échantillons sur la solution à examiner. Dans l'un on ajoute, comme indicateur, le bleu de méthylène; le deuxième est additionné de safranine ou d'induline; on chauffe les ballons au bain-marie, et l'on titre.

Le premier essai donne la teneur en fer; l'autre la somme fer et cuivre.

On compare avec des témoins préparés en mélangeant en proportions convenables les solutions titrées de sel ferrique et de sulfate de cuivre et en opérant dans les mêmes conditions de dilution et de température.

Ces quelques exemples de dosages laissent entrevoir que le procédé peut s'appliquer à beaucoup de substances réductibles et qu'on peut arriver à combiner un grand nombre de méthodes directes ou indirectes, qui pourront rendre des services dans certains cas particuliers. C'est ainsi que le chlorure de titane a été préconisé pour le dosage de l'eau oxygénée, des perborates et des percarbonates (1). Il peut avantageusement remplacer le chlorure stanneux, qui n'a pas rendu les services qu'on pouvait en attendre, parce que son action varie selon la concentration des solutions; l'action réductrice du sesquichlorure de titane est beaucoup plus régulière et plus énergique.

Si l'emploi de ce réactif ne s'est pas encore généralisé, c'est certainement parce qu'on ne possédait pas d'indicateur permettant de caractériser la fin de la réaction.

(1) MOSER et LEELING, *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1913, p. 73.

Sur la réduction de l'acide sélénique,

Par MM. ECHSNER DE CONINCK et CHAUVENET.

Dans nos expériences, nous avons employé un acide sélénique blanc, de densité 1,4.

Si l'on mélange de l'acide formique concentré avec un léger excès d'acide sélénique, et si l'on chauffe peu à peu à l'ébullition, il se dégage CO^2 ; il y a réduction, et il se dépose du sélénium rouge-brun foncé.

L'acide oxalique cristallisé se dissout à chaud dans l'acide sélénique ; si l'on maintient l'ébullition pendant un temps suffisamment long, il se dégage CO^2 , il y a réduction partielle et séparation de sélénium rouge-brun foncé.

Nous avons obtenu la même variété de sélénium en employant, à chaud, les acides malonique et pyruvique. En opérant avec l'acide acétique et l'acide succinique, il n'y a pas eu de réduction. La variété de sélénium rouge-brun obtenue était amorphe et insoluble ou très peu soluble dans le sulfure de carbone ; elle paraissait identique avec celle qui se dépose lorsqu'on réduit l'acide sélénique par l'anhydride sulfureux.

(Institut de chimie de Montpellier, 9 mai 1916).

Dosage du plomb à l'état de sulfite de plomb,

Par M. H. PELLET.

Le n° 5 du 13 mai 1916 des *Annales de chimie analytique* contient une note de M. G. S. Jamieson, indiquant que le plomb peut être dosé sous forme de sulfite.

Nous devons faire remarquer que nous avons décrit ce procédé dans la *Sucrierie Belge* et dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrierie et de distillerie de France et des Colonies* (n° 5, novembre 1913, pages 362 et suivantes). Nous avons étudié ce procédé pour doser le plomb restant dans les solutions de mélasses de betterave et de canne après leur traitement au moyen du sous-acétate de plomb. Nous avons constaté que ce procédé est très exact et permet un dosage facile et rapide du plomb, même en présence d'une certaine quantité de chaux ; dans les mélasses qui souvent renferment de la chaux, on ne peut utiliser ni les oxalates, ni les carbonates, ni les phosphates pour précipiter le plomb.

De plus, nous avons reconnu que le sucre et les matières organiques contenues dans la mélasse ne nuisent en rien à l'exacti-

tude du procédé, ce qui n'est pas toujours le cas pour certaines méthodes usitées.

En outre, nous avons observé que le sulfite de plomb est plus insoluble que le carbonate de plomb, surtout en présence du sucre et des principes organiques de la mélasse.

C'est pourquoi, dans la préparation des liquides impurs destinés à être invertis par l'invertase, après le traitement par le sous-acétate de plomb, le plomb restant dans le liquide devant être éliminé, on a choisi de préférence l'acide sulfureux pour obtenir un liquide complètement débarrassé des moindres traces de plomb, qui sont très nuisibles à l'action de l'invertase.

Le sulfite de plomb est facilement formé par un courant de gaz sulfureux, et le mieux est d'utiliser un siphon d'acide sulfureux comprimé. Le liquide doit renfermer un excès d'acide sulfureux. Si la solution primitive est trop acide, et surtout si elle contient des acides minéraux, il suffit de saturer la solution à l'aide de la soude et, au besoin, de saturer le liquide légèrement alcalin par l'acide acétique, qui ne gêne pas l'opération.

Le sulfite de plomb peut être recueilli sur deux filtres tarés, mais, comme souvent les premières parties du liquide filtrent troubles et qu'il est indispensable de procéder à une deuxième filtration, on ne peut pas mettre les deux filtres l'un dans l'autre. On opère alors comme suit : les deux filtres ayant le même poids, on recueille le précipité sur l'un d'eux, et le liquide est refiltré jusqu'à ce qu'il soit limpide ; le liquide limpide est ensuite repassé sur le filtre témoin, qui subit ainsi le même traitement que le filtre ayant retenu le sulfite de plomb.

Après lavage convenable, on sèche et l'on pèse ; le sulfite de plomb $\times 0,721$ donne le plomb métallique.

Lorsqu'on dose le plomb dans les liquides impurs, tels que la mélasse traitée par le réactif plombique, le sulfite de plomb est un peu coloré ; mais cela ne nuit en rien à l'exactitude des résultats.

Ce procédé de dosage de plomb est très rapide et très simple et peut recevoir de nombreuses applications.

On évite ainsi l'emploi de l'hydrogène sulfuré, ainsi que les manipulations destinées à transformer le sulfure de plomb en sulfate de plomb, manipulations au cours desquelles il est souvent facile de constater la perte du métal par réduction. En tout cas, s'il n'y a pas de pertes en prenant certaines précautions, il y a toujours du plomb réduit par le filtre, qui exige alors un traitement par l'acide nitrique, suivi d'une nouvelle calcination en présence de l'acide sulfurique en excès.

D'autre part, parmi les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, le plomb est le seul qui soit précipitable par l'acide sulfureux, ce qui est un avantage pour la séparation complète de ce métal d'avec les autres métaux du même groupe.

Recherche de l'arsenic dans le sulfate de soude officinal,

Par M. P. CARLES.

Le sulfate de soude des pharmacies constitue deux espèces bien distinctes. La première donne, avec l'eau distillée, une solution limpide; l'autre fournit, dans les mêmes conditions, une solution louche. Ce louche, d'intensité variable, est acceptable ou non, selon qu'on est à la campagne ou à la ville ou dans tel quartier de cette ville, ou encore que le médicament est plus ou moins demandé par la médecine vétérinaire. L'espèce donnant une solution limpide répond seule à toutes les exigences du Codex. Il n'en est pas de même de l'autre, qui parfois précipite abondamment au contact du nitrate d'argent.

Si, après en avoir fait dissoudre 50 gr. environ dans le minimum d'eau distillée froide, on verse la solution ainsi obtenue sur un filtre sans plus de 9 centim. de diamètre, si on lave ensuite le papier et si on l'incinère, on constate que l'insoluble est constitué par une poussière impalpable, dans laquelle domine l'oxyde de fer; on dirait de l'ocre ou un limon desséché.

Comme, pour la préparation de ce sulfate sodique, l'industrie décompose le sel marin par l'acide sulfurique; comme il est très avantageux d'utiliser, pour cette fabrication, l'acide sulfurique des pyrites, qui est toujours plus ou moins arsenical; comme, enfin, en dépit des purifications par simples cristallisations, le sulfate de soude préparé conserve de l'arsenic dans les 56 p. 100 d'eau qu'il renferme normalement, le Codex recommande de l'éprouver à l'appareil de Marsh.

Un semblable essai est facile dans un laboratoire de chimie, mais il n'en est pas de même dans l'officine du pharmacien.

M. Bougault a bien indiqué; il y a peu d'années (1), un procédé plus simple de déceler la présence de l'arsenic, mais ce procédé ne nous a pas donné de résultats satisfaisants dans l'essai du sulfate de soude. Peut-être est-ce parce que l'arsenic se cache en partie sous forme d'arséniate ferrique dans la fine poussière dont nous avons parlé plus haut et dont la séparation est difficile.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 382.

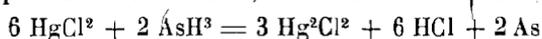
Dans tous les cas, voici un autre mode d'essai que le pharmacien peut aisément pratiquer et qui permet d'opérer sur une assez grande quantité de matière. Ce fait vaut la peine d'être pris en considération, alors qu'il s'agit d'un sel qui renferme plus de la moitié de son poids d'eau normale, sans compter le dissolvant. Enfin, nous ajouterons que, avec ce procédé, les moindres traces d'arsenic se manifestent avec intensité et selon une gamme assez éloquente.

On introduit dans un flacon ordinaire 100 gr. environ d'eau distillée, 5 gr. d'acide sulfurique pur et 5 gr. de zinc également pur; on reçoit l'hydrogène qui se dégage sur un chapeau de papier blanc à filtrer, de 4 à 5 centim. de diamètre, préalablement mouillé avec une solution de sublimé au centième et desséché avant d'être mis en place; on rabat les bords du papier de façon à coiffer le goulot du flacon, et on le maintient en place par un moyen quelconque.

Si, au bout de 3/4 d'heure ou une heure, le papier est resté blanc, c'est que les réactifs employés sont purs; on introduit alors dans le flacon 25 gr. environ du sel suspect; on agite pour le dissoudre, et on laisse la réaction se produire.

La présence de l'arsenic se manifeste sur la feuille de papier par une coloration allant du jaune-serin au brun le plus foncé, en passant par le soufre doré, chacune de ces nuances correspondant à la quantité d'arsenic contenue dans le sulfate de soude.

La tache est produite par l'hydrogène arsénié et est constituée surtout par de l'arsenic réduit, en vertu de la réaction suivante :



Nous estimons que, dans l'essai du sulfate de soude et de beaucoup d'autres sels, cette réaction est capable de dénoncer 1 centième de milligr. d'arsenic dans 100 gr. de sel.

Nous avons spécialement appliqué ce mode d'essai à la recherche de l'arsenic dans la crème de tartre cristallisée ou réduite en poudre impalpable.

Recherche de l'acide salicylique dans les vins,

par M. X. ROCQUES.

La réaction violette que donne l'acide salicylique avec le perchlorure de fer est, comme on le sait, d'une très grande sensibilité. D'autre part, on a signalé, dans certains vins naturels, la présence d'une trace d'acide salicylique ou tout au moins d'une substance donnant la réaction violette par le perchlorure de fer.

Enfin, il existe dans les vins des substances tanniques, qui sont partiellement solubles dans certains des dissolvants utilisés pour effectuer la recherche de l'acide salicylique et qui donnent, au contact du perchlorure de fer, des colorations pouvant, soit masquer la réaction d'une trace d'acide salicylique, soit donner une coloration pouvant faire soupçonner la présence de cet acide.

Voici quel est le procédé très simple que nous employons pour effectuer cette recherche :

Dans une fiole conique de 250 cc., on verse 20 cc. du vin à examiner; on ajoute 1/2 cc. d'acide sulfurique au tiers; on mélange, puis on ajoute 15 cc. de benzine; on bouche la fiole, et on laisse en contact jusqu'au lendemain, sans agiter. La surface de contact entre les deux liquides étant considérable (le diamètre du fond de la fiole est d'environ 8 centim.), l'acide salicylique passe dans le dissolvant; le lendemain, on sépare la benzine dans une boule à robinet, et on la verse dans un tube à essai; on ajoute environ 1 cc. d'une solution *récemment préparée* et très diluée de perchlorure de fer (2 gouttes de perchlorure de fer liquide pour 50 cc. d'eau); on agite vivement (il n'y a pas à craindre qu'il se fasse une émulsion); on laisse reposer, et l'on examine la coloration de la couche inférieure.

Si le vin à examiner renferme seulement 2 milligr. d'acide salicylique par litre (soit 0 milligr. 04 pour la prise d'essai), on obtient une légère coloration violacée; avec 4 milligr. d'acide salicylique par litre, la coloration est très nette.

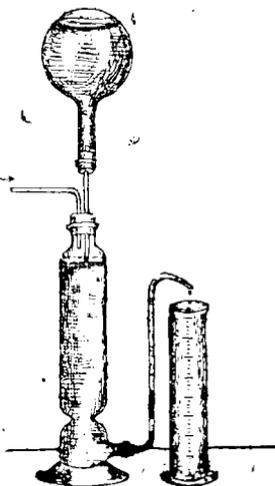
REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Appareil pour mesurer l'acide carbonique résultant d'une fermentation alcoolique. — M. LINDET (*Annales des falsifications* de septembre-octobre 1915). — L'appareil utilisé par M. Lindet pour mesurer le volume d'acide carbonique qui se dégage au cours d'une fermentation alcoolique consiste en une éprouvette à dessécher les gaz, qui porte une tubulure à sa partie inférieure; de cette tubulure part un tube deux fois recourbé, dont la courbure supérieure est légèrement inclinée et effilée, pour permettre au liquide contenu dans l'éprouvette de s'écouler goutte à goutte dans une éprouvette graduée; le niveau de la courbure supérieure du tube est de 3 ou 4 centimètres au-dessous de l'ouverture de l'éprouvette tubulée. Cette éprouvette est remplie de pétrole (dans lequel l'acide carbonique

ne peut se dissoudre) jusqu'à ce niveau d'écoulement. Dans l'ouverture de la même éprouvette est fixé un bouchon à deux trous, dans l'un desquels passe un tube recourbé qui amène dans l'appareil l'acide carbonique; dans l'autre tube passe un tube droit, taillé en biseau, fixé lui-même dans le col d'un ballon renversé rempli de pétrole.

Sous la pression de l'acide carbonique ou, au début, de l'air contenu dans le flacon de fermentation, le liquide de l'éprouvette tubulée s'écoule goutte à goutte dans l'éprouvette graduée, et, au fur et à mesure que le niveau baisse, le pétrole écoulé est immédiatement remplacé par le pétrole du ballon d'alimentation; le niveau du liquide dans l'éprouvette tubulée reste constant.

Le volume du pétrole déplacé correspond à celui de l'acide carbonique dégagé.



Caractérisation de l'acide picrique dans les urines. — M. PECKER (*Société de biologie, séance du 18 décembre 1915*). — M. Pecker a examiné un assez grand nombre d'urines provenant d'ictériques vrais ou soupçonnés d'avoir ingéré de l'acide picrique, et il a confirmé par l'expérimentation sur le chien la méthode de recherche à laquelle il a eu recours. Cette méthode consiste à prendre 50 cc. d'urine, qu'il additionne de 5 cc. de SO_4H^2 au demi et de 2 à 3 cc. de solution de permanganate de potassium à 15 p. 100 jusqu'à décoloration de l'urine; on obtient ainsi un liquide jaune-paille, qu'on traite par l'éther; on sépare par décantation la solution étherée; on l'additionne de sulfate de sodium anhydre pour enlever l'eau qu'elle peut contenir; on l'évapore au bain-marie; on obtient ainsi, si l'urine renferme des produits de transformation de l'acide picrique, un résidu de couleur jaune-soufre; dans le cas où ce résidu possède une teinte rougeâtre, on le reprend à chaud par 2 gouttes d'acide nitrique, et l'on évapore. En reprenant le résidu par l'eau, on obtient une solution jaune, sur laquelle on exécute les réactions de l'acide picrique :

1° Teinture de la laine, qui vire au rouge au contact du sulfhydrate d'ammoniaque;

2° Addition de cyanure de potassium, qui donne une coloration rouge-cerise, puis pourpre, d'isopurpurate alcalin;

3° On imprègne de solution une bandelette de papier à filtrer;

on la fait sécher; on ajoute sur la bandelette quelques gouttes de solution de carbonate de sodium; on fait sécher de nouveau; on place la bandelette dans une fiole contenant de l'eau de laurier-cerise, qui dégage de l'acide cyanhydrique; si l'on facilite la réaction à l'aide d'une douce température, la bandelette prend une teinte saumon.

En définitive, les urines d'ictère simulé par ingestion d'acide picrique ont une couleur qui varie de l'orangé au brun-malaga, sans reflet verdâtre; elles ne renferment ni albumine, ni pigments biliaires, ni urobiline, ni hémoglobine; après défécation par l'acétate neutre de plomb à 30 p. 100, elles donnent un liquide coloré en jaune.

L'acide picrique se transforme dans l'économie et subit une série de réductions qui déterminent la formation de dérivés aminés, lesquels contractent des combinaisons avec les acides et les bases de l'économie, et qu'on peut retransformer par oxydation en acide picrique; c'est cette oxydation que détermine le permanganate de potassium, dans le procédé ci-dessus décrit.

Les dérivés qui se forment dans l'organisme sont d'autant plus difficiles à oxyder que l'élimination a été plus lente; c'est ce qui se produit lorsque l'acide picrique est ingéré par petites doses; si cet acide est absorbé à haute dose, il s'élimine trop rapidement pour être complètement transformé, et l'on peut alors en retrouver dans l'urine, en traitant celle-ci par l'éther après l'avoir additionnée d'acide sulfurique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination de l'uranium et du vanadium dans leurs minerais. — MM. W. F. HILLEBRAND et RANSOME (*Report on uranium, radium and vanadium. Dep. of Interior-Washington, 1914, p. 82*). — Ces méthodes s'appliquent à la carnotite, mais non à la pechblende.

Dosage du vanadium. — On grille le minerai doucement pour détruire la matière organique; on fait bouillir pendant un quart d'heure avec HCl; on filtre; le résidu insoluble, lavé et incinéré, est traité par quelques gouttes de SO^4H^2 , puis évaporé plusieurs fois en présence de l'acide fluorhydrique; on chauffe jusqu'à production de fumées d'anhydride sulfurique; on reprend par SO^4H^2 ; on chauffe, et l'on dissout dans l'eau.

On peut aussi fondre le résidu avec du carbonate de sodium, reprendre par l'eau, filtrer et ajouter le filtrat à la partie filtrée principale.

L'ensemble est évaporé avec SO^4H^2 jusqu'à production de

fumées blanches ; on reprend par l'eau, et l'on traite par l'hydrogène sulfuré, d'abord à chaud, puis à froid ; on filtre et on lave ; on chasse l'hydrogène sulfuré, puis on oxyde par l'eau oxygénée ; on évapore jusqu'à production de fumées blanches ; on reprend plusieurs fois par HCl concentré, afin de réduire V^{2O^5} en V^{2O^4} ; on reprend par l'eau ; on titre au moyen du permanganate de potassium à 60-70°. Dans les indications données par M. Campagne (*Analyse des aciers*), la réduction par HCl a lieu avant l'évaporation avec SO^4H^2 , il faut alors prendre soin de ne pas pousser cette dernière opération plus loin que le temps requis pour chasser HCl, car, après cet instant, il peut y avoir une lente oxydation de V^{2O^4} .

Dosage de l'uranium. — On traite le minerai à froid par HCl dilué (1 : 1) pendant 15 minutes ; on filtre ; on précipite par H^2S (à chaud et pendant assez longtemps dans le cas de la présence de l'arsenic) ; on filtre ; on fait bouillir le filtrat pour chasser H^2S ; on évapore à siccité, et l'on convertit en nitrates par évaporation à siccité avec AzO^3H ; on traite le résidu à l'eau froide et l'on filtre sur un petit filtre en lavant avec un peu d'eau.

De cette manière, la presque totalité du nitrate d'uranium est en solution, tandis qu'il y a peu ou pas de vanadium.

On redissout le résidu dans AzO^3H , et l'on évapore à siccité dans une petite capsule de porcelaine ; on verse AzH^3 sur le résidu, et on laisse en contact pendant quelque temps, afin de dissoudre la majeure partie du V^{2O^5} ; on filtre sur un petit filtre ; on redissout le résidu de ce filtrat dans AzO^3H ; on évapore à siccité, et l'on reprend une seconde fois par AzH^3 ; on dissout enfin le résidu final dans AzO^3H , et l'on ajoute à la solution principale du nitrate d'uranium ; on neutralise par AzH^3 , et l'on ajoute du carbonate de sodium et du sulfhydrate d'ammonium ; on laisse reposer pendant 24 heures dans un vase bouché ; on filtre ; on lave à l'eau contenant un peu de carbonate de sodium et de sulfhydrate d'ammonium ; on évapore le filtrat dans une grande capsule de porcelaine ou de platine ; on calcine doucement ; on redissout dans AzO^3H ; on filtre s'il est nécessaire, et l'on précipite l'uranium par AzH^2 exempt de carbonate ; on filtre ; on lave deux ou trois fois avec de l'eau contenant un peu d' AzH^3 exempt de carbonate ; on redissout ; on précipite de nouveau et on lave comme précédemment ; on calcine, et l'on pèse V^3O^8 impur.

On chauffe avec un peu d' AzO^3H jusqu'à décomposition de V^3O^8 ; on filtre le résidu insoluble (qui peut contenir un peu de silice, d'oxyde de fer et d'alumine), et l'on déduit le poids de celui-ci du poids d'oxyde d'uranium impur ; on divise la solution de ce dernier en deux portions ; on essaie l'une d'entre elles pour acide phosphorique. Si l'on constate la présence de celui-ci, on le déduit du poids trouvé précédemment ; on évapore l'autre

portion avec SO^4H^2 ; on reprend par l'eau, et l'on filtre le sulfate de baryum qui pourrait être présent ; on le déduit s'il y a lieu.

On réduit ensuite le V^2O^5 accompagnant l'oxyde d'uranium par un courant de SO^2 gazeux, ou par du bisulfite d'ammonium pur ; on fait bouillir pour chasser SO^2 dans un courant de gaz carbonique, et l'on titre à 60-70° par le permanganate de potassium ; on déduit, s'il y a lieu, V^2O^5 trouvé de V^3O^5 . On peut aussi procéder de la manière suivante : la deuxième portion de la solution nitrique est reprise par HCl pour réduire V^2O^5 en V^3O^5 ; on évapore avec SO^4H^2 jusqu'à production de fumées blanches ; on filtre s'il y a lieu (à cause de la présence du sulfate de baryum), puis on titre à l'état de V^2O^5 comme dans le dosage du vanadium.

P. T.

Dosage volumétrique de l'uranium dans la carnotite et les minéraux urano-vanadifères. — M. LEDOUX

(*Report on uranium, radium and vanadium. Dep. of Interior-Washington, 1914, p. 85*). — On traite dans un bécher 5 gr. de minerai (ou une quantité ne contenant pas plus de 0 gr. 3 d'uranium métal) par 10 cc. d' AzO^3H ($D = 1.42$) et 20 cc. de SO^4H^2 ($D = 1.84$) ; on couvre avec un verre de montre, et l'on évapore jusqu'à commencement de dégagement de fumées blanches ; on lave le verre de montre avec un peu d'eau ; on ajoute un peu d'eau au bécher ; on mélange, et l'on évapore jusqu'à siccité, en laissant un résidu légèrement humide et contenant environ 2 cc. de SO^4H^2 ; on ajoute 75 à 80 cc. d'eau au résidu, et l'on chauffe jusqu'à dissolution de toutes les substances solubles, puis, sans filtrer, on fait passer H^2S dans la solution chaude ; on filtre, et on lave à l'eau chaude ; on fait bouillir le filtrat pour chasser H^2S , et l'on peroxyde par l'eau oxygénée.

On neutralise le liquide à l'aide du carbonate de sodium, en ajoutant environ 2 gr. en excès ; on additionne de 10 cc. d'eau oxygénée, et l'on fait bouillir pendant 15 minutes ; on filtre, et on lave quatre ou cinq fois à l'eau chaude en agitant le précipité ; on recueille le filtrat dans un bécher ; on passe, à l'aide d'un jet de pissette, le précipité dans un autre bécher, en négligeant la petite partie restant attachée aux parois du filtre ; on dissout le précipité dans un peu de SO^4H^2 dilué ; on neutralise comme précédemment par le carbonate de sodium, avec un excès d'environ 2 gr. ; on ajoute 10 cc. d'eau oxygénée, et l'on fait bouillir ; on filtre sur le premier filtre, et on lave trois fois à l'eau chaude.

Les filtrats des deux précipitations au carbonate de sodium contiennent tout l'uranium et un peu du vanadium.

On ajoute 5 gr. de phosphate d'ammonium et 10 cc. de SO^4H^2 ; on fait bouillir jusqu'à expulsion de tout l'acide carbonique ; on rend légèrement alcalin par AzH^3 , puis faiblement acide par l'acide acétique.

L'uranium est précipité à l'état de phosphate double d'uranium et d'ammonium, et le vanadium reste en solution.

On refroidit le bécher durant trois quarts d'heure dans l'eau glacée ou bien on laisse reposer pendant une nuit. Cette précaution est nécessaire pour la séparation complète du précipité d'uranium.

Le précipité est gélatineux et difficile à laver ; on filtre sur un filtre garni de pâte à papier ; on lave avec une solution à 2 p. 100 de sulfate d'ammonium, en rinçant le bécher et lavant bien en haut du filtre. Lorsque le précipité s'est égoutté, on l'enlève aussi bien que possible du filtre à l'aide d'une baguette de verre, et on le passe dans le bécher ; on lave le filtre pour enlever le vanadium qui peut l'imprégner ; pendant que le filtre s'égoutte, on ajoute un peu de solution de sulfate d'ammonium dans le bécher, et l'on divise parfaitement le précipité ; on ajoute alors 100 cc. de solution de lavage de sulfate d'ammonium ; on agite et l'on filtre comme précédemment. Pour de forts précipités, cette méthode de lavage est plus commode que le traitement direct sur le filtre.

Maintenant, à l'aide d'une baguette de verre, on fait passer le précipité aussi complètement que possible dans le bécher, et l'on dissout le peu qui reste sur le filtre avec SO^4H^2 dilué (1 : 4) chaud, laissant l'acide couler à travers le filtre dans le bécher contenant le précipité ; on lave le filtre à l'eau chaude ; à la solution du bécher, on ajoute 2 gr. de phosphate d'ammonium ; on dilue à 250 cc. avec de l'eau chaude ; on rend légèrement alcalin par AzH^3 ; on fait bouillir pendant quelques minutes, et l'on rend faiblement acide par l'acide acétique ; on refroidit le liquide, et l'on filtre sur le filtre ayant déjà servi, lavant le bécher et le filtre plusieurs fois avec la solution de sulfate d'ammonium ; on enlève ainsi les dernières traces de vanadium s'il s'agit de minerais urano-vanadifères ordinaires, c'est-à-dire ne contenant pas plus de 4 p. 100 d' U^3O^8 et 6 p. 100 de V^2O^5 .

Dans l'analyse des minerais plus riches, une troisième précipitation doit être effectuée pour éliminer tout le vanadium.

On dissout le phosphate d'uranium sur le filtre dans SO^4H^2 dilué chaud (1 : 4), en employant en tout 40 cc. d'acide ; on lave le filtre ; on refroidit la solution, et l'on essaie avec quelques gouttes d'eau oxygénée pour être certain de l'absence du vanadium ; on ajoute un excès de solution concentrée de permanganate de potassium, et l'on chauffe à l'ébullition ; on refroidit le liquide ; on dilue à 150 cc., et l'on passe à travers un réducteur.

Ce réducteur (employé pour les analyses de fer) est formé d'une colonne de 19 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre, remplie de zinc granulé (tamis 30 mailles), qui a été amalgamé dans une solution diluée de bichlorure de mercure. Cette

colonne est en relation avec une trompe. Le temps requis pour la réduction à travers cet appareil est d'environ 2 minutes, non compris les lavages.

Après réduction, on agite vigoureusement pendant une minute au contact de l'air, et l'on titre avec une solution titrée de permanganate de potassium.

P. T.

Dosage de l'acidité libre et de l'oxychlorure dans les solutions de perchlorure de fer. — M. le Dr G. ROMIJN, 'S HERTOGENBOSCH (*The American Journal of Pharmacy*, 1915, p. 245). — L'essai pour la recherche de l'oxychlorure et de l'acidité libre dans une solution de perchlorure de fer indiqué par la Pharmacopée Néerlandaise diffère de celui qui est mentionné dans les Pharmacopées des Etats-Unis, Belge et Germanique.

Cet essai est le suivant : « lorsqu'on mélange 1 cc. de la solution en question avec 5 cc. d'eau et qu'on fait bouillir pendant 1 minute, le liquide doit être trouble après refroidissement ».

Les autres Pharmacopées prescrivent de faire bouillir directement avec l'hyposulfite de soude ; la Pharmacopée des Etats-Unis exige qu'aucun précipité brun-rouge d'hydroxyde de fer ne doit se séparer, tandis que les deux autres Pharmacopées admettent la formation d'un léger précipité.

Trois Pharmacopées permettent donc une légère proportion d'oxychlorure non définie ; la Pharmacopée des Etats-Unis ne l'admet pas, mais elle tolère de l'HCl libre.

Avec différents échantillons de solution de perchlorure de fer, l'essai de la Pharmacopée Néerlandaise donne des degrés très différents de trouble ; c'est pourquoi l'auteur a déterminé l'acidité libre de ces mêmes solutions.

L'essai de la Pharmacopée des Etats-Unis ne peut pas être pratiqué, car une solution contenant de l'HCl libre libère l'acide thio-sulfurique, lequel se décompose à chaud en soufre libre, acide sulfureux et eau. A la température ordinaire, la transformation du thiosulfate ferrique en tétrathionate ferreux se produit très lentement, mais l'auteur a constaté que la réaction est beaucoup accélérée par l'addition de quelques gouttes de solution de chlorure cuivrique, ce que démontre l'expérience suivante :

Dans deux fioles de 100 cc., on introduit 2 cc. de chlorure ferrique en solution, 50 cc. d'eau et 2 cc. de solution de soude N/10 ; au contenu d'une de ces deux fioles on ajoute 5 gouttes d'une solution à 10 p.100 de chlorure de cuivre ; après une demi-heure d'attente, on ajoute 9 cc. d'une solution normale d'hyposulfite de soude au contenu de chaque fiole. Les deux liquides sont immédiatement colorés en violet foncé. La solution exempte de cuivre se décolore très lentement : au bout de cinq minutes, la coloration est brun-madère ; plus tard, le liquide devient presque incolore et laisse déposer un précipité d'hydroxyde ferrique.

La solution qui contient le chlorure de cuivre se décolore presque instantanément et devient trouble très rapidement.

Lorsque la solution N/10 de soude est remplacée par HCl, on obtient une solution limpide.

Dans ce liquide, l'acidité libre peut être approximativement déterminée par titrage en présence du méthylorange comme indicateur. Le résultat obtenu n'est pas exact par ce procédé, en raison de la gêne produite par le dépôt d'hydrate ferroso-ferrique, mais on peut remédier à cet inconvénient par addition d'amidon soluble préparé d'après la méthode de Fernbach et Wolf.

Les réactifs nécessaires pour l'essai en question sont les suivants :

1° Solution d'hyposulfite de soude contenant 24 gr. 800 de sel dans 100 cc. d'eau.

2° Chlorure cuivrique amidonné, obtenu en mélangeant 1 gr. de chlorure cuivrique avec 49 gr. d'amidon soluble préalablement séché à 100°.

L'essai se pratique comme suit : à une solution froide de 0 gr. 5 de chlorure cuivrique amidonné dans 50 cc. d'eau, contenue dans une fiole conique de 100 cc., on ajoute 2 cc. de la solution de chlorure ferrique à essayer, puis 5 cc. 5 de solution d'hyposulfite pour la solution ferrique de la Pharmacopée des Etats-Unis et 9 cc. pour celle de la Pharmacopée Néerlandaise IV.

Le liquide décoloré est additionné du méthylorange ; si la réaction est acide, on titre avec la solution N/10 d'hyposulfite (1). Si le liquide est alcalin, on le rejette, et l'opération est répétée après addition de 1 cc. d'HCl N/10, ou davantage si c'est nécessaire, avant l'addition des autres réactifs.

Comme, dans ces conditions, l'acide thiosulfurique libre se décompose très rapidement à froid, le titrage peut être effectué aussi très vite, et le changement de couleur peut être perçu facilement au travers du liquide sur un fond blanc.

Des expériences, l'auteur conclut que 2 cc. de chlorure ferrique, essayés comme il vient d'être dit, ne doivent pas exiger plus de 1 cc. 2 de solution N/10 de soude ; d'autre part, si le mélange est alcalin au méthylorange, l'addition de 1 cc. d'HCl N/10 à la solution de chlorure ferrique doit produire un mélange ayant une réaction acide.

H. C.

Recherche des nitrates en présence des matières organiques. — M. A. TINGLE (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 165). — L'auteur revient sur une question qu'il a déjà étudiée (2).

La réaction de Torti permet de déceler les nitrates organiques

(1) Le texte porte : « Solution décimale de thiosulfate de sodium ; il faut lire plutôt : solution de soude décimale ».

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 245.

ou les nitrates minéraux mélangés de matières organiques.

Une solution de nitrate de potasse à 1/1000 étant saturée de sucre de canne, on en prend 2 cc. ; on y ajoute un volume égal de réactif (solution de 3 gr. d'acide salicylique dans 100 cc. de SO^4H^2) ; on chauffe jusqu'à formation de vapeurs blanches abondantes ; après refroidissement, la masse carbonnée est reprise par 10 cc. d'eau ; la solution, évaporée, donne un résidu qu'on dissout dans l'éther ; la moitié de la solution éthérée, traitée par l'ammoniaque, donne une coloration orangé ; l'autre moitié étant additionnée de 2 cc. d'une solution de chlorure ferrique à 1 p. 100, la couche aqueuse devient lentement rouge.

La même quantité de cette solution de potasse sucrée ne donne aucune réaction par SO^4H^2 et la tournure de cuivre.

A. D.

Recherche de l'acide citrique dans le vin et autres produits alimentaires. — M. R. KUNZ (*The Analyst*, 1915, p. 464). — A 10 cc. de la solution à essayer on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 (1 : 1) et 0 cc. 3 d'une solution de KBr à 37,5 p. 100 ; à ce mélange on ajoute 1 cc. d'une solution de MnO^2K à 5 p. 100, et le tout est porté à la température de 45° pendant 5 minutes ; s'il se produit un léger dépôt de MnO^2 , on le redissout par addition d'une goutte de solution de sulfate ferreux acidulée avec SO^4H^2 . Un trouble très net est obtenu avec 1 milligr. d'acide citrique. Les vins donnent généralement un trouble avec le brome seul, et il est nécessaire de modifier de la manière suivante l'essai indiqué plus haut : on évapore 50 cc. de vin jusqu'au volume de 10 cc. ; on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 dilué et 10 cc. ou davantage d'eau de brome saturée ; on dilue le mélange à 50 cc. avec de l'eau, et l'on filtre en présence de kieselguhr. Le filtrat est traité comme ci-dessus.

Tous les vins rouges et blancs examinés par cette méthode donnent la réaction de l'acide citrique, quoique la proportion de cet acide soit très faible. En opérant sur une plus grande quantité de vin (100 cc.), la *pentabromoacétone* qui se forme dans cette réaction peut être recueillie, séchée sur SO^4H^2 après lavage avec SO^4H^2 très dilué, puis pesée.

Pour la recherche de l'acide citrique dans le lait, on chauffe ce dernier avec SO^4H^2 dilué ; le sérum résultant est traité par le tannin, afin d'enlever les protéines solubles ; on filtre, et le filtrat résiduel est traité comme il a été dit en premier lieu.

Le lait frais paraît contenir plus d'acide citrique que le lait plus vieux ou même le lait caillé.

Dans le cas de confitures ou marmelades, une portion de l'échantillon est dilué avec de l'eau, puis acidifié avec quelques gouttes de SO^4H^2 ; on étend la solution avec environ deux fois son volume d'alcool, et l'on filtre ; le filtrat est neutralisé avec AzH^3 , évaporé

pour éliminer l'alcool après addition de SO^2H^2 dilué ; on filtre de nouveau, et ce dernier filtrat est utilisé pour l'essai. Si le filtrat donne avec le brome seul un précipité, on le traite comme il a été dit pour le vin. Les jus de fruits exigent aussi un semblable traitement avant d'être essayé. H. C.

Recherche du β -naphthol dans le lysol ou préparations similaires. — M. R. BODMER (*The Analyst*, 1915, p. 341). — 1 cc. du lysol à examiner est dissous dans l'eau distillée ; on amène la solution à 100 cc. (Le lysol doit donner avec l'eau distillée une solution parfaitement limpide en toutes proportions). On opère comparativement avec un lysol absolument exempt de β -naphthol.

Par l'addition de 1 cc. du réactif à la benzidine à la solution du lysol pur, on obtient une *coloration orangé*, mais, si le lysol contient du β -naphthol, il se développe, au contraire, une belle couleur *rouge* sensible jusqu'à 0,2 p. 100 du composé en question.

Le réactif à la benzidine est préparé comme suit : 1 gr. de benzidine est dissous dans 4 cc. d'HCl concentré ; on amène à 100 cc. avec de l'eau ; on ajoute 1 gr. de nitrite de soude, puis on neutralise avec un alcali étendu. Ce réactif ne se conserve pas bien. H. C.

Recherche de l'acide urique dans le sang. — BRUGSCH et KRISTELLER (*Medicinische Klinik*, 1914, p. 482). — Les auteurs indiquent une nouvelle réaction qu'on exécute de la façon suivante : on traite le sérum dilué au 10^e par une solution d'acide phosphomolybdique. Selon la plus ou moins forte quantité d'acide urique contenu dans le sérum, il se produit une coloration bleue plus ou moins intense. Par comparaison avec des solutions exactement dosées, on peut déterminer la quantité d'acide urique à un milligr. près, et même moins, dans 100 cc. de sang. A. B.

Brome pur. — M. A. SCOTT (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 276). — Le point d'ébullition du brome varie, suivant les auteurs, de 58 à 63°.

Un échantillon, préparé en desséchant du brome sur du bromure de calcium et en le distillant sur de la baryte anhydre, a donné, comme point d'ébullition, 57° 9 à la pression de 739 milim. La densité était de 3.4893.

Le point d'ébullition qui est indiqué habituellement, et qui est plus élevé, est sans doute attribuable à des traces d'eau très difficiles à éliminer. A. D.

Acide azotique pur. — M. A. SCOTT (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 276). — Pour obtenir un acide complète-

ment privé d'halogènes, il faut diluer l'acide à 1,4 avec son volume d'eau et ajouter du permanganate de potassium; on distille ensuite; les premières portions du distillatum contiennent tous les halogènes; le reste du produit distillé est constitué par de l'acide pur.

A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste capable d'installer et de diriger une usine électrolytique pour le traitement des chlorures (soudes et potasses). — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste ou un chef de fabrication capable de diriger une potasserie — production et raffinage de salins. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour la Californie (États-Unis d'Amérique) un ingénieur, un chimiste ou un contre-maître capable de monter le procédé Leblanc pour le traitement des sulfates de soude et de potasse, et, au besoin, pour prendre la direction de la fabrication. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20, boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche du chlore libre dans les eaux d'alimentation urbaines,

Par M. G.-A. LE ROY.

Dans de nombreuses villes en France et à l'étranger, les eaux d'alimentation, avant d'être envoyées dans les canalisations urbaines, sont soumises à un traitement de purification bactérienne basé sur l'action de minimes quantités de chlore actif, fourni par des hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux mis en œuvre sous leurs espèces commerciales de chlorure de chaux ou d'eau de Javel.

La dose de chlore à introduire dans l'eau est variable. En France, la circulaire du Ministre de l'Intérieur du 25 septembre 1914 indique, comme dose *moyenne*, par litre d'eau, 0 milligr. 8 de chlore actif, ce qui correspond à l'introduction de 1 litre d'eau de Javel à 30° chlorométriques pour 100 mètres cubes d'eau à purifier.

On admet généralement que le chlore actif ainsi introduit disparaît rapidement dans l'eau, du fait même de son action purificatrice, en se transformant en chlore inactif et combiné, qui vient se confondre avec celui des chlorures (NaCl , CaCl_2) naturellement contenus dans les eaux. Il importe que cette disparition du chlore actif, qui est plus ou moins rapide selon la nature de l'eau, selon sa teneur en matières organiques, en nitrites ou substances sulfurées, selon son état d'aération, de malaxage, de température, de solarisation, etc., soit accomplie avant l'arrivée de l'eau aux robinets d'utilisation. En effet, s'il n'est pas démontré que de minimes quantités de chlore actif constamment ingérées dans l'eau de boisson ne soient pas insalubres en agissant, par exemple, sur les ferments digestifs, il est évident que l'odeur et la saveur d'une eau contenant du chlore actif, et qui deviennent perceptibles dès que la dose atteint environ 0 milligr. 05 par litre, sont désagréables pour le consommateur.

Le contrôle chimique des eaux traitées par les hypochlorites est donc d'une évidente utilité. Malheureusement les réactifs propres à déceler le chlore actif très dilué dans l'eau, et même le réactif iodo-amidonné, qui est le meilleur d'entre eux, malgré son incomplète spécificité, deviennent inefficaces et inopérants

JUILLET 1916.

lorsque la dose de chlore par litre descend au-dessous de 0 milligr. 05 environ.

J'ai donc cherché à remédier à cette lacune analytique par la création de la méthode suivante :

Cette méthode analytique est basée sur la congélation incomplète et fractionnée de l'eau à examiner, la congélation étant conduite de façon à provoquer, d'une part, l'élimination de la majeure partie de l'eau à l'état de glace pure, et, d'autre part, la migration du chlore actif dans la petite quantité d'eau laissée incongelée. Le chlore libre se trouvant ainsi concentré sans altération, malgré son instabilité, peut être facilement recherché et caractérisé par ses réactifs classiques.

La technique de l'opération est simple et facile. On prend un volume assez considérable de l'eau, si l'examen préalable par les réactifs a donné un résultat négatif, soit 10 litres d'eau par exemple ; on les place dans un récipient métallique, à parois émaillées si possible ; on refroidit, pendant plusieurs heures, par immersion dans un bain de saumure incongelable, fortement réfrigérée et en circulation. Il faut avoir soin de ne pas agiter directement l'eau, ce qui provoquerait une aération nuisible ; on procède seulement par secousses mécaniques exercées extérieurement sur les parois du récipient. Lorsqu'il ne reste plus que la cinquantième partie environ du volume initial, on recueille ce liquide, et on le soumet aux réactifs. Dans ces conditions, en opérant sur 10 litres d'eau, on peut, avec le réactif iodo-amidonné (solution aqueuse à 1 p. 100 d'iodure de potassium, ou mieux, à mon sens, d'iodure de magnésium, additionnée d'empois amylicé), caractériser facilement 0 milligr. 0005 de chlore actif, dilué dans 1 litre d'eau. En opérant sur un volume d'eau plus considérable, soit 25, 50 ou 100 litres (ce qui est facile, étant donnée la technique frigorifique), on peut rechercher et déceler des proportions infinitésimales de chlore actif.

On peut également, en certains cas, pousser jusqu'à la congélation totale, puis, après avoir démoulé le bloc de glace, fendre celui-ci longitudinalement en deux, de façon à mettre à nu la partie centrale et médullaire ; on examine ensuite, en arrosant cette partie centrale avec le réactif iodo-amidonné, s'il y a apparition de la coloration bleue caractéristique, localisée en cet endroit.

Cette méthode qualitative peut être rendue quantitative. Il suffit de jauger exactement les volumes d'eau mis en œuvre et de la partie incongelée, et de soumettre celle-ci à un examen comparatif, de préférence par voie colorimétrique, avec des

solutions types titrées, soit d'iodure d'amidon, soit d'une matière colorante bleu-violacé.

Cette méthode est applicable à l'examen des eaux d'alimentation destinées aux troupes en campagne, pour y déceler des traces de poisons notamment de poisons volatils, qui pourraient y être introduits en violation criminelle des lois de la guerre.

Sur quelques réactions des carbonates de calcium, de strontium, de zinc et de magnésium,

Par M. W. OËCHNER DE CONINGE,

Professeur à l'Institut de Chimie générale de l'Université de Montpellier (1)

L'action des sels solubles sur des sels insolubles a été étudiée, en France, principalement par Dulong, Malaguti et leurs élèves.

En Belgique, elle a été étudiée par le professeur Spring, qui a eu le grand mérite de montrer l'influence générale de la pression en pareil cas. J'ai moi-même étudié, dans ces dernières années, plusieurs réactions de ce genre. Aujourd'hui, j'ai repris l'étude de quelques réactions de cet ordre, en faisant réagir, à la température ordinaire, le sulfate et le bisulfate de potassium, le sel ammoniac, les azotates d'ammonium et de potassium sur les carbonates de calcium, de strontium, de baryum, de zinc et de magnésium.

1° Action du sulfate de potassium sur le carbonate de calcium.

— Je prépare une solution saturée, à la température ordinaire, de sulfate de potassium pur, et j'en mets un fort excès au contact d'une petite quantité de carbonate de calcium précipité, sec et pulvérulent. La fiole est agitée de temps à autre. Le contact est commencé le 23 décembre 1915. Le 23 janvier 1916, j'ai filtré une partie de la liqueur, et j'y ai versé une solution concentrée d'oxalate d'ammonium. Presque aussitôt, apparaît un trouble très marqué, et, dès le lendemain, il s'est déposé un précipité d'oxalate de calcium. Il y a donc eu réaction, et l'on peut écrire :

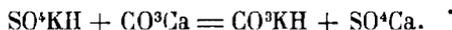


cette équation représentant évidemment une réaction partielle.

2° Action du bisulfate de potassium. — Le 30 décembre 1915, je mets en présence du carbonate de calcium précipité, sec et pulvérulent avec une solution saturée de bisulfate de potassium. Le 24 janvier 1916, je filtre une partie de la liqueur, puis j'ajoute de l'ammoniaque et une solution d'oxalate d'ammonium. Immé-

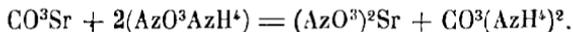
(1) Extrait de la *Revue générale de chimie*, n° de janvier et février 1916.

diatement, trouble très marqué, et, peu à peu, le précipité d'oxalate de calcium se dépose. Il y a donc eu réaction, et la liqueur, fortement concentrée au bain-marie, a fait effervescence par l'addition d'HCl. On a donc eu, partiellement, la réaction :



3° *Action de l'azotate de potassium.* — Dans les mêmes conditions, du carbonate de calcium précipité est mis au contact d'une solution concentrée d'azotate de potassium le 24 janvier 1916. Le 31 janvier suivant, je constate, sur la liqueur filtrée, qu'il y a eu réaction, car l'oxalate d'ammonium fournit un précipité relativement assez fort.

4° *Action de l'azotate d'ammonium sur le carbonate de strontium.* — Le carbonate précipité, sec et pulvérulent est mis en contact avec une solution concentrée d'azotate d'ammonium le 3 janvier 1916. Le 25 janvier suivant, on additionne la liqueur filtrée d'acide sulfurique et d'alcool absolu. Immédiatement, trouble très marqué et précipité de sulfate de strontium assez abondant. La liqueur filtrée, concentrée au bain-marie, fait effervescence par HCl :



5° *Action du bisulfate de potassium.* — Le carbonate de strontium est mis au contact d'une solution saturée de bisulfate le 10 janvier 1916. Le 2 février suivant, une partie de la liqueur est filtrée, mais elle ne donne aucune réaction. Toute la liqueur est alors filtrée, puis concentrée au bain-marie ; par HCl, n'apparaît aucune effervescence. Le résidu solide, resté au fond de la fiole, est traité par HCl, puis lavé à l'eau distillée et enfin analysé. Il est constitué *uniquement* par du bisulfate de potassium. Il n'y a donc pas eu de réaction.

6° *Action du bisulfate de potassium sur le carbonate de baryum.* — Le 17 janvier 1916, le carbonate précipité, sec et pulvérulent est mis en contact avec la solution de bisulfate. Le 6 février suivant, je filtre toute la liqueur, et je la concentre fortement au bain-marie. *Par HCl, aucune effervescence.* Le résidu solide resté au fond de la fiole est traité par HCl, lavé à l'eau pure, puis analysé. Il ne renferme que du bisulfate de potassium. Ici encore, il n'y a pas eu de réaction.

7° *Action de l'azotate de potassium.* — Dans les mêmes conditions, CO^3Ba est peu à peu attaqué. La mise en contact s'est faite le 20 janvier, et, le 27, la liqueur filtrée précipite nettement par SO^4H^2 .

8° *Action du sel ammoniac.* — CO_3Ba est fortement attaqué par une solution saturée de sel ammoniac. La mise en contact a eu lieu le 3 février, et, le 7 février, l'essai a été pratiqué ; il a été nettement positif.

9° *Action du bisulfate de potassium sur CO_3Zn précipité.* — Le sel de zinc est fortement attaqué. Mise en contact le 20 janvier ; essai pratiqué le 28 du même mois.

10° *Action du sel ammoniac sur le carbonate de magnésium.* — Ce carbonate est nettement et rapidement attaqué. Mise en contact effectuée le 9 février ; essai pratiqué au bout de 52 heures.

Je ferai remarquer que toutes ces réactions s'opèrent dans un temps beaucoup plus court lorsqu'on opère vers 100° . En 1910, j'ai fait agir des solutions bouillantes d'azotate de lithium sur les principaux carbonates insolubles. J'ai constaté la décomposition des carbonates de calcium, de baryum, de zinc et de magnésium, mais le carbonate de strontium n'a pas été attaqué.

Le soufre cuprique pour la vigne ;

Par M. P. CARLES.

Nos lecteurs savent dans quel but le commerce offre à la viticulture, préparé à l'avance, un mélange de fleur de soufre et de sulfate de cuivre en poudre.

Un de nos correspondants, grand propriétaire languedocien, en a employé déjà pour plusieurs récoltes avec succès ; mais, ayant eu, l'an dernier, un vrai déboire inexplicable, il nous a envoyé, cette année, aux fins d'analyse, un échantillon du produit qui lui avait été proposé, avec cette recommandation spéciale : veuillez examiner cette fois, non seulement la pureté du soufre et déterminer la dose de sulfate de cuivre ajouté, mais rechercher s'il n'existe pas dans l'ensemble quelque chose qui puisse nuire à l'action antiseptique du mélange sur la vigne.

Le résultat général de notre expertise a été celui-ci : le soufre est commercialement pur ; mais son degré de division, difficile à apprécier par les moyens ordinaires à cause du mélange cuprique, paraît insuffisant. Le sulfate de cuivre est, comme dose, conforme à la garantie donnée.

Cependant, comme, dans nos manipulations, nous avons rencontré quelques cristaux durs, nous avons cherché le moyen de séparer intégralement les deux composants. Nous avons, à cet effet, opéré de la manière suivante : dans un vase d'un demi-litre, nous avons versé 200 gr. environ d'eau distillée froide, et,

par dessus, assez de sulfate de cuivre cristallisé pour la couvrir ; au bout de deux heures, cette eau était saturée (1). Ce qualificatif signifie qu'elle était devenue incapable de dissoudre à la même température une plus grande proportion de sulfate de cuivre. Afin de rendre cette solution plus limpide, on l'a filtrée, ce qui n'était pas indispensable.

On a pesé, d'autre part, 20 gr. du soufre cuprique et mesuré 100 cc. d'eau saturée. Avec quelques cuillerées de cette eau, on a fait une pâte homogène, et, un quart d'heure après, on a délayé peu à peu le tout avec le reste de l'eau. Après dix minutes de repos, la masse s'est divisée en trois couches bien nettes : 1^o la couche superficielle était formée de soufre léger, et, au-dessous, on voyait l'eau bleue limpide ; 2^o une autre couche était constituée par toutes les parties lourdes du soufre ; enfin, 3^o dans le fond se trouvait tout le sulfate de cuivre, nettement séparé, en raison de sa plus grande densité.

Le soufre léger a été facilement séparable à l'aide d'une spatule agissant comme écumoire. On l'a réuni dans un verre ; on l'a lavé à l'eau et recueilli sur un filtre pour l'essorer et le sécher.

La récolte du soufre lourd a été plus minutieuse et plus longue ; cependant, en agissant par lévigation avec l'eau bleue, qu'on récupérait intégralement et vite avec un filtre, on y est arrivé. Sur ce filtre, le lavage à l'eau était aisé et rapide. Quant au sulfate de cuivre, sa séparation peut devenir pour ainsi dire intégrale par ce simple moyen mécanique ; mais ce qui est plus important, c'est qu'on le retrouve ici dans l'état même où il a été ajouté et où il s'est conservé, c'est-à-dire, selon le cas, en poudre fine et régularisée au tamis, ou en poudre grossière et irrégulière, ou simplement concassé.

En procédant de cette façon, nous avons pu constater que, dans l'échantillon qui nous avait été remis, le soufre léger et fin ne constituait que le quart du soufre total ; que le soufre lourd et en grains relativement lourds et gros représentait les trois autres quarts ; enfin, que le sulfate de cuivre ajouté était en poudre de grosseur fort irrégulière avec des grains assez nombreux atteignant le volume d'une tête d'épingle.

Tous ces détails ne sont pas sans importance.

Les viticulteurs expérimentés n'ignorent pas, en effet, que plus un soufre est fin, moins il en faut pour couvrir un hectare de vigne, et aussi pour constituer un antiseptique plus prompt et plus sûr.

(1) Cette même solution peut servir indéfiniment.

Quant au sulfate de cuivre, il ne possède le maximum de sa puissance anticryptogamique que s'il est également en poudre impalpable, sans quoi il détermine des laches de brûlure ou n'adhère pas aux organes du végétal. Il en résulte une perte sèche ou une diminution de l'effet utile et même une action nuisible sur la vigne.

Tout cela montre qu'avec plusieurs poudres de soufre cuprique, toutes formées des mêmes proportions de soufre pur et de sulfate de cuivre pur, mais dans un état de division différent, on peut arriver inconsciemment à traiter un nombre de pieds de vigne fort inégal et avec des résultats fort dissemblables.

Tous les ans, à pareille époque, la viticulture française se demande si l'on pourra lui fournir la proportion de sulfate de cuivre qui va lui être nécessaire et dont une partie notable vient de l'étranger. Cependant, pendant de longues années, dans les parages de Montpellier, de Grenoble, etc., ces mêmes viticulteurs, avec leurs marcs de vendange et de vieux cuivres, préparaient sans difficultés un vert de gris ou verdet susceptible parfois de remplacer avantageusement le sulfate de cuivre pour la vigne.

Ce verdet est un mélange naturel d'acétates basiques ; on le vend sous forme de boules dures, vertes. Il a l'avantage d'être lentement soluble dans l'eau de pluie, de supporter aisément une pulvérisation fine et de pouvoir facilement se mélanger avec le soufre. Comme le sulfate, il n'agit sur les parasites que par son oxyde de cuivre, et, sous ce rapport, il lui est *supérieur*, car il en renferme 43 p. 100, alors que le sulfate pur n'en contient que 32 p. 100.

L'industrie de sa préparation a été jadis prospère dans les centres viticoles énumérés plus haut, et nous ne nous expliquons pas pourquoi, en temps de paix, les viticulteurs ne lui ont pas rendu son ancienne prospérité, dont ils seraient les premiers à bénéficier. Puisqu'elle exige des marcs de vendange, on peut prendre ses dispositions pour en faire un travail d'hiver.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'azote total dans l'urine. — M. R. DHOMMÉE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de septembre-octobre 1915). — Les méthodes de Kjeldahl et Denigès, pour le dosage de l'azote total dans les urines, sont longues ; M. Dhommée a

pensé qu'il serait possible d'imaginer un procédé plus rapide ; il a d'abord eu recours à l'action oxydante de l'iodate de potasse en présence de SO^4H^2 . Or, au cours de la réaction qui se produit, les matières azotées de l'urine sont partiellement transformées en ammoniacque, d'où perte assez notable de l'azote à doser.

M. Dhommée a alors songé à recourir à un corps réducteur, et il s'est adressé à l'hypophosphite de sodium, qui lui a donné de bons résultats. Voici comment il opère : dans un ballon a fond rond, de 250 cc., il introduit 10 cc. d'urine, 5 cc. de solution d'hypophosphite de sodium à 40 p. 100 et 10 cc. de SO^4H^2 pur ; il chauffe ce mélange sur une toile métallique excavée de façon qu'elle s'applique sur une assez large surface du fond du ballon. Il commence par chauffer modérément. L'eau est éliminée et la masse brunit ; l'acide hypophosphoreux agit alors sur les matières organiques de l'urine et sur SO^4H^2 lui-même, et il se forme un dépôt de soufre ; ce soufre se volatilise et forme une pellicule qui tapisse les parois du ballon.

Dans le cas d'urines sucrées, on observe des projections de matières organiques sur les parois du ballon ; elles se produisent sur la pellicule de soufre, mais, lorsque, plus tard, on chauffe plus fortement, ladite pellicule fond et entraîne les matières organiques projetées, et les parois du ballon apparaissent complètement propres. De plus, le dépôt de soufre disparaît dans la suite, en réagissant sur SO^4H^2 bouillant pour donner de l'acide sulfureux, qui contribue à achever la destruction des matières organiques. Lorsqu'il se produit des vapeurs blanches d'acide sulfurique et des vapeurs de soufre, on place sur l'ouverture du ballon un petit entonnoir à douille courte, pour permettre à SO^4H^2 condensé de retomber dans le ballon.

On règle alors le feu de façon à avoir une ébullition tranquille ; on augmente progressivement le feu, de manière à avoir, à la fin de l'opération, un chauffage intense, qui active la destruction des matières organiques, et, en cas d'urines sucrées, nettoie les parois du ballon ; on arrête le chauffage lorsque la décoloration complète est obtenue. Il n'y a pas lieu de chauffer jusqu'à disparition du soufre exempt de matières organiques déposé sur le col du ballon, ce dépôt n'influant nullement sur le dosage.

La destruction des matières organiques, dans les urines ordinaires et dans les urines albumineuses, exige environ une heure. Elle est plus lente dans les urines sucrées, le glucose étant particulièrement difficile à détruire, et sa destruction demandant trois fois plus de temps que celle de l'urée.

M. Dhommée, après destruction complète des matières organiques, termine le dosage en appliquant la méthode volumétrique au formol. A cet effet, lorsque le ballon est refroidi, il ajoute avec précaution au contenu du ballon 100 cc. environ d'eau distillée, et il neutralise à l'aide de la soude, en présence de la phé-

nolphtaléine ; il commence cette neutralisation en employant une solution concentrée de soude, et il la termine avec la soude décinormale. Si la neutralisation est dépassée, il ajoute plusieurs gouttes d'acide acétique au vingtième, et il recommence la neutralisation, sans dépasser le terme. Il ajoute alors 40 cc. de solution de formol à 35 ou 40 p. 100, étendue de son volume d'eau et exactement neutralisée à l'aide de la soude décinormale en présence de la phénolphtaléine.

Le mélange des deux liquides est incolore. M. Dhommée verse alors, à l'aide d'une burette graduée, de la soude décinormale jusqu'à virage au rose. Le nombre de cc. employés, multiplié par 0,1446, donne le poids de l'azote total pour 1 litre d'urine.

Cette méthode donne les mêmes résultats que les méthodes usuelles.

Moyen de reconnaître une eau traitée par les hypochlorites alcalins. — M. Ch. GUILLAUMIN (*Soc. de pharmacie de Paris*, séance du 3 novembre 1915). — M. Guillaumin indique le moyen de reconnaître une eau traitée par un hypochlorite alcalin. Ce procédé repose sur la disparition des nitrites dans l'eau *javellisée*. D'autre part, lorsqu'on se place dans des conditions déterminées, le coefficient d'absorption d'une eau pour l'hypochlorite est constant, mais ce coefficient est généralement diminué si l'on opère sur une eau *javellisée*.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du vanadium et de l'uranium dans la carnotite et les autres minerais (méthode pondérale). — M. LEDOUX (*Report on Uranium Radium et Vanadium. Dep. of Interior. Washington*, 1914, p. 88). — On traite par 10 cc. d'HCl, dans un bécher, 2 à 5 gr. de minerai, selon sa richesse. On laisse en contact pendant 15 minutes, en agitant de temps en temps ; on ajoute 5 cc. d' AzO^3H , et l'on chauffe au bain-marie ; on évapore à siccité ; on ajoute 3 cc. d'HCl et 5 cc. d'eau au résidu, et on laisse pendant quelques minutes au bain-marie, en agitant de temps à autre ; on dilue avec 25 cc. d'eau chaude ; on filtre dans un petit bécher, et on lave le résidu à l'eau chaude.

Pour être certain que la totalité du vanadium est en solution, on calcine le résidu dans une capsule de platine ; on le traite par 5 cc. d'acide fluorhydrique, et l'on évapore à siccité au bain-marie ; on ajoute 3 cc. d'HCl, et l'on évapore à siccité ; on répète ce traitement pour chasser l'acide fluorhydrique ; on reprend par 2 cc. d'HCl et 2 cc. d'eau ; on agite ; on dilue, et l'on filtre sur la portion principale.

On fait passer H^2S dans le liquide, afin de séparer le cuivre, le plomb et les autres métaux de ce groupe ; on filtre, et l'on fait bouillir pour chasser H^2S ; on concentre à 100 cc. ; on oxyde par l'eau oxygénée, et l'on neutralise à l'aide du carbonate de sodium en poudre, en ajoutant 2 à 3 gr. en excès ; on fait bouillir pendant 15 minutes, jusqu'à ce que le précipité jaune d'uranium se dissolve, laissant un précipité brun, formé principalement de fer :

On filtre et on lave le précipité ; on le dissout dans le moins possible d' AzO^3H dilué (1 : 1), et l'on ajoute 10 cc. d'eau oxygénée ; on neutralise avec Na^2CO^3 , en mettant un excès de 2 gr., et l'on fait bouillir.

On filtre dans le bécher contenant le premier filtrat ; le précipité de fer peut contenir un peu de vanadium ; on évapore les filtrats réunis à environ 200 cc. ; on ajoute 10 cc. d' AzO^3H , et l'on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique ; on neutralise par AzH^3 , jusqu'à léger précipité permanent ; on ajoute 4 cc. d' AzO^3H pour chaque 100 cc. de liquide ; on additionne de 10 cc. de solution d'acétate de plomb à 20 p. 100 et d'assez de solution concentrée d'acétate d'ammonium pour neutraliser AzO^3H présent ; on précipite ainsi le vanadium, à l'état de vanadate de plomb, en solution acétique ; on chauffe au bain-marie pendant une heure au moins le liquide contenant le vanadate de plomb ; on filtre, et on lave à l'eau chaude ; on dissout le précipité dans la plus petite quantité possible d' AzO^3H dilué chaud ; on neutralise comme précédemment ; on ajoute un excès de 3 cc. d' AzO^3H . 2 cc. de solution d'acétate de plomb, et l'on répète la précipitation du vanadate de plomb par un excès d'acétate d'ammonium ; on filtre, et l'on ajoute le filtrat à celui provenant de la première précipitation.

On met de côté le vanadate de plomb ; on évapore les filtrats réunis du vanadate à environ 400 cc. ; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 , afin de séparer le plomb à l'état de sulfate ; on filtre et on lave à l'eau froide ; on neutralise par AzH^3 le filtrat du sulfate de plomb ; on ajoute du sulfhydrate d'ammonium fraîchement préparé, jusqu'à ce que la solution soit jaune et que l'uranium et le peu de plomb encore présent soient précipités à l'état de sulfure ; on chauffe le mélange au bain-marie ; on filtre, et on lave à l'eau chaude ; on dissout le précipité dans AzO^3H dilué chaud (1 : 2) ; on ajoute 5 cc. de SO^4H^2 ; on évapore jusqu'à production de fumées blanches ; on refroidit, et l'on reprend par l'eau ; on fait bouillir, et on laisse refroidir pour rassembler le précipité de sulfate de plomb ; après refroidissement, on filtre, et on lave avec SO^4H^2 très dilué.

Séparation de l'alumine. — On neutralise presque complètement avec AzH^3 la solution refroidie, et l'on ajoute du carbonate d'ammonium pulvérisé, en employant un excès de 2 gr. pour

précipiter l'alumine ; on laisse reposer ; on filtre, et on lave à l'eau chaude. Si le précipité est volumineux ou est jaune, on le dissout dans un peu de SO^4H^2 dilué, et on le reprécipite par le carbonate d'ammonium ; on acidule le filtrat de l'alumine par SO^4H^2 , et l'on fait bouillir pour chasser CO^2 ; on rend le liquide faiblement alcalin par AzH^3 pendant qu'il est chaud, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'uranate d'ammonium soit rassemblé ; on filtre ; on lave avec une solution très diluée (2 p. 100) de nitrate d'ammonium ; on ne laisse pas le précipité aller à sec après le premier lavage ; on sèche le précipité ; on calcine dans un creuset de porcelaine, et l'on pèse U^3O^8 ; on dissout le précipité dans AzO^3H , et on l'essaie avec l'eau oxygénée pour vanadium et avec le carbonate d'ammonium pour alumine.

Dosage du vanadium. — On dissout le vanadate de plomb dans AzO^3H dilué ; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 , et l'on évapore jusqu'à production de fumées blanches ; on refroidit ; on reprend par l'eau ; on ajoute 10 cc. de solution concentrée d'acide sulfureux ; on fait bouillir afin de chasser l'excès de ce dernier, et l'on titre la solution chaude avec une solution type de permanganate de potassium.

Le vanadium est réduit par SO^2 de V^2O^5 à V^2O^4 .

L'équivalent en fer de la solution de permanganate, multiplié par 1,6329, donne la quantité d'anhydride vanadique V^2O^5 .

Il n'est pas nécessaire de filtrer le sulfate de plomb avant de chasser SO^2 .

Le précipité de fer produit par l'addition de carbonate de sodium et d'eau oxygénée à la solution originelle peut contenir du vanadium. On calcine ce précipité dans un creuset de platine, et on le fond avec du carbonate de sodium ; on reprend la masse fondue par l'eau ; on filtre ; on acidule le filtrat par SO^4H^2 .

Le filtrat peut être ajouté à la solution principale avant la réduction par SO^2 ou titré séparément.

Voici quelques facteurs employés dans les calculs :

Valeur en Fe du permanganate $\times 0,9167 = \text{Vanadium}$.

Valeur en Fe » » $\times 1,6329 = \text{V}^2\text{O}^5$.

$\text{V} \times 1,78124 = \text{V}^2\text{O}^5$.

$\text{U} = 0,84824 \text{ U}^3\text{O}^8$.

P. T.

Dosage de petites quantités d'acide cyanhydrique. — MM. ARNO VIEHÖEVER et CARL O. JOHNS (*Amer. Journ. Pharmacy*, juin 1915, p. 261). — Dans leurs travaux sur les plantes cyanogénétiques, les auteurs ont eu à déterminer de petites quantités d'acide cyanhydrique. Les nombreuses méthodes volumétriques à l'argent ont été éliminées, d'une part, parce que les distillats de plantes contiennent des composés réducteurs, et, d'autre part, parce que les proportions d'acide cyanhydrique

à doser étaient trop faibles, car elles ne dépassaient jamais un demi-milligramme.

Chapman (1) a montré que la méthode colorimétrique à l'acide picrique de Waller (2) n'est pas applicable aux distillats de plantes comme contenant des substances réductrices à côté de l'acide cyanhydrique. Deux méthodes colorimétriques ont été examinées par les auteurs; elles sont connues sous les noms de *méthode au sulfocyanure* et *méthode au bleu de Prusse*.

La première méthode, connue aussi sous le nom de méthode de Francis et Connell (3), consiste à recueillir l'acide cyanhydrique distillé dans une solution de potasse caustique; on ajoute du sulfure jaune d'ammonium, et le tout est évaporé à siccité; le résidu est dissous dans l'eau acidifiée avec HCl; on filtre pour éliminer le soufre; on acidule de nouveau le filtrat; on porte à l'ébullition, pour éliminer le reste de soufre libre. Ces opérations successives d'acidification et d'ébullition sont répétées jusqu'à élimination complète du soufre libre. Au filtrat final on ajoute du chlorure ferrique, et la coloration rouge caractéristique est obtenue.

Après examen de cette méthode, les auteurs ont reconnu qu'elle n'était pas suffisamment exacte, car, d'une part, les ébullitions successives font perdre de l'acide sulfocyanique, et, d'autre part, la réaction entre le sulfocyanure et le chlorure ferrique est si facilement modifiée par les moindres causes qu'il est difficile d'obtenir des résultats constants.

Dans ces dernières années, de nombreux travaux ont été publiés sur la formation du bleu de Prusse aux dépens d'un cyanure et sur l'évaluation colorimétrique de l'acide cyanhydrique en comparaison avec une liqueur contenant du bleu de Prusse en solution. Les méthodes les plus intéressantes sont celles de Berl et Delpy et celle de Lander et Walden.

Berl et Delpy (4) rendent alcaline la solution contenant l'acide cyanhydrique avec de la potasse caustique; ils ajoutent une solution de sulfate ferreux; ils abandonnent le mélange à la température ordinaire pendant au moins 10 minutes, en agitant fréquemment, et finalement ils portent à l'ébullition pendant 15 minutes. Le mélange est refroidi et acidifié par HCl. Dans le cas de très petites quantités d'acide cyanhydrique, les auteurs agitent la solution acidifiée avec de l'éther, puis la couche étherée, après séparation, est extraite avec une petite quantité de solution de potasse caustique; on obtient ainsi l'acide cyanhydrique sous une forme plus concentrée.

La méthode de Berl et Delpy a été modifiée par Lander et Wal-

(1) *The Analyst*, 1910, 35, 471; 1911, 36, 269.

(2) *Proc. Royal Soc.* 1910 (B), 82, 574; *The Analyst*, 1910, 35, 406.

(3) *Journ. of the Amer. Chem. Society*, 1913, p. 35, 1620.

(4) *Beri.*, 1910, 43, 1430.

den (1). Ces auteurs concentrent la solution diluée d'acide cyanhydrique préalablement rendue alcaline, en chauffant celle-ci jusqu'à l'ébullition ; la concentration finale est terminée dans un tube à essai et poussée presque jusqu'à siccité ; on laisse refroidir ; on ajoute du sulfate ferreux, et le mélange est abandonné à la température ordinaire pendant 10 minutes, tout en étant agité fréquemment ; finalement il est acidifié avec HCl et chauffé légèrement.

Ces deux méthodes ont été expérimentées par les auteurs, qui ont constaté qu'il y avait perte d'acide cyanhydrique par évaporation et que la concentration jouait un très grand rôle dans la formation du bleu de Prusse. Après de nombreux essais, ils ont reconnu que les solutions alcalines d'acide cyanhydrique peuvent cependant être concentrées sans pertes appréciables lorsqu'on les concentre sous pression réduite comme il sera expliqué plus loin.

Poursuivant leurs investigations, les auteurs ont étudié :
1° L'influence des sels sur la formation et la précipitation du bleu de Prusse : la présence de NaCl donne de bons résultats, mais le sel qui réussit le mieux est le fluorure de potassium ; le bleu de Prusse formé est d'une coloration très pure, sans trace de nuance verte, ce qui facilite la comparaison avec un type de titre connu.

2° L'influence des acides sur la formation du bleu de Prusse et sur la coloration du produit en suspension.

Les différents expérimentateurs ont tous employé HCl dans le stade final de l'essai pour la précipitation du cyanure à l'état de bleu de Prusse. Les auteurs ont remarqué qu'un excès de cet acide tend à donner au produit en suspension une coloration verte due fort probablement à la formation de chlorure ferrique, dont la couleur jaune, combinée avec le bleu, donne une nuance verte. Pour éviter cet inconvénient, on peut remplacer HCl par AzO^2H et SO^4H^2 .

3° L'influence du sel ferrique sur la formation du bleu de Prusse. On a pu noter que Berl et Delpy, Lander et Walden, ont employé le sulfate ferreux seul pour la formation de petites quantités de bleu de Prusse : cependant, dans les laboratoires d'analyses, on a généralement l'habitude d'ajouter aussi du chlorure ferrique, lequel change la nuance du précipité et le rend verdâtre, ce qui rend impossible une comparaison colorimétrique. Les auteurs ont observé qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter du sel ferrique à l'essai, le sulfate ferreux s'oxydant pendant l'opération en quantité suffisante : de plus, il est important que le sel ferrique ne soit pas en trop grand excès, et, pour cela, les mêmes auteurs opèrent dans un récipient dans lequel l'air a été éliminé au moyen d'une trompe.

(1) *The Analyst*, 1911, 36, 266.

4° L'influence de la chaleur sur la formation du bleu de Prusse. Presque tous les expérimentateurs appliquent la chaleur soit avant, soit après l'addition d'acide ; les auteurs ont reconnu qu'il n'est pas nécessaire de chauffer, surtout si l'on emploie le fluorure de potassium. Dans le cas de remplacement de ce sel par le chlorure de sodium ou en l'absence d'un sel quelconque, un chauffage modéré facilite la formation du bleu de Prusse.

Méthode de dosage. — Sous le bénéfice des observations qu'ils ont faites, les auteurs recommandent le mode opératoire suivant : l'acide cyanhydrique contenu dans un distillat est neutralisé par NaOH, en conservant un léger excès d'alcali ; cette solution est concentrée dans une fiole de 200 cc., munie d'un réfrigérant ; on distille dans le vide, en chauffant dans un bain d'eau maintenu à 70° ; on concentre jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 1 cc. environ de liquide ; on ajoute à ce résidu 0 cc. 2 à 0 cc. 5 d'une solution fraîchement préparée de sulfate ferreux à 3 p. 100 et environ 0 gr. 05 de fluorure de potassium ; la fiole est réunie à une trompe, et l'on y fait le vide ; on mélange en agitant la fiole circulairement ; au bout de 5 à 10 minutes, la fiole est détachée de la trompe, et le mélange est acidifié avec AzO^3H . La couleur bleue apparaît immédiatement. S'il n'existe qu'une quantité extrêmement faible d'acide cyanhydrique, il est quelquefois nécessaire de chauffer vers 50° pour que la coloration se produise. On dilue pour obtenir une teinte qui puisse être comparée avec celle produite par une solution contenant du cyanure de potassium de titre connu qu'on a transformé en bleu de Prusse. Comme type, les auteurs recommandent une solution de KCy contenant 1 milligr. de KCy transformé en bleu de Prusse et étendue à 25 cc. La comparaison se fait avec un colorimètre Duboscq.

Lorsque la solution à essayer contient une proportion suffisante d'acide cyanhydrique, il est inutile de l'évaporer ; l'essai peut alors être effectué dans un tube duquel on retire l'air après l'addition des réactifs ; on agite ; on abandonne pendant 5 à 10 minutes avant d'acidifier. On ne doit pas trop agiter, afin d'éviter une oxydation trop grande de l'hydrate ferreux.

Pour contrôler leur méthode, les auteurs ont pris 1 cc. d'une solution titrée de KCy, l'ont étendue à 25 cc., puis distillée comme plus haut ; après transformation en bleu de Prusse, la quantité de celui-ci était tout à fait identique à celle produite par 1 cc. de la solution type de KCy non diluée.

Les proportions de réactifs indiqués sont convenables pour 1 ou 2 milligr. de KCy ; s'il y a moins de 1 milligr. de KCy, il faut réduire la proportion de ceux-ci car un trop grand excès peut gêner la coloration.

Cette méthode peut être employée pour la recherche d'un cyanure ; elle constitue un essai très délicat, car on peut identifier avec certitude 0 gr. 00002 de KCy, ce qui représente moins de 0 gr. 00001 d'acide cyanhydrique.

H. C.

Dosage de l'amidon dans le cacao au moyen de la taka-diastrase (1). — MM. CECIL REVIS et H. R. BURNETT (*The Analyst*, 1915, p. 429). — Le dosage de l'amidon dans le cacao a été effectué par deux méthodes : par saccharification directe au moyen d'un acide ou bien par l'emploi de la diastase suivi ou non d'un traitement à l'acide.

Ces méthodes paraissent conduire à des résultats erronés pour diverses raisons. La saccharification directe, pratiquée sur le cacao exempt de matière grasse, donne lieu, en raison des pentosanes et autres substances semblables contenues dans la substance, à la production de substances réductrices autres que le glucose. Winton et autres analystes ont constaté (2) qu'il existe 23,66 p. 100 d'amidon à l'intérieur de la graine et 12,59 p. 100 dans l'écorce, tandis que l'examen microscopique de cette dernière partie paraît montrer qu'elle ne contient pas d'amidon.

Bolton et Revis ont trouvé 19 à 23 p. 100 d'amidon à l'intérieur et 9 à 10 p. 100 dans l'écorce, et cela par l'emploi d'une modification de la méthode d'Ewer.

De meilleurs résultats sont obtenus par l'emploi de la diastase, suivi d'un traitement par l'acide, et, dans ce cas, Winton a trouvé 17 p. 100 d'amidon à l'intérieur du grain et seulement 4,47 p. 100 dans l'écorce. Cependant, d'après les recherches de Davis et Daish sur le dosage des hydrates de carbone dans les plantes, ces derniers ont montré que le traitement par un acide, après l'action de la diastase, donne lieu à une perte d'hydrates de carbone et que, par conséquent, le dosage de ceux-ci donne toujours des résultats inférieurs à la réalité.

D'autre part, ces derniers expérimentateurs ont montré que l'emploi de la méthode de O'Sullivan, à la diastase seule, donne des chiffres trop bas, lorsque, comme dans le cas d'extraits de produits végétaux, on est obligé d'employer, après l'action de la diastase, un agent clarifiant qui précipite en même temps la dextrine formée.

Toutes ces difficultés sont entièrement éliminées par l'emploi de la taka-diastrase, car, avec cette substance, la transformation de l'amidon en dextrine est très rapide, et, à la fin de la réaction, il existe seulement du maltose et du glucose, qu'on peut déterminer aisément par méthode polarimétrique et par réduction au cuivre combinées ; par défécation de la solution, il n'y a à craindre aucune perte d'hydrates de carbone. La proportion de maltose et de glucose varie suivant la durée de l'action de la taka-diastrase, mais la dextrine disparaît complètement au bout de quelques heures, lorsque le mélange est maintenu à la température de 37°.

(1) La *taka-diastrase* est un produit qu'on peut se procurer chez MM. Parke, Davis et Co, de Londres.

(2) *An. Rép. Conn. Agric. Exp. St.*, 1902, p. 270.

Voici la méthode à laquelle les auteurs se sont arrêtés :

5 gr. de cacao bien dégraissé sont pesés dans un bécher et soigneusement agités avec 50 cc. d'eau alcoolisée à 10 p. 100 en volume ; on filtre ; on répète une deuxième fois ce lavage avec la même proportion d'eau alcoolisée, puis on termine le lavage avec 10 cc. d'alcool à 95°. La substance encore humide est transvasée avec précaution dans une fiole graduée de 250 cc., avec environ 125 cc. d'eau bouillante ; on mélange et l'on porte au bain-marie pendant 15 minutes, en agitant constamment. Après refroidissement vers 38° on ajoute au contenu de la fiole 0 gr. 05 de taka-diastrase délayée dans un peu d'eau, puis 2 cc. de toluène pour éviter la fermentation putride, et finalement on maintient la fiole bien bouchée dans une étuve à la température de 38° pendant 36 heures, en agitant de temps à autre. Au bout de ce temps, on ajoute 10 cc. d'une solution de soude N/10 pour arrêter la digestion ; on refroidit la fiole à 15° ; on ajoute 100 cc. d'eau, puis 10 cc. d'une solution de nitrate mercurique préparée comme l'a indiqué Wiley pour la clarification du lait (1) ; on complète 250 cc., en laissant surnager au-dessus la couche de toluène ; on mélange et l'on filtre ; à 100 cc. du filtrat, qui doit être parfaitement limpide et incolore, on ajoute 0 gr. 50 de phosphate neutre de soude cristallisé, et, après que celui-ci est dissous, 10 cc. de solution de soude : le mélange est agité et filtré. Pour 5 gr. de cacao, on emploie 50 cc. de cette dernière solution pour la détermination du cuivre réduit. Pour l'examen polarimétrique, on prend simplement le filtrat.

La solution de soude doit être ajustée de façon que 10 cc. neutralisent exactement 4 cc. de solution de nitrate mercurique. Il ne faut pas que la réaction, après addition de la soude, soit alcaline ; il est préférable de la laisser légèrement acide.

Ecorce de la graine. — Quatre échantillons ont été examinés par la méthode précédente, en employant 10 gr. de substance. La réduction du cuivre était effectuée sur 50 cc. du dernier filtrat, et la détermination polarimétrique a été faite avec l'appareil Wentzke sur le même liquide. Voici les résultats obtenus :

Echantillons d'écorce	Cuivre à l'état de CuO	Degrés Wentzke
1° Blend. . . .	0 gr. 038	+ 0,04
2° Guayaquil . .	0 gr. 031	+ 0,01
3° Trinidad . . .	0 gr. 022	+ 0,03
4° Grenada . . .	0 gr. 024	+ 0,05

Ces résultats montrent que l'enveloppe des graines de cacao ne contiennent que des traces d'amidon vrai.

(1) L'oxyde de mercure pur est dissous dans deux fois son poids d' AzO^3H ($D = 1,42$), et la solution obtenue est diluée à cinq fois son volume avec de l'eau.

Intérieur de la graine. — Cinq échantillons ont été examinés après extraction de la matière grasse ; voici les résultats obtenus :

Cacao	Amidon p. 100
Aecra	12,8
Guayaquil	8,0
Trinidad	14,5
Grenada	12,3
San Thomé	12,4

H. C.

Cire d'abeilles de Corée. — M. SEUCHINENO (*The Analyst*, 1915, p. 343). — La cire d'abeilles de Corée est sécrétée par l'abeille *Apis indica*.

Les résultats consignés dans le tableau suivant ont été obtenus sur des échantillons de cire naturelle ayant participé à l'Exposition de Tokio.

Échantillons des provinces de :	Densité	Point de fusion	Indice de réfraction à 85° calculé à 40°	Butyrorefractom. déterminé à 85° calculé à 40°	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'éther	Indice d'iodo (Wjjs)
Pieng-iang (sud)	0,8149	65,8	1,4580	48,0	6,09	84,32	78,23	12,93
	0,8090	65,4	1,4577	47,6	5,70	83,34	77,64	10,33
Ham-kieng (sud)	0,8345	66,0	1,4577	47,6	5,91	83,64	77,73	12,18
	0,8350	65,6	1,4584	48,6	6,01	85,04	79,03	12,23
	0,8149	65,9	1,4580	48,0	4,46	83,08	78,62	11,36
Kong-wen	0,8468	65,4	1,4580	48,0	6,38	87,72	81,34	10,04
	0,8345	65,1	1,4580	48,0	6,28	84,73	78,45	12,00
	0,8200	66,0	1,4584	48,6	7,70	86,44	78,74	11,69
	0,8358	65,4	1,4580	48,0	5,95	83,75	77,80	11,64
Kieng-sang (nord)	0,8148	65,8	1,4580	48,0	6,23	82,30	76,07	10,38
	0,8162	65,0	1,4580	48,0	5,10	83,08	87,98	10,31
	0,8319	65,6	1,4580	48,0	5,17	82,55	77,38	12,43
	0,8224	66,0	1,4580	48,0	5,01	79,24	74,23	10,86
Moyenne	0,8229	65,6	1,4580	48,0	5,85	84,56	78,71	11,41

H. C.

Dosage rapide de petites quantités d'héroïne. —

M. REGINALD MILLER (*Amer. Journ. Pharm.*, juin 1915, p. 249).

— On a quelquefois l'occasion de déterminer, dans certaines préparations galéniques, des quantités d'héroïne ne dépassant pas 0 gr. 015 et mélangées avec beaucoup de sucre de lait et quelquefois aussi avec de la cocaïne. Pour déterminer l'héroïne dans de

semblables préparations, la méthode par extraction est très difficile, particulièrement en présence de la cocaïne; l'auteur a imaginé un procédé rapide, suffisamment exact, pour la détermination en question.

Cette méthode, qui ne peut être employée qu'en l'absence de morphine et de quelques autres substances modifiant la réaction (1), consiste à prélever un poids de la substance à analyser tel qu'il puisse contenir de 0 gr. 004 à 0 gr. 005 d'héroïne; on l'introduit dans un tube de Nessler avec 1 cc. d'une solution de SO^4H^2 à 1 p. 100 et 3 cc. d'une autre solution composée de 600 cc. de SO^4H^2 commercial, 300 cc. d'eau et 25 cç. de formol à 40 p. 100. Ce réactif doit donner une coloration variant du jaune paille au rouge-cerise foncé pour des proportions d'héroïne de 0 gr. 0005 à 0 gr. 015.

Une série de tubes types sont préparés et contiennent respectivement 0 gr. 0013, 0 gr. 0016, 0 gr. 0022, 0 gr. 0032, 0 gr. 004 d'héroïne (ou autres proportions comprises entre 0 gr. 001 et 0 gr. 005). Dans chaque tube on verse les réactifs; on attend de 10 à 15 minutes, puis on compare la coloration que donne le produit à essayer avec les colorations données dans les tubes de comparaison, et l'on obtient ainsi la teneur approximative en héroïne.

Si l'on se trouve en présence de cocaïne, on opère comme suit: la substance est extraite à la manière ordinaire au moyen de dissolvants non miscibles; on évapore à siccité, et le résidu, qui contient l'héroïne et la cocaïne, est dissous dans une proportion connue de SO^4H^2 à 1 p. 100, de façon que 1 cc. de la solution contienne 0 gr. 00065 à 0 gr. 0032 d'héroïne. Un cc. de cette solution est versé dans le tube de Nessler et additionné de 3 cc. du réactif sulfurique formolé. La coloration produite est comparée avec celle d'une gamme de coloration préparée comme il a été dit plus haut. La proportion d'héroïne trouvée ainsi est diminuée du poids du résidu total obtenu, et la différence constitue le poids de la cocaïne.

Le tableau suivant montre la sensibilité de la méthode. Une période de 15 minutes après l'addition du réactif sulfurique-formolique est suffisante pour atteindre le maximum de coloration dans chaque cas.

0 gr. 00033	d'héroïne	: très légère coloration.
0 gr. 00065	»	: légère coloration jaune-rougâtre.
0 gr. 0013	»	: coloration jaune-rougâtre.
0 gr. 0015	»	: coloration plus foncée que la précédente.
0 gr. 0016	»	: coloration plus foncée que la précédente.
0 gr. 0022	»	: coloration de beaucoup plus foncée que la précédente.
0 gr. 0032	»	: coloration beaucoup plus foncée que la précédente.

(1) L'auteur n'indique pas quelles sont ces substances.

0 gr. 0065 » : coloration rouge-cerise.
0 gr. 013 » : coloration rouge-cerise très intense.

H. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

La Chimie raisonnée. — La Chimie n'est pas une science de mémoire : comment on doit l'apprendre, par M. LEMARCHANDS, chef de travaux pratiques à la Faculté des sciences de Lyon. 1 vol. de 174 pages. (Gauthier-Villars, éditeur, 53, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 3 francs. — La chimie est une science presque exclusivement expérimentale. Aussi le nombre de faits accumulés depuis le début de son étude est-il considérable. Ces faits ne sont cependant pas sans aucun lien, et, du groupement de faits connexes, on a tiré un certain nombre de lois

Ces lois ont naturellement une tournure expérimentale, et il semble qu'on ne se soit jamais préoccupé de grouper ces faits expérimentaux de façon à en faciliter l'étude. Il serait fort nécessaire, pour ceux qui débutent dans l'étude de la chimie, de pouvoir se débrouiller dans l'enchevêtrement de tous les faits empiés dans les traités classiques. Il serait indispensable qu'un fil conducteur put les mener sûrement à travers cette science, leur permettant de condenser en quelques types les propriétés des corps et leur préparation. Il serait utile que ces propriétés fussent condensées par des règles les résumant en quelques phrases ou les schématisant.

C'est ce que l'auteur s'est efforcé de faire dans le volume actuel, qui s'éloigne donc tout à fait des livres classiques de chimie. Il espère cependant que son utilité n'échappera pas et qu'il sera bien accueilli.

Il a borné le rôle de la mémoire au strict minimum, et ce qui était un effort pour cette faculté a été schématisé en petits tableaux fort simples à retenir.

La foire de Nijny-Novgorod. — A la suite de la visite des parlementaires russes en France, la participation de notre industrie et de notre commerce à la Foire de Nijny-Novgorod ne peut que resserrer les liens entre les deux pays alliés. Malgré les événements, cette foire se tiendra au cours de l'été comme les précédentes années.

Une manifestation de cette nature, qui rentre dans le cadre d'action économique tracé par la Conférence des alliés, ne pouvait qu'être favorablement accueillie par le Gouvernement. C'est dans ces conditions que l'*Union nationale pour l'exportation des produits français*, dont le siège social se trouve 9, rue Laffitte, a pris l'initiative d'organiser le groupement des maisons françaises désirant participer à la foire de Nijny-Novgorod qui va s'ouvrir.

Le Commerce anglais a déjà pris ses dispositions en vue d'augmenter ses affaires en Russie ; le commerce français ne doit pas rester en arrière. Les négociants qui tiendraient à s'associer à ce mouvement trouveront tous renseignements au siège de l'*Union nationale*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste capable d'installer et de diriger une usine électrolytique pour le traitement des chlorures (soudes et potasses). — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour les États-Unis (Californie) un ingénieur ou un chimiste ou un chef de fabrication capable de diriger une potasserie — production et raffinage de salins. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20 boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

ON DEMANDE pour la Californie (États-Unis d'Amérique) un ingénieur, un chimiste ou un contre-maître capable de monter le procédé Leblanc pour le traitement des sulfates de soude et de potasse, et, au besoin, pour prendre la direction de la fabrication. — S'adresser au bureau des *Annales de chimie analytique*, 20, boul. Richard Lenoir, Paris, aux initiales M. B.

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

ON DEMANDE pour laboratoire d'usine électrométallurgique, un bon souffleur de verre capable de faire la verrerie de laboratoire, dégagé d'obligations militaires.

S'adresser à M. Pic, 12, avenue Victor Hugo, à Albertville (Savoie).

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Le thermomètre différentiel système Ruelle,

par M. D. SIDERSKY.

Dans un grand nombre d'essais de laboratoire, on a à mesurer des températures au centième de degré, par exemple pour la calorimétrie ou la cryoscopie. Dans le but d'employer un seul thermomètre de précision, à tige courte, pour la mesure précise de la température dans un grand intervalle, on a inventé ce qu'on appelle le *thermomètre différentiel*, dont le premier type fut celui de Walferdin (vers 1840), désigné sous le nom de *métastatique*, dont la tige effilée, recourbée en forme de crochet, permet de laisser écouler dans un réservoir particulier une quantité variable de mercure (voir la *Physique de Ganot*, éditée par Hachette, Paris, 1894, p. 596). Beckmann l'a perfectionné, en rendant plus facile le déplacement du mercure (voir SIDERSKY, *Constantes physico-chimiques*, Paris, 1898, p. 72).

Mais le réglage d'un thermomètre différentiel n'est pas facile, la quantité de mercure à déplacer n'étant déterminée que par tâtonnement, de sorte qu'il n'est pas toujours aisé de passer par exemple de la calorimétrie à la cryoscopie.

M. Isidore Ruelle a réussi à supprimer ces inconvénients par la construction d'un *thermomètre différentiel à réglage automatique*, que nous avons eu l'occasion d'essayer récemment et dont la manipulation nous semble très simple. Son échelle a 7° environ, divisés en centièmes ou en cinquantièmes; on peut faire des mesures de température entre — 30° et + 300°. La partie supérieure du thermomètre renferme un réservoir de réglage B (fig. 1), permettant de fixer d'une façon précise la température minima qu'on désire donner à l'échelle, en opérant de la manière suivante :

On chauffe doucement le thermomètre, sur une flamme à alcool, par exemple, jusqu'à ce qu'une goutte de mercure perle à l'extrémité de la tige capillaire (fig. 1); on retourne alors doucement le thermomètre, et le mercure vient noyer la pointe de la tige capillaire (fig. 2). Si l'on remet alors l'appareil dans sa position normale, la capillarité maintient le mercure dans le haut du réservoir B, lequel reste en communication avec le mercure du réservoir du bas du thermomètre, par l'intermédiaire du tube capillaire. L'appareil est alors prêt pour le réglage.

AOÛT 1916.

Supposons qu'on prévôie, par exemple, que les lectures à faire soient comprises entre 11° et 18°, de sorte que le point zéro de l'échelle doive correspondre à la température la plus basse, soit 11° ; on ajoute à 11° une *constante* inscrite sur le thermomètre, 25° par exemple, laquelle représente la longueur de la colonne mercurielle allant du point zéro jusqu'à l'extrémité du tube capillaire ; on a alors $11^{\circ} + 25^{\circ} = 36^{\circ}$; on plonge l'appareil dans un liquide ayant une température de 36°, et l'on attend pendant deux minutes, en agitant le liquide ; dès que le thermomètre a pris la température du liquide (36°), on lui donne une légère secousse sur le réservoir B (fig. 2), afin que le mercure de ce réservoir vienne se loger au bas de B (fig. 1). Le thermomètre est alors réglé. Son zéro correspond à 11°, son point 1° = 12°, 2° = 13°, et 7° = 18°.

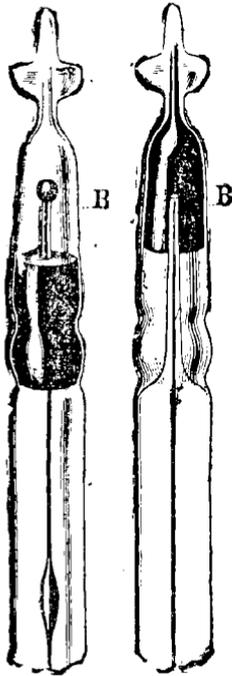


Fig. 1

Fig. 2

Pour obtenir une plus grande précision, il faut tenir compte du fait que la longueur du degré dépend de la dilatation de tout le mercure qui prend part à l'opération et dont la quantité est modifiée par chaque réglage de l'appareil. On y arrive par l'application d'une correction simple, proposée en 1895 par Scheurer-Kestner, laquelle varie avec la température. Les valeurs de cette correction sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Température réelle correspondant au zéro	Coefficient à appliquer au degré	Température réelle correspondant au zéro	Coefficient à appliquer au degré
— 30	0,9928	+ 80	1,0103
— 20	0,9944	+ 90	1,0119
— 10	0,9960	+ 100	1,0135
— 0	0,9976	+ 120	1,0167
+ 10	0,9992	+ 140	1,0199
+ 15	1.	+ 160	1,0231
+ 20	1,0008	+ 180	1,0263
+ 30	1,0024	+ 200	1,0295
+ 40	1,0040	+ 250	1,0375
+ 50	1,0056	+ 300	1,0454
+ 60	1,0072	+ 350	1,0533
+ 70	1,0088		

Comme c'est toujours la même tige capillaire qui est en jeu, quelle que soit la région explorée, les observations sont toujours comparables entre elles.

Il est facile de se rendre compte que le *thermomètre différentiel système Ruelle* est bien supérieur à l'appareil allemand (système Bekmann), au double point de vue de la précision des résultats qu'il permet d'obtenir et de la facilité de son réglage. Nous croyons donc rendre un service aux chimistes en leur signalant un nouvel appareil de précision de fabrication parisienne.

La production du matériel scientifique des laboratoires de chimie assurée par les fabricants français,

par M. René DAGE (1).

On sait, nous l'avons dit maintes fois, que les appareils employés dans nos laboratoires scientifiques étaient, hélas ! la plupart du temps, d'origine austro-allemande.

Nous ne dirons pas de nouveau pourquoi ce regrettable état de choses existait ; rappelons simplement que nous étions tous, plus ou moins, un peu coupables.

Une grande société scientifique française, fondée en 1804 et reconnue d'utilité publique, a compris que le moment n'était pas aux lamentations et qu'il n'y avait pas une minute à perdre si nous voulions désormais nous affranchir de nos ennemis au point de vue économique. C'est pourquoi la *Société d'encouragement à l'Industrie nationale*, sous l'active impulsion de son sympathique président, M. le professeur Lindet, n'a pas cessé, depuis le début des hostilités, de justifier plus que jamais, le beau titre qu'elle porte et dont elle peut être fière.

Non contents en effet d'avoir démontré, au moyen de conférences des plus réussies, faites par des personnalités de l'industrie française, que, si nous étions trop souvent tributaires de l'Allemagne avant la guerre, nous ne devions plus l'être après la victoire finale, M. Lindet et le Conseil d'administration de la Société d'encouragement ont voulu faire mieux encore. Ils ont pensé qu'une Exposition documentaire démontrerait, de façon indiscutable, que les industriels français fabriquent, dès maintenant, au point de vue matériel de laboratoire, ce que nous faisons venir trop souvent d'Allemagne autrefois.

Le Comité des arts chimiques de la Société avait d'ailleurs, à

(1) Cet article a paru dans l'*Actualité scientifique* du 15 juillet 1916.

différentes reprises, eu l'occasion d'examiner de la verrerie pour laboratoires, des récipients en porcelaine et des filtres sans cendres de fabrication exclusivement française. Il était donc de la plus haute importance de faire connaître ces produits à tous ceux susceptibles de les employer.

C'est pourquoi, les 11, 12, 13 et 14 juin dernier, à l'Hôtel de la Société, 44, rue de Rennes, s'ouvrait cette Exposition documentaire qui, disons-le de suite, a obtenu le plus grand succès.

En effet, malgré un emplacement forcément réduit, et bien que le but de cette Exposition ait été limité uniquement au matériel employé dans les laboratoires, un grand nombre de professeurs, d'ingénieurs, de physiciens et de chimistes ont pu se rendre compte du gros effort fourni par plusieurs constructeurs et fabricants français.

Nous estimons qu'il est de notre devoir de signaler, en un modeste article, les progrès réalisés depuis la guerre par notre industrie nationale.

A tout seigneur, tout honneur... Notre manufacture de Sèvres a mis, depuis le début des hostilités, ses fours, ses pâtes et sa main-d'œuvre à la disposition de la défense nationale. On y fabrique, à la demande de la Direction générale des poudres, des récipients en grès, touries, condenseurs, terrines à réaction, réfrigérants, en un mot une grosse partie du matériel nécessaire pour préparer les acides destinés à la fabrication des explosifs. Depuis la guerre, cet établissement a livré aux poudreries d'Angoulême, de Saint-Chamas, de Saint-Fons, de Toulouse, de Bordeaux, de Brest et de Dijon, près de 600 pièces, dont quelques-unes mesurent plus de deux mètres et sont fort difficiles à fabriquer.

Pour cette fabrication, la Manufacture a expérimenté des procédés de façonnage et de cuisson, ainsi que des pâtes de composition nouvelle. Désireuse de garder une renommée si justifiée, sa Direction et son personnel sont arrivés à de tels résultats que le gouvernement a voté des crédits spéciaux pour effectuer la fabrication des grès, à côté de celle de la porcelaine si connue. Un grand four vient d'être achevé pour la cuisson des grandes pièces; un nouveau moulin a été créé et pourvu des appareils les plus modernes pour le broyage et le malaxage des pâtes de grès, de même qu'un vaste atelier a été aménagé pour leur moulage, leur séchage et leur emballage.

De très belles pièces figuraient à l'Exposition de la Société d'encouragement. Après la guerre, la Manufacture développera la production artistique du grès dans ses ateliers et pourra fournir aux fabricants des indications techniques qui leur permet-

tront de produire les appareils fournis par l'Allemagne à l'industrie chimique française.

La Manufacture de Sèvres a contrôlé, depuis la guerre, différents « cônes ou montres fusibles » qui lui étaient présentés par différents fabricants français, notamment par M. Guérineau. En effet, pour mesurer la température des fours céramiques ou autres, on emploie ces « montres », qui sont des indicateurs étalonnés indiquant, au moment de leur fusion calculée pour une température déterminée, que le degré pyrométrique correspondant est atteint.

Le moment était venu de faire rentrer en France cette fabrication jusqu'ici localisée en Allemagne, bien qu'ayant eu son origine en France, comme beaucoup d'autres fabrications d'ailleurs. M. Guérineau a doté ses montres d'une numération décimale qui prévient les erreurs qu'occasionnait bien souvent la numération arbitraire allemande. Ainsi, pour une température de 600° centigrades, on prendra une montre n° 60 (au lieu du numéro allemand 0,22) ; pour 1.250°, on prendra le n° 125 (au lieu du n° 8 allemand), etc... Avant d'en terminer avec la porcelaine, citons les envois des manufactures de Bayeux, de Limoges et de Vierzon.

Au point de vue verrerie de laboratoire, c'est avec joie qu'il faut constater que l'industrie française est désormais capable d'en assurer la production. Il s'agissait de concurrencer la verrerie qui venait autrefois d'Allemagne et d'Autriche (ballons, fioles coniques, vases à filtrations chaudes, etc.). Les Etablissements Poulenc frères, en collaboration avec MM. Houdaille et Triquet (cristalleries de Choisy-le-Roi), vendent dès maintenant de la verrerie d'une composition spéciale, réunissant toutes les qualités requises pour être en usage dans les laboratoires (résistance au feu, stabilité chimique, etc.). Les cristalleries du Bas-Meudon et de Combs-la-Ville présentaient aussi quelques modèles. Quant à M. Berlemont, il est arrivé à produire les vases de Dewar-d'Arsonval que l'Allemagne fournissait aux fabricants de bouteilles « Magic » pour conserver les liquides chauds ou froids. Remarquons en passant que, puisqu'on est arrivé à ce résultat avec un prix de vente identique, il aurait peut-être été préférable d'essayer de lutter en temps de paix contre la concurrence allemande, au lieu d'offrir ces marchandises à des prix fort élevés qui décourageaient les acheteurs. La verrerie française est également à même de fournir maintenant les thermomètres médicaux autrefois importés d'Allemagne.

L'optique était également représentée à l'Exposition. La vitrine

de la Société d'optique et de mécanique de haute précision (anciens établissements Lacour-Berthiot) était particulièrement intéressante. On y remarquait : 1^o des prismes de différentes formes, qui constituent des éléments d'instruments construits par la Société ; 2^o des pièces ébauchées montrant les étapes de la construction d'un objectif ; 3^o des pièces démontées composant ensemble un objectif photographique ; 4^o un objectif d'ouverture maxima ($f : 3,5$), parfaitement corrigé de toutes les aberrations ; 5^o des photographies en couleurs, dont plusieurs instantanées, prises avec un objectif de même ouverture ; 6^o deux photographies obtenues au moyen d'un périgraphe grand angulaire et prises l'une dans la salle de l'Exposition, l'autre de la fenêtre de l'Hôtel de la Société d'encouragement, avec un très faible recul.

Depuis la guerre, la Société d'optique, qui a fondé une nouvelle usine modèle, n'a négligé aucun effort afin de munir les armées alliées des instruments d'optique dont elles avaient un besoin impérieux. Etant donné le caractère particulier de l'emploi de ces instruments, on n'a pas cru devoir les mettre dès maintenant sous les yeux du public.

Citons également le stand d'optique de la maison Parra-Mantois.

Dans la section des appareils de laboratoires, le stand de MM. Caplain Saint-André et fils était particulièrement remarqué. On pouvait y voir des tubes et serpentins d'argent vierge, de 40 à 80 millim. de diamètre, sur plusieurs mètres de longueur, qui sont utilisés par les fabriques de soude et pour la distillation de l'acide formique. Une grande partie de ces appareils étaient autrefois fournis par l'Allemagne.

La cherté de plus en plus croissante du platine a amené MM. Caplain Saint-André à établir un alliage d'or et de platine très résistant à la chaleur et aux acides concentrés ou étendus et pouvant, par conséquent, servir dans les laboratoires à des travaux de recherches et de dosages. Le prix de cet alliage permet une réduction de 40 à 45 p. 100 sur le prix du platine, et de très nombreux chimistes s'en servent déjà pour diverses analyses et s'en montrent fort satisfaits. Il serait bon de répandre l'usage de ces capsules dans les laboratoires, non seulement dans un but d'économie, mais aussi pour réserver le platine à certains travaux dans lesquels il est indispensable, travaux qui, pour la plupart, intéressent la défense nationale. A remarquer au même stand des sels absolument purs de métaux précieux.

Signalons enfin les filtres en papier pour analyses, qui sont

fabriqués pour la première fois en France par M. Durieux et qui sont en vente depuis plusieurs mois déjà chez les principaux fournisseurs de laboratoires. De l'avis unanime des professionnels, ces filtres sont même supérieurs à leurs similaires allemands, au sujet desquels on fit jadis tant de bluff.

Remarqué également les balances de haute précision Collot, les appareils de laboratoire présentés par les maisons Poulenc frères, Chenal, Leune, etc...

Nous n'avons voulu donner ici qu'un rapide compte rendu d'une visite faite à l'Exposition de la Société d'encouragement. Il convient de féliciter sincèrement M. le professeur Lindet et ses distingués collaborateurs pour le résultat obtenu et rendre hommage aux exposants pour la victoire économique qu'ils viennent de remporter sur les industriels allemands.

Crème de tartre trop belle,

Par le Dr P. CARLES.

Un Italien nous écrivait, il y a peu de mois : on me refuse une poudre de crème de tartre parce qu'elle est, dit-on, trop belle, et qu'au lieu des 99°-100° que j'avais annoncés, elle en a plus de 100. Vraiment est-ce possible ? et, dans l'affirmative, pouvez-vous nous en donner l'explication avec l'échantillon recommandé que la poste vous remettra ?

Réponse. — Le reproche articulé est fondé. En soumettant la dite poudre à l'épreuve de la liqueur sodique, titrée elle-même avec du bitartrate de potasse de synthèse sec, préparé selon mes instructions spéciales (1), on trouve, en effet, que son degré serait de 100,5 ou 100,6 p. 100. Ce résultat invraisemblable tient à la présence d'un sel acide minéral étranger. Il vous sera facile de le caractériser en agitant pendant un moment 10 gr. environ de cette poudre avec une vingtaine de gr. d'eau distillée froide.

Si, dans le filtrat de cette bouillie, on verse quelques gr. de solution de chlorure de baryum acidifié, on aura un précipité blanc très manifeste. Ce précipité dénonce la présence d'un sulfate. Dans la circonstance, ce ne peut être guère que du bisulfate de potasse. Il est bien possible qu'il se trouve là plutôt comme impureté que comme fraude ; mais cela suffit pour justifier un laisser pour compte.

Cette soi-disant impureté est actuellement beaucoup plus com-

(1) *Dérivés tartriques du vin*, 4^e édition (p. 120), Féret et fils, éditeurs, Bordeaux.

mune qu'on ne le suppose dans les crèmes de tartre en poudre à très haut titre si recherchées pour l'alimentation des Anglais et Américains.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle méthode de dosage du fluor. — M. PISANI (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 22 mai 1916). — La méthode proposée par l'auteur repose sur la propriété que possède le nitrate de thorium de donner un précipité de fluorure de thorium ($\text{ThFl}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$) lorsqu'il est ajouté à une solution d'un fluorure alcalin acidifié par l'acide acétique ou l'acide nitrique. Le précipité formé est gélatineux et lourd ; il tombe rapidement au fond du vase, et la liqueur surnageante est limpide.

Il faut éviter d'ajouter un excès de nitrate de thorium, qui, dans une liqueur concentrée, pourrait redissoudre en partie le précipité.

Par cette méthode, on peut reconnaître la présence du fluor dans une solution n'en contenant pas plus de 0,01 p. 100.

Lorsqu'on effectue une analyse quantitative, on doit, avant de filtrer, décantier plusieurs fois la liqueur limpide, la laisser déposer et la filtrer ensuite, afin d'éviter que le peu de précipité en suspension n'obstrue le filtre ; on termine à la trompe si c'est nécessaire. Si le précipité est volumineux, il est bon de jeter sur un autre filtre le précipité principal et de le laver à l'eau chaude en employant la trompe.

Comme le fluorure de thorium perd, à 100°, une molécule d'eau, on peut, en employant un filtre taré, peser après dessiccation et en déduire la quantité de fluor ; toutefois, il est préférable de calciner le précipité avec le filtre et de chauffer fortement ; on obtient ainsi la thorine (ThO^2), dont le poids donne la quantité de fluor dans le rapport $\frac{\text{ThO}^2}{4\text{F}}$.

Lorsqu'on se trouve en présence de fluorures insolubles, on les fait fondre dans un creuset de platine avec 5 parties de carbonate de sodium ; on reprend par l'eau, et l'on filtre ; on acidifie par l'acide acétique, et l'on ajoute le nitrate de thorium.

Dans le cas du fluorure de calcium et de la cryolite, on fond avec 2 parties 5 de silice et 6 parties de carbonate de sodium ; on reprend par l'eau ; on filtre et l'on continue comme ci-dessus.

Dans le cas des phosphates fluorifères, on fond comme précédemment avec de la silice et du carbonate de sodium ; on filtre ; on neutralise par l'acide nitrique ; on élimine l'acide phosphorique par les méthodes connues, et l'on ajoute le nitrate de tho-

rium. Il faut opérer dans des capsules de platine, surtout pour les évaporations.

Afin de doser le fluor dans les os calcinés ou dans l'apatite, on fond avec la silice et le carbonate de sodium ; la majeure partie du phosphate de calcium reste insoluble lorsqu'on reprend par l'eau, mais il en reste un peu dans la solution ; il faut avoir soin de l'éliminer.

Dans le cas de certains micas (biotite, lépidolite, etc.), de l'opophyllite, de la topaze ou d'autres silicates contenant du fluor, on les fond avec 5 parties de carbonate de sodium ; on reprend par l'eau ; on acidule par l'acide acétique, et l'on peut alors y doser facilement le fluor.

Quant aux fluosilicates, on sait que l'acide fluosilicique précipite à froid la thorine en liqueur chlorhydrique, même en présence du cérium, du lanthane et du didyme. C'est même un excellent réactif pour déceler une très petite quantité de thorium. Le nitrate de thorium précipite la totalité de l'acide fluosilicique des fluosilicates solubles ; par calcination, on obtient la thorine.

Les fluosilicates insolubles dans l'eau doivent être décomposés par le carbonate de sodium ; on fait bouillir ou l'on fait fondre ; on élimine la silice par le carbonate d'ammonium ; on précipite ensuite le fluor après acidulation par l'acide acétique.

Le fluotantalate du potassium est porté à l'ébullition avec du carbonate de sodium ; on filtre pour éliminer l'acide tartrique ; on précipite le fluor dans la liqueur acidulée par l'acide acétique.

Le fluoborate de potassium en solution ne précipite pas par le nitrate de thorium, mais, si l'on fait bouillir la solution avec un léger excès de carbonate de sodium, on obtient une liqueur dans laquelle, après acidulation par l'acide acétique, on précipite facilement le fluor par le nitrate de thorium.

Pour ces divers dosages, on opère sur 20 ou 30 centigr. de matière ; lorsque la teneur en fluor ne dépasse pas 5 à 8 p. 100, on opère dans un vase conique de 100 cc. ; pour les teneurs plus élevées, il faut des vases de 250 cc. et quelquefois plus grands, afin de décanter le précipité dans de bonnes conditions. Pour des quantités de fluor inférieures à 1 p. 100, on obtient tout d'abord un simple louche, mais le précipité devient visible au bout de quelque temps.

Dosage de l'alcalinité des eaux. — M. DHOMMÉE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mars-avril 1916). — Pour doser l'alcalinité des eaux, on opère ordinairement d'après les deux méthodes suivantes : la première consiste à neutraliser par SO_4H^2 N/50, dans un flacon bouché à l'émeri, 100 cc. d'eau en présence de 2 cc. 5 de solution d'érythrosine à 0 gr. 10 par litre et de 5 cc. de chloroforme neutre à l'érythrosine. La neutralisation

est complète lorsque la couleur rose de l'érythrosine a disparu. Cette méthode est compliquée, en ce sens qu'elle exige l'emploi d'un corps étranger, le chloroforme, et qu'il faut agiter très fortement le flacon après chaque addition d'acide.

Le plus souvent, on neutralise, par SO^+H^2 N/10, 100 cc. d'eau additionnée de 4 gouttes de solution d'orangé Poirier 3 (ou méthylorange) à 1 gr. par litre. Ce procédé n'est pas irréprochable, attendu que le virage du jaune au rouge du méthylorange n'est pas facile à saisir, ce qui rend cet indicateur inemployable pour toutes les eaux de faible alcalinité; d'autre part, tous les méthyloranges ne sont pas de même qualité.

M. Dhommée a cherché s'il ne serait pas possible d'utiliser d'autres indicateurs, et son choix s'est arrêté sur la résazurine et le lakmoïde; le premier de ces indicateurs vire du bleu au rose sous l'influence des acides forts et de quelques acides faibles, entr'autres l'acide carbonique. Le lakmoïde donne une coloration bleue avec les alcalis libres ou carbonatés; il vire au pourpre sous l'influence des acides forts; l'acide carbonique est sans action sur lui.

La solution de résazurine dont se sert M. Dhommée est préparée en en dissolvant 0 gr. 10 dans un mélange de 1 cc. d'ammoniaque N/10 et de 10 cc. d'eau distillée (ou bien de 1 cc. d'ammoniaque du commerce et de 20 cc. d'eau distillée); on complète ensuite 500 cc. Cette solution est d'un bleu intense et inaltérable.

Pour obtenir la solution de lakmoïde, on en fait dissoudre 1 gr. dans 500 cc. d'alcool à 95°.

M. Dhommée a comparé les procédés à la résazurine et au lakmoïde avec celui au méthylorange; à cet effet, il a fait des essais qui lui ont permis de constater que, si l'on ajoute à 100 cc. d'eau distillée, additionnée de 4 gouttes de solution de méthylorange, une quantité de SO^+H^2 N/50 nécessaire pour faire virer du jaune au rose, cette quantité est de 1 cc. 2, ce qui rend une correction nécessaire dans le cas de titrage d'une eau alcaline.

En opérant avec la solution de résazurine, M. Dhommée a constaté qu'en prenant 100 cc. d'eau distillée, additionnée de 6 gouttes de solution de résazurine, la quantité de SO^+H^2 N/50 nécessaire pour obtenir le virage du bleu au rose n'est que de 0 cc. 3.

Avec la solution de lakmoïde (15 gouttes dans 100 cc. d'eau distillée), soit qu'il s'agisse d'un titrage alcalimétrique ou acidimétrique, le volume de SO^+H^2 N/50 ou de soude N/50 à ajouter pour obtenir le virage du bleu au pourpre ou inversement est nul. Avec cet indicateur, on n'a donc aucune correction à faire.

M. Dhommée a préparé des solutions de carbonate de chaux pur et de carbonate de magnésie pur. Les premières ont été titrées par précipitation de la chaux à l'état d'oxalate d'ammoniaque et, après calcination de l'oxalate de chaux, par pesée de la chaux anhydre.

Les solutions de carbonate de magnésie ont été titrées par précipitation de la magnésie à l'état de phosphate ammoniacomagnésien, et, après incinération de ce sel, par pesée du pyrophosphate de magnésie.

Il a ensuite recherché l'alcalinité de chaque solution au moyen de $\text{SO}^{\text{H}^2} \text{N}/50$ et en opérant sur 100 cc. de solution additionnée soit de 4 gouttes de solution de méthylorange, soit de 6 gouttes de solution de résazurine, soit de 15 gouttes de solution de lakmoïde. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants, les corrections nécessaires ayant été faites pour les titrages au méthylorange et à la résazurine :

SOLUTIONS DE CARBONATE DE CHAUX.

Dosage par pesée	Dosage à la résazurine	Dosage au lakmoïde	Dosage au méthylorange
millig.	millig.	millig.	millig.
335,50	335,00	336,00	346,00
295,24	296,00	295,00	297,00
134,33	135,00	137,00	133,00
44,33	45,00	47,00	40,00
14,63	14,00	16,00	8,00

SOLUTIONS DE CARBONATE DE MAGNÉSIE.

Dosage par pesée	Dosage à la résazurine	Dosage au lakmoïde	Dosage au méthylorange
millig.	millig.	millig.	millig.
1371,3	1338,4	1389,4	1317,4
1206,5	1197,3	1183,4	1135,6
548,9	523,2	526,6	515,7
181,4	168,8	171,3	168,0
59,7	55,4	57,9	51,2

Ces tableaux montrent que les dosages au méthylorange sont, en général, ceux qui s'écartent le plus des dosages par pesée et que les écarts sont considérables lorsqu'il s'agit d'eaux faiblement calcaires.

Les dosages à la résazurine sont plus exacts pour les eaux calcaires, et le lakmoïde convient mieux pour les eaux magnésiennes.

Mode opératoire. — Pour effectuer la détermination du degré alcalimétrique d'une eau, M. Dhommée prend 100 cc. de l'eau à analyser dans un vase conique, qu'il place sur une surface blanche ; il ajoute 6 gouttes de solution de résazurine si l'eau est calcaire, ou bien 15 gouttes de solution de lakmoïde si l'eau est

magnésienne, puis il titre à l'aide de SO_4H_2 N/50. Si le titrage a été effectué à l'aide de la résazurine, il retranche 0 cc. 3 du volume d'acide sulfurique employé pour obtenir le virage.

Il n'y a alors qu'à multiplier par 10 pour obtenir en milligr. par litre l'alcalinité exprimée en carbonate de chaux.

Analyse bactériologique des huîtres vendues à Marseille. — MM. ANDRÉ GIGON et CHARLES RICHET fils (*Académie de médecine*, séance du 27 juin 1916). — MM. Gigon et Charles Richet ont étudié, au point de vue bactériologique, les huîtres vendues à Marseille; leurs recherches ont porté sur des huîtres dites *Portugaises* et *Marennés*. Ils ont suivi les méthodes en vigueur pour les analyses d'eau. Ils ont examiné non seulement le liquide contenu dans les valves de l'huître, liquide qu'on appelle le *jus*, mais encore le *pallium* et la *masse intestinale*.

Par la méthode des plaques de gélatine, ils ont constaté que le jus renfermait une moyenne de 2.814.000 germes aérobies (microbes ou moisissures) par cc.

Ils ont recherché les anaérobies, les bactéries putrides, le colibacille, le bacille d'Eberth et les paratyphiques. Les constatations faites sur les anaérobies et les bactéries putrides, particulièrement abondantes, n'offrent rien de particulier.

Ils ont trouvé une moyenne de 157.769 colibacilles par cc.; la recherche du bacille d'Eberth et des paratyphiques a été faite sur milieu d'indo utilisé pour la recherche de ces germes dans les matières fécales. Le bacille d'Eberth n'a pas été rencontré; par contre, MM. Gigon et Richet ont trouvé une fois le para A et une autre fois le para B.

Le *pallium* des huîtres examinées contenait 338.000 bactéries par gr. et la masse intestinale 683.000.

Le jus renfermait 443.000 colibacilles par litre; le *pallium* 90.000 et la masse intestinale 130.000.

Ces chiffres montrent que les microbes pathogènes, de même que les microbes saprophytes banaux, se rencontrent non seulement dans le jus, mais dans le corps de l'huître, et que le jus est toujours la partie la plus souillée.

La cause de cette souillure doit être recherchée dans l'eau dans laquelle l'huître vit.

Il y a, à Marseille, deux endroits où les huîtres provenant de diverses régions du territoire sont placées avant d'être vendues: 1^o les parcs où les huîtres restent plus ou moins longtemps; 2^o le vieux port où sont placées le soir les huîtres non vendues dans la journée et qui seront débitées le lendemain.

Les parcs ne peuvent être infectés par le grand égout de la ville, qui débouche assez loin en pleine mer, mais ils sont contaminés par de petits égouts particuliers qui débouchent le long de la Corniche; de ce côté, il y a des égouts qui débouchent à

15 mètres de certains parcs d'huîtres. Or l'eau de mer prélevée dans ces endroits a été examinée, et il a été constaté qu'elle contenait 20.000 colibacilles au litre et 22.325 bactéries au cc, avec plus de 4.000 bactéries putrides.

Quant au vieux port, où l'on dépose les huîtres non vendues dans la journée, il est notoire que l'eau y est souillée par les navires de la rade. Cette eau contenait 6.000 à 8.000 colibacilles par litre et 96.000 bactéries par cc.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Caractérisation du sodium à l'aide de l'acide fluoroborique et de l'acide fluosilicique. — MM. MATHERS, STEWART, HOUSEMAN et LEE (*Journal of american chemical Society*, 1915, p. 1515). — Les auteurs proposent la méthode suivante pour caractériser le sodium : le liquide à analyser étant supposé contenir du potassium, du sodium, de l'ammonium et du magnésium (les autres métaux ayant été préalablement éliminés par les procédés ordinaires), on évapore à siccité, et l'on calcine, afin de se débarrasser de l'ammonium ; on dissout dans l'eau le produit de la calcination ; on ajoute de l'alcool et un excès d'acide fluoroborique en solution dans l'alcool à 50°.

(On obtient cet acide fluoroborique en ajoutant 35 gr. d'acide borique à 100 gr. d'acide fluorhydrique à 48 p. 100 contenu dans un récipient en plomb ou en platine ; on ajoute de l'acide borique jusqu'à ce que le produit obtenu ne précipite plus une solution de nitrate de plomb.)

Le potassium est précipité ; on filtre ; on ajoute de l'acide fluosilicique, qui précipite le sodium à l'état de fluosilicate gélatineux. Le fluosilicate de magnésium reste en solution.

Le fluosilicate de lithium ne gêne pas la réaction, probablement parce qu'il se précipite lentement de sa solution colloïdale.

En l'absence de sodium, on observe parfois un précipité qui se forme au bout d'un certain temps et qui est dû à l'action exercée sur le verre par l'acide fluorhydrique existant à l'état de liberté dans le réactif.

Les auteurs sont parvenus à caractériser par leur procédé, 1 milligr. de sodium dissous dans 3 cc. d'alcool à 50°. Si la solution est plus diluée, il convient de la concentrer.

Détermination des sulfates dans les eaux par le chlorhydrate de benzidine. — M. F. W. BRUCKMILLER (*Journ. Ind. of Eng. Chem.*, 1915, p. 600, d'après *Journ. of*

Society of chem. Industry, 1915, p. 849). — 250 cc. d'eau (ou une quantité moindre si l'eau contient une quantité de sulfates supérieure à 0,5 p. 1000) sont traités par 10 cc. ou davantage d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 1 p. 100, dans le but de réduire le fer présent à l'état ferrique ; on ajoute 20 cc. de solution de chlorhydrate de benzidine (8 gr. de benzidine et 10 cc. d'HCl par litre) ; on filtre sur un creuset de Gooch à l'aide du vide ; on lave deux fois à l'eau distillée froide ; on transvase dans le vase original ; on chauffe avec de l'eau à l'ébullition, et l'on titre avec une solution de soude caustique N/20, en employant la phénolphthaléine comme indicateur. Le nombre de cc. employés, multiplié par 9,6, donne la teneur en SO⁴ pour 1 million de parties.

P. T.

Etude sur le volume spécifique apparent de l'alcool en solution dans l'eau et en concentrations variées. — M. HORACE T. BROWN (*The Analyst*, 1915, p. 379). — Pour cette étude, l'auteur emploie le gramme comme unité de poids et le centimètre cube comme unité de volume.

Un mélange d'alcool et d'eau ayant une densité de 0,880 à 15°6 contient, suivant les Tables de Thorpe (1), 66,66 p. 100 d'alcool absolu en poids ; c'est pourquoi le poids de l'alcool dans l'unité de volume est :

$$0,880 \times 66,66 = 0 \text{ gr. } 5866$$

et le poids de l'eau dans l'unité de volume est :

$$0,880 - 0,5866 = 0 \text{ gr. } 2934$$

le volume apparent de l'alcool est donc, dans ce cas :

$$1 - 0,2934 = 0 \text{ cc. } 7066$$

Le volume apparent spécifique de l'alcool de densité 0,880, étant le volume occupé par l'unité de poids, peut être représenté par :

$$\frac{0,7066}{0,5866} = 1,2045.$$

De la même manière, on peut déterminer le volume spécifique apparent d'un alcool de densité 0,900, et l'on peut remarquer que celui-ci a diminué et est devenu 1,1913.

Le volume spécifique apparent d'un alcool de toute concentration peut être exprimé par la formule suivante :

$$\frac{1 - (D - W)}{W}$$

dans laquelle D est la densité du mélange à 15°6 et W le poids

(1) *Alcoholometric Tables*, by Sir Edward Thorpe, London : Longmans, Green and Co, 1915. Price 3 s. 6 d. net.

de l'alcool en gr. dans 1 cc. La valeur de W est très rapidement obtenue par les tables alcoologiques, en multipliant la densité par le pourcentage en poids de l'alcool, et divisant par 100.

En appliquant ces principes à des mélanges alcoologiques de faible concentration, correspondant aux densités comprises entre 0,988 et 0,999, l'auteur a obtenu des résultats très curieux, sur lesquels il appelle l'attention; ceux-ci sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Densité du mélange à 15°6	Volume spécifique apparent de l'alcool contenu
0,988	1,1713
0,989	1,1732
0,990	1,1750
0,991	1,1770
0,992	1,1788
0,993	1,1807
0,994	1,1818
0,995	1,1834
0,996	1,1850
0,997	1,1862
0,998	1,1874
0,999	1,1890

En examinant les résultats précédents, on peut constater que le volume spécifique apparent de l'alcool contenu dans le mélange augmente d'une façon régulière avec la dilution. Il semble pour cela que, dans les limites ci-dessus de dilution graduelle, le volume du mélange doit dépasser la somme du volume initial des constituants, et, en fait, dans ces conditions, il y a là une *augmentation* de volume au lieu d'une *contraction*, comme on l'observe lorsqu'on dilue de l'alcool plus concentré.

De ces premiers résultats, l'auteur a conclu qu'il serait intéressant de rechercher le point critique où une dilution de l'alcool cesse de produire une *contraction* et commence à donner lieu à une *augmentation* de volume.

Le tableau II donne les résultats obtenus entre les densités de 0,850 et 0,990.

Dans ce tableau de première approximation, on peut voir que le volume spécifique de l'alcool contenu *diminue* jusqu'à ce que la densité 0,960 soit obtenue. Entre ce point et 0,970, le volume spécifique *diminue* beaucoup moins rapidement, pour *augmenter* ensuite et continuer ainsi à mesure que la densité augmente.

Le point critique paraît donc être compris entre 0,960 et 0,970 ; afin de trouver sa vraie valeur, l'auteur a procédé à des calculs plus serrés, qui sont consignés dans le tableau III :

TABLEAU II.

*Montrant la première approximation du point critique
pour des différences de densité de 0,010.*

Densité à 15°C	Volume spécifique apparent de l'alcool	Différence entre les volumes spécifiques
0,850	1,222	0
0,860	1,217	— 0,005
0,870	1,211	— 0,006
0,880	1,204	— 0,007
0,890	1,198	— 0,006
0,900	1,191	— 0,007
0,910	1,184	— 0,007
0,920	1,177	— 0,007
0,930	1,169	— 0,008
0,940	1,160	— 0,009
0,950	1,153	— 0,007
0,960	1,147	— 0,006
0,970	1,146	— 0,001
0,980	1,156	+ 0,010
0,990	1,175	+ 0,019

TABLEAU III.

*Montrant le volume spécifique apparent de l'alcool mélangé avec l'eau
ou possédant une densité comprise entre 0,950 et 0,998
avec une différence de densité de 0,002.*

Densité à 15°C	Volume spécifique apparent de l'alcool contenu	Différence
0,950	1,153	— 0
0,952	1,151	— 0,002
0,954	1,150	— 0,001
0,956	1,149	— 0,001
0,958	1,148	— 0,001
0,960	1,147	— 0,001
0,962	1,146	— 0,001
0,964	1,145	— 0,001
0,966	1,145	0
0,968	1,145	0
0,970	1,146	+ 0,001
0,972	1,147	+ 0,002
0,974	1,149	+ 0,002
0,976	1,151	+ 0,002
0,978	1,153	+ 0,002
0,980	1,156	+ 0,003
0,982	1,160	+ 0,004
0,984	1,164	+ 0,004
0,986	1,167	+ 0,003
0,988	1,171	+ 0,004
0,990	1,175	+ 0,004
0,992	1,179	+ 0,004
0,994	1,182	+ 0,003
0,996	1,185	+ 0,003
0,998	1,188	+ 0,003

Le point critique cherché par l'auteur est donc compris dans les limites de densité comprises entre 0,964 et 0,966 ; le tableau suivant donne la véritable valeur de ce point critique.

TABLEAU IV.
*Volume spécifique apparent de l'alcool en solution aqueuse
 pour les densités comprises entre 0,9640 et 0,9666
 avec des différences de densité de 0,0002.*

Densité à 15°6	Volume spécifique apparent de l'alcool contenu	Différence
0,9640	1,14545	0
0,9642	1,14541	— 0,00004
0,9644	1,14536	— 0,00005
0,9646	1,14532	— 0,00004
0,9648	1,14524	— 0,00008
0,9650	1,14525	+ 0,00001
0,9652	1,14520	— 0,00005
0,9654	1,14521	+ 0,00001
0,9656	1,14523	+ 0,00002
0,9658	1,14524	+ 0,00001
0,9660	1,14526	+ 0,00002
0,9662	1,14527	+ 0,00001
0,9664	1,14529	+ 0,00002
0,9666	1,14531	+ 0,00002

Le volume spécifique minimum est donc de 1,1452 ; il correspond à la densité de 0,9652, mais cette valeur montre de légères irrégularités entre 0,9648 et 0,9652. Le point critique auquel la dilution progressive commence à produire une dilatation au lieu d'une *contraction* doit se trouver aux environs de la densité correspondant à 0,9652.

On peut se demander maintenant que signifie ce point critique. L'auteur pense qu'il est l'indice de la formation d'un hydrate alcoolique défini, qui, pendant le temps de cette formation, donne lieu à une *contraction*, laquelle se transforme en dilatation si l'on continue la dilution, celle-ci donnant lieu à une *dissociation* progressive de cet hydrate. Ce qui justifie cette explication, c'est que, au point critique, le pourcentage en poids d'alcool dans le mélange correspond sensiblement à 1 molécule d'alcool pour 8 molécules d'eau.

Un hydrate alcoolique ayant la composition $C^2H^6O + 8H^2O$ doit contenir 24,21 p.100 d'alcool, tandis que l'alcool dilué de densité 0,9652, au point critique, contient 24,83 p.100 d'alcool en poids.

Cette petite différence, ainsi que les légères irrégularités dans les volumes spécifiques près du point critique, sont dues ou à

quelques fautes dans la table alcoolique dont s'est servi l'auteur ou bien à quelques défauts de stabilité près du point critique dus fort probablement à de légères variations de température ou de pression qui peuvent produire des très petites oscillations du point critique d'un côté ou de l'autre de sa position principale.

H. C.

Détermination du carbonate et du sulfate de baryum dans le caoutchouc vulcanisé. — M. JOHN B. TUTTLE (*Technologic. Pap. of the Bureau of Standards, Washington, n° 64*). — Une des déterminations les plus importantes dans l'achat de marchandises en caoutchouc vulcanisé est celle du soufre total.

Cet élément peut y figurer sous forme de sulfates métalliques, tels que ceux de plomb et de baryum.

L'emploi du sulfate de baryum est permis maintenant, sans que sa teneur en soufre soit comptée dans le soufre total. Il est donc nécessaire de pouvoir doser ce sulfate.

Tant que les substances en caoutchouc ne contenaient le baryum que sous cette forme, son dosage était relativement facile, mais maintenant que les fabricants emploient concurremment le carbonate, le problème est devenu plus complexe; on peut néanmoins le résoudre par la méthode suivante :

Mode opératoire. — 1 gr. de caoutchouc est incinéré dans une nacelle de porcelaine, suivant la méthode de Schaeffer dans un courant d'acide carbonique. La matière organique est ainsi éliminée sans transformation du soufre en sulfure ou en sulfate.

Après calcination et refroidissement dans le courant d'acide carbonique, le résidu contenu dans la nacelle est pulvérisé dans un mortier d'agate, transféré dans un vase conique de 250 cc. et traité par 5 à 10 gr. de carbonate d'ammonium, 15 à 20 cc. d' AZH^3 et environ 50 cc. d'eau distillée; on fait bouillir pendant 15 à 30 minutes; on filtre, et le précipité est soigneusement lavé pour éliminer tous les sulfates solubles; le résidu resté sur le filtre est repassé dans le vase de 250 cc. avec de l'eau distillée; on ajoute 10 cc. d'acide acétique cristallisable, et l'on étend à 100 cc. avec de l'eau; on chauffe à l'ébullition, et l'on filtre sur le même filtre que précédemment.

Par ce procédé, le plomb, le baryum, le calcium, le zinc à l'état de carbonates passent en solution, tandis que les sulfates de plomb et de baryum restent inattaqués; on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans le filtrat; on filtre le sulfure de plomb, puis, le filtrat étant chauffé au bain-marie, on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 à 10 p. 100; on laisse déposer durant une nuit au bain-marie; on filtre et l'on calcine. En multipliant le poids de BaSO^4 trouvé par 0.845, on a le carbonate correspondant.

P. T.

Recherche de la résine dans les siccatifs. —

M. E. W. BOUGHTON (*Technologic. Pap. of the Bureau of Standards*. Washington, n° 66). — En général, pour activer la dessiccation d'une peinture, on ajoute environ 5 parties en volume de siccatif pour 95 parties d'huile. Les siccatifs commerciaux donnent, en général, 2 à 10 p. 100 de cendres, contenant des sels de plomb, de manganèse, parfois des sels de chaux et 60 à 95 p. 100 d'essence consistant en essence de térébenthine, essence minérale ou un mélange des deux.

! Au laboratoire, l'examen ordinaire des siccatifs comporte la détermination qualitative et quantitative de l'essence, le dosage et la nature des cendres, un essai qualitatif de la résine et des essais de dessiccation avec l'huile de lin.

Les acheteurs de siccatif à l'huile désirent que ce produit soit garanti pur de résine.

Essai préliminaire. — La résine peut être décelée par la méthode Liebermann-Storck à l'anhydride acétique et acide sulfurique. L'indice de saponification ne permet pas de conclure. L'essai de Hicks par coloration ne donne pas de bons résultats.

Mode opératoire. — I. — On procède à l'essai Liebermann-Storck.

II. — Si l'essai I n'a donné aucun résultat, on introduit 25 cc. de siccatif dans un ballon, et l'on fait passer un rapide courant de vapeur pendant qu'on chauffe au bain d'huile à 130°; on ajoute un excès de potasse alcoolique, et l'on chauffe au bain de vapeur pendant 1 heure; on ajoute un excès d'HCl, et l'on agite vigoureusement; on remplit le ballon avec de l'eau chaude, et on laisse la couche huileuse se rassembler dans le col; on prélève environ 5 cc. de la couche huileuse, et, dans un autre ballon, on ajoute environ 25 cc. d'HCl dilué (1 : 1), puis on fait bouillir pendant quelques minutes; on refroidit; on ajoute environ 20 cc. d'éther et une quantité d'eau suffisante pour amener la solution étherée dans le col du ballon; on filtre une portion de cette solution; on évapore l'éther, et l'on dessèche le résidu à 110-115° pendant une demi-heure; on met de 0 gr. 15 à 0 gr. 20 de ce résidu dans un tube à essai; on ajoute 5 cc. d'alcool à 97°, et l'on agite. Un trouble ou un dépôt de matières insolubles décelé la présence de résine dans l'échantillon.

III. — Si ces deux premiers essais ont été négatifs, on filtre dans un flacon taré une quantité suffisante de la solution étherée obtenue en II, de manière à obtenir 0 gr. 8 à 1 gr. de résidu sec; on évapore, et l'on sèche comme en II; on pèse le flacon; on ajoute 10 cc. d'alcool absolu; on chauffe doucement jusqu'à ce que la solution soit limpide, et l'on introduit ensuite un mélange de 10 cc. d'alcool absolu et 3 cc. de SO⁴H² concentré; on fait bouillir au réfrigérant ascendant durant 2 ou 3 minutes; on refroidit; on passe dans un entonnoir à séparation, et on lave le

flacon à l'eau et à l'éther ; on ajoute 25 cc. de solution de chlorure de sodium à 10 p. 100, et l'on agite ; on soutire la couche inférieure, qu'on agite avec 50 cc. d'éther ; on réunit les solutions étherées et on lave à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres.

Trois lavages suffisent ordinairement. On passe la solution étherée dans un grand flacon, et l'on dilue avec de l'alcool à 95°, jusqu'à ce que la coloration soit suffisamment faible pour permettre le titrage avec une solution de potasse alcoolique N/4 en employant la phénolphaléine comme indicateur.

Une dilution à 400 ou 600 cc. est généralement nécessaire.

Si la dilution amène un trouble, on ajoute une quantité d'éther suffisante pour éclaircir ; on titre avec la potasse N/4, et l'on calcule l'indice d'acide en milligr. de potasse (KOH) par gr. du mélange de substances insaponifiables et acides prélevé. Un indice d'acide supérieur à 10 démontre la présence de la résine.

P. T.

Essai de la papaïne commerciale. — MM. F. W. HEYL, C. R. CARYL et J. F. STRALEY (*Amer. Journ. of Pharmacy*, 1914, p. 545). — La méthode que recommandent les auteurs est décrite ci-dessous :

On prépare d'abord les solutions suivantes :

a) *Solution d'albumine.* — On sépare les blancs de 6 œufs, qu'on bat fortement et qu'on additionne de deux volumes de solution de chlorure de sodium à 1 p. 100 ; on mélange ; on filtre au papier ; on amène à un volume tel que 15 cc. contiennent 0 gr. 400 de substance coagulable.

b) On pèse 1 gr. de la papaïne à examiner, qu'on dissout dans une solution de chlorure de sodium à 1 p. 100 ; on agite très fortement ; on amène exactement au volume de 100 cc. Il faut qu'il s'écoule exactement 30 minutes entre le moment où l'on traite la papaïne par la solution chlorurée et celui où l'on prend des parties aliquotes de solution.

c) *Solution titrée d'acide acétique* N/2.

Essai. — Dans une fiole conique on mesure 15 cc. de la solution d'albumine titrée, puis 1 cc. de la solution de papaïne et 9 cc. de solution de chlorure de sodium à 1 p. 100. On porte le mélange dans un thermostat réglé à 80°, où on le laisse pendant 15 minutes exactement ; à ce moment, on retire le récipient ; on y ajoute 1 cc. de la solution N/2 d'acide acétique ; on le transporte immédiatement sur un bain-marie à 100°, et l'on chauffe pendant 10 minutes.

On filtre sur un filtre taré pour séparer l'albumine non digérée ; on lave à l'eau pour éliminer le chlorure, puis avec 10 cc. d'alcool à 95°, enfin avec 10 cc. d'éther ; on sèche à 100-105° jusqu'à poids constant.

On procède en même temps à un essai à blanc avec 15 cc. de la solution d'albumine, et 10 cc. de la solution de chlorure de sodium à 1 p. 100, ou mieux avec 9 cc. de la solution précédente et 1 cc. de solution de papaine préalablement chauffée à l'ébullition pendant 15 minutes pour détruire le principe actif. L'opération est menée en tous points comme il a été dit ci-dessus.

On calcule ensuite la proportion d'albumine rendue non coagulable.

Si la papaine était mélangée de pepsine, on peut déterminer la présence de ce ferment en opérant comme suit : on prend 15 cc. de la solution titrée d'albumine; on y ajoute 2 cc. d'une solution de chlorure de sodium à 1 p. 100, 3 cc. d'HCl N/2 et finalement 5 cc. de la solution à 1 p. 100 de la papaine à titrer. Au mélange ainsi constitué on ajoute 0 gr. 5 de toluène pour éviter la putréfaction ; on fait digérer à 40° pendant 15 heures; au bout de ce temps, on ajoute 25 cc. d'une solution d'acide trichloracétique à 10 p. 100; on porte à l'ébullition, qu'on maintient pendant 10 minutes; on filtre sur filtre taré; on lave avec de l'eau pour éliminer l'acide, puis avec de l'alcool et enfin avec de l'éther. On sèche à 100-105° jusqu'à poids constant. En même temps, on procède à un essai à blanc, comme il a été déjà dit.

On détermine ensuite par différence la quantité d'albumine modifiée.

En examinant une trentaine d'échantillons de papaine trouvés sur le marché, les auteurs ont constaté que la proportion d'albumine digérée variait de 15 à 58 p. 100 du poids employé; ils en déduisent qu'un produit de bonne qualité doit digérer au moins 40 p. 100 d'albumine dans les conditions où ils opèrent, c'est-à-dire à la température de 80°.

H. C.

Régénération des résidus de molybdate d'ammonium. — J. A. PRESCOTT (*Analyst*, 1915, p. 390). — L'ensemble des filtrats de phosphomolybdate, les précipités, etc., sont évaporés dans une grande capsule de porcelaine; on obtient ainsi un liquide sirupeux, duquel l'acide molybdique et le phosphomolybdate sont séparés et mélangés avec des cristaux de sulfate et de nitrate d'ammonium; le précipité est recueilli, lavé à l'eau froide, dissous dans AzH^3 , puis la solution est traitée par le mélange magnésien, afin de précipiter le phosphore.

Le phosphate ammoniac-magnésien est filtré, et le filtratum est concentré à un petit volume de manière à faire cristalliser le molybdate d'ammonium.

Les eaux-mères de cristallisation sont conservées pour un traitement ultérieur. Dans le cas où l'on obtient une solution bleue en dissolvant l'acide molybdique dans AzH^3 , on ajoute une petite quantité d'eau oxygénée afin de peroxyder les oxydes inférieurs du molybdène.

P. T.

Essai du baume de copahu. — M. E. DEUSSEN (*Journal chem. Soc. abstract*, 1915, p. 385). — L'auteur propose l'essai suivant pour déceler la présence du baume de Gurjun dans le baume de copahu : on distille le baume à la vapeur aussi complètement que possible ; on sèche l'essence distillée à l'aide du sulfate de soude desséché ; on filtre, et l'on procède à l'examen polarimétrique ; la rotation observée, avec le tube de 10 centim., doit être comprise entre $-2^{\circ}5$ et -14° . Si la rotation est dextrogyre, on doit considérer le baume comme étant falsifié.

Moyen de déceler la présence de l'acide stéarique dans la cire vierge. — M. A. VERDA (*Journal suisse de pharmacie* du 15 juin 1916). — Pour déceler la présence de la stéarine ou acide stéarique dans la cire vierge, on chauffe la cire avec une solution d'un sel de cuivre quelconque ou même avec un peu de liqueur cupropotassique. La présence de la stéarine se manifeste par la production d'une coloration verte très accentuée que prend la cire. Lorsque celle-ci est pure, elle conserve sa nuance jaune ou devient légèrement verdâtre, malgré la présence d'acides supérieurs (cérotinique, mélistique). Cette réaction de l'acide stéarique est la cause de la coloration verte que prennent les chandeliers en cuivre au contact des bougies d'acide stéarique.

Menthol ; ses points de fusion et de solidification. M. R. MELDRUM (*Chem. News*, 1915, p. 229). — Le menthol se solidifie au-dessous de son point normal de solidification, ce qui est dû à sa condition colloïdale précédant la cristallisation ; le point de solidification varie avec cette condition colloïdale. Son point de fusion est constant à 42° , mais son point de solidification varie de $3^{\circ}3$, suivant les méthodes de détermination.

BIBLIOGRAPHIE

Les Allemands et la science, professeur Gabriel Petit, d'Alfort, et Maurice Leudet, du *Figaro*. Préface de M. Paul Deschanel, de l'Académie française, président de la Chambre des Députés. (Paris, F. Alcan, éditeur et chez tous les libraires). Prix : 3 fr. 50. — On se rappelle que l'Académie des sciences a cru devoir protester, dès le début de la guerre, contre la prétention de lier l'avenir intellectuel de l'Europe à celui de la science allemande.

Ce qu'elle pouvait, avec le prestige de sa haute autorité, se borner à affirmer en quelques phrases lapidaires, il a paru intéressant aux auteurs d'en apporter la preuve.

D'où leur enquête, amorcée tout d'abord dans le *Figaro* et poursuivie près d'un certain nombre de nos maîtres les plus qualifiés de

la philosophie, de l'histoire et des sciences, la plupart membres de l'Institut ou de l'Académie de médecine : MM. Arsène Alexandre, Ernest Batelon, Maurice Barrès, Marcellin Boule, Emile Boutroux, A. Chauffard, A. Chauveau, A. Dastre, Yves Delage, Pierre Delbet, Pierre Duhem, E. Gaucher, Armand Gautier, E. Gley, Prof. Grasset, F. Henneguy, Camille Jullian, Félix Le Dantec, L. Landouzy, René Lote, Stanislas Meunier, Edmond Perrier, Emile Picard, Prof. Pinard, William Ramsay, Salomon Reinach et Henri Roger.

Ce livre, qui paraît bien à son heure, est l'expression de la pensée française sur les visées insolentes des Germains à l'hégémonie scientifique. En réponse à tant d'insinuations perfides venues d'Outre-Rhin, il démontre victorieusement que la France, loin de décliner, n'a jamais cessé d'être *une initiatrice incomparable*. Dans aucun des domaines de la science, l'Allemagne ne mérite la suprématie dont elle se prévaut, et les plus éminents spécialistes, analysant son œuvre et ne méconnaissant point ses qualités, s'accordent à dénoncer sa médiocrité flagrante dans l'invention, dans la découverte scientifique, son manque de génie en un mot, ce qui rend ses prétentions encore plus odieuses.

M. Paul Deschanel, appréciant à sa valeur cet important ouvrage, a bien voulu lui accorder la parure d'une grande préface, dans laquelle se révèle, une fois de plus, au service de la meilleure des causes, la plus noble et la plus généreuse éloquence.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS.

Mort et blessé au champ d'honneur. — Nous signalons la mort de M. Bardy (Gabriel), externe des hôpitaux, médecin auxiliaire, fils de M. Bardy, pharmacien à Paris, membre du Syndicat des chimistes, tué sous Verdun le 4 juin 1916 et cité à l'ordre du jour de l'armée pour son dévouement et la bravoure dont il a fait preuve en toutes circonstances depuis le début de la guerre. Nous adressons à ce malheureux père nos condoléances attristées et celles de tous nos collègues du Syndicat.

Nous avons encore à signaler une triste nouvelle : un autre membre du Syndicat des chimistes, M. Henri Martin, a eu son fils blessé près de Verdun dans un poste de secours auquel il était attaché comme infirmier, et il a été emmené en captivité. Nous faisons des vœux pour son prompt rétablissement et son prochain retour en France.

La France à la foire de Nijny-Novgorod. — Il est intéressant de constater que les industriels français recherchent avec empressement les moyens de développer leur exportation en Russie.

Il a suffi que l'*Union nationale pour l'exportation des produits français* indiquât qu'elle dirigeait son action vers la Russie, à l'occasion de la célèbre foire qui se tient à *Nijny-Novgorod* pendant les mois d'août et de septembre 1916, pour que les demandes de participation vinssent en nombre et dans bien des cas d'une manière toute

spontanée; et cela, malgré le court délai et les difficultés parfois très grandes que les producteurs éprouvent à s'approvisionner.

Comme délégué général à Nijny-Novgorod, l'Union nationale a fait choix de M. Victor Morlot, bien connu pour la part active qu'il a prise dans l'organisation de diverses Expositions et qui a longtemps résidé en Russie; elle a demandé à M. Stanislas Rosinski, dont elle a apprécié les connaissances pratiques, de lui donner son concours en Russie, comme délégué adjoint.

Leur départ s'est effectué après la mise en route du premier groupe d'échantillons et de marchandises.

L'Union nationale pour l'exportation continue à recevoir dans ses bureaux, 9, rue Laffitte, les demandes de participation. Elle fera suivre les collections et marchandises par des voies rapides et sûres aussi longtemps qu'elles pourront parvenir utilement en Russie pour cette intéressante manifestation française. Naturellement il faut se hâter.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand, diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

ON DEMANDE pour laboratoire d'usine électrometallurgique, un bon souffleur de verre capable de faire la verrerie de laboratoire, dégagé d'obligations militaires.

S'adresser à M. Pic, 12, avenue Victor Hugo, à Albertville (Savoie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Université de Genève, 25 ans, libre de service militaire, connaissant cinq langues, ayant de la pratique commerciale, cherche situation dans pays alliés ou neutres. — Ecrire : R. Stoessel, route de Chêne, 15, Genève.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Procédé colorimétrique utilisé par les Romains pour caractériser les eaux douces,

PAR M. A. TRILLAT.

La lecture des anciens auteurs montre que les Romains attachaient une grande importance au choix de l'eau d'alimentation et à ses qualités : elle devait être douce, exempte de dureté, afin, disaient les hygiénistes, « d'entretenir les intestins dans un état propice ».

Cette préoccupation du choix d'une eau douce et déminéralisée guidait constamment les anciens pour le captage des eaux ; on relate même qu'en temps de guerre, le premier soin des généraux romains, dans l'établissement du camp, devait être de s'assurer de ces qualités de l'eau destinée à l'alimentation des troupes.

On a une confirmation de l'application de ces idées par l'examen de la composition des eaux provenant des anciennes sources captées dans les stations et camps romains dont il reste des vestiges : l'analyse montre que l'eau choisie était généralement la moins minéralisée de la région.

Les anciens avaient observé les effets de l'eau dure sur la cuisson des légumes : le phénomène du durcissement qui en résulte était connu dès la plus haute antiquité, puisque Hippocrate en fait mention (1). Mais, à côté de ce moyen, qui visait la caractérisation des eaux calcaires, ils utilisaient une autre méthode, qui leur permettait en même temps de classer les eaux d'après leur alcalinité ; ils arrivaient ainsi à avoir une notion de ce que nous appelons aujourd'hui le *degré hydrotimétrique*. On peut se demander quel était le procédé alors suivi pour reconnaître l'alcalinité des eaux.

Les historiens latins font quelquefois allusion à une certaine « épreuve du vin sur l'eau » pour différencier les eaux douces des eaux dures, mais ils ne donnent aucun détail sur l'exécution de la méthode. Dans son *Traité des airs, des eaux et des lieux* (Chap. XXXVI), Hippocrate (ce qui prouve bien que les Romains ont été les imitateurs des Grecs) est un peu plus explicite. Il spécifie, en effet, que l'eau douce se distingue de l'eau dure et indigeste en ce qu'elle est colorée par de petites quantités de vin rouge (2).

(1) *Traité des airs, des eaux et des lieux*, Chap. XXXVI.

(2) Les diverses traductions de ce passage d'Hippocrate : ... και του

Cette indication suffit pour reconstituer, dans sa partie essentielle, le procédé auquel les auteurs font allusion et qui repose, comme on va le voir, sur un principe scientifique. Si l'on ajoute avec précaution de très petites quantités de vin rouge à l'eau, on remarque que la décoloration du vin est d'autant plus complète que l'eau renferme plus de sels alcalins; celle-ci se colore par conséquent plus rapidement en leur absence. Après quelques tâtonnements, on arrive à un procédé pratique, qui consiste à faire tomber goutte à goutte le vin rouge dans une quantité d'eau déterminée, contenue dans un récipient à fond blanc; on compte le nombre de gouttes nécessaires pour amener la coloration rouge de l'eau.

L'application de cette méthode permet de grouper rapidement les eaux examinées d'après leur degré d'alcalinité comme l'indique le tableau suivant concernant les résultats obtenus sur 100 cc. d'eau. Comme indicateur, on s'est servi d'un vin d'Algérie très coloré.

Origine de l'eau	Alcalinité en CaO	Degré hydrotimétrique	Nombre de gouttes ajoutées pour colorer l'eau
Eau de pluie . .	0	0°	1 à 2
— de Châtelain .	trace	2°	2 à 3
— de l'Avre . . .	57 milligr.	13°	9 à 10
— de la Vanne.	109 —	19°	18 à 20
— du Loing . . .	110 —	19°	18 à 20
— de la Dhuis . .	116 —	25°	20 à 22
— de la Seine . .	110 —	21°	18 à 20
— de Vittel. . . .	125 —	60°	25 à 30
— de source . . .	155 —	96°	30 à 35

Le mécanisme du procédé est facile à comprendre. La matière colorante du vin rouge, qui est formée, comme l'a montré M. Armand Gautier, par des œnotannins colorés, joue ici le rôle d'indicateur (1). A proprement parler, ce procédé colorimétrique fournit des résultats concernant l'alcalinité plutôt que la dureté de l'eau, les matières colorantes du vin virant difficilement par le

οινου φερειν ολιγον δια τε εστι, sont, à mon avis, défectueuses. Coray notamment (t. I, p. 31) le traduit en disant que l'eau douce « doit être altérée par une très petite quantité de vin ». Le verbe *φερειν* signifie : supporter, c'est-à-dire ne pas être altérée. C'est donc juste le contraire du sens donné par le traducteur.

(1) On peut établir un rapprochement avec le procédé proposé par M. A. Gautier pour le dosage de l'acidité du vin au moyen d'une solution titrée d'eau de chaux, et qui utilise la matière colorante du vin comme indicateur.

sulfate de chaux. Mais il y a souvent concordance entre ces deux facteurs, par exemple dans le cas des eaux d'une même région ou d'un même terrain, comme le montre le tableau ci-dessus, ce qui explique que, dans beaucoup de circonstances, les anciens ont pu procéder à une classification rationnelle, conforme à leurs idées et se rapprochant de la nôtre.

Le caractère d'acidité de la matière colorante du vin rouge variant avec le nombre des groupements hydroxylés, les résultats ne sont pas comparables quand on change la nature du vin. Toutefois, cette différence est très atténuée dans le cas d'un vin rouge fortement coloré, pouvant jouer le rôle d'indicateur sous un très petit volume.

Les recherches bibliographiques indiquent que de semblables vins analogues à nos teinturiers devaient exister chez les Romains, qui connaissaient, d'après Columelle (*De re rustica*, t. III), plus de 500 cépages. Pline l'Ancien (t. XIV, 57 ; *Id.*, 29), dans son chapitre sur le vin, mentionne l'existence d'un grand nombre de vins rouges très colorés, donnant lieu à la formation de dépôts abondants.

D'après la description des auteurs, les vignes désignées sous le nom de *Vitis aminea*, *Vitis engenia*, et surtout de *Vitis faecenia*, devaient fournir des vins rentrant dans cette catégorie.

Cette étude montre une fois de plus que les Romains ont été, dans le domaine de l'hygiène, nos initiateurs dans beaucoup de cas ; une lecture plus approfondie des textes anciens en ferait découvrir de nouveaux exemples.

Dosage des essences dans les liqueurs,

par M. X. ROCQUES,

Chimiste-expert des Tribunaux. (1)

On sait que, dans le projet de loi sur le régime de l'alcool déposé par M. Ribot, figurait une disposition fixant à 0 gr.50 par litre la teneur maxima en essences des liqueurs. Une telle disposition législative rencontrerait dans son application de graves difficultés, parce que le mode de dosage des essences actuellement utilisé, basé sur la détermination de la quantité d'iode absorbée, présente des causes d'erreur qui ont été signalées par divers auteurs. La quantité d'iode absorbée varie, en effet, sui-

(1) Rapport présenté à la Société des experts-chimistes de France au nom d'une Commission d'études composée de MM. Rocques, président, Coudon, Muttelet et Ronnet, membres.

vant diverses causes, telles que la température, la luminosité, la proportion d'essences, le titre alcoolique, etc.

De plus, une fois l'indice d'iode déterminé, une nouvelle difficulté surgit, consistant dans l'évaluation de la proportion d'essences correspondant à la quantité d'iode absorbée. Les essences ont, en effet, un indice d'iode qui varie dans des limites très étendues, et, lorsqu'il s'agit d'une liqueur renfermant plusieurs essences, ce qui est le cas de la plupart des produits du commerce, il est pratiquement impossible de fixer l'indice d'iode qui doit être appliqué pour calculer la teneur en essences.

En présence de ces faits, il était intéressant de préciser les conditions dans lesquelles on peut effectuer le dosage des essences.

Il y avait lieu d'étudier les méthodes de dosage des essences, de rechercher les causes d'erreurs qu'elles présentent et d'en préciser la technique pour qu'elles fournissent des résultats toujours comparables entre eux.

1° *Méthodes de dosage des essences.*

Nous avons étudié deux méthodes :

1° La méthode volumétrique, basée sur la quantité d'iode absorbée.

2° La méthode pondérale, basée sur l'extraction des essences par un dissolvant volatil, suivie de l'évaporation du dissolvant et de la pesée du résidu.

Méthode volumétrique. — La technique de cette méthode a été étudiée par M. Ronnet. Voici quel est le mode opératoire que nous avons adopté :

100 cc. de liqueur sont versés dans un ballon de 200 cc. environ ; on ajoute 35 cc. d'eau et quelques grains de pierre-ponce ; on distille ; on recueille 100 cc. de distillat dans un ballon jaugé de 100 cc. Dans la plupart des cas, ce distillat est trouble, par suite de la présence d'une partie des essences qui étaient dissoutes dans la liqueur à la faveur du sucre ; on verse le distillat dans une fiole de 250 à 300 cc. bouchée à l'émeri ; dans le ballon jaugé, on ajoute une quantité d'alcool à 95° égale en cc. à $(75 - A) \times 1.05$, A étant le degré alcoolique de la liqueur qui a été déterminé préalablement. Cet alcool dissout les essences restées adhérentes au ballon ; on verse cet alcool dans la fiole de 250 à 300 cc., et l'on agite ; on verse dans le ballon jaugé une quantité d'eau égale à 50 cc., moins le volume d'alcool utilisé précédemment ; on agite, et l'on verse le liquide dans la fiole de 250 à 300 cc. On a ainsi, dans cette dernière fiole, un volume de

liquide mesurant 150 cc., contenant 50 p.100 d'alcool et renfermant les essences de 100 cc. de liqueur. Ce liquide est généralement limpide; s'il était légèrement trouble, il n'y aurait pas lieu de s'en préoccuper, car l'addition ultérieure des 40 cc. de solutions alcooliques redissoudrait les traces d'essences qui pouvaient rester indissoutes.

Dans une fiole de 250 à 300 cc., semblable à la précédente, on introduit 150 cc. d'alcool pur à 50°.

Les deux fioles sont placées dans un bain d'eau maintenu à une température aussi voisine que possible de 18°; au bout d'un quart d'heure, lorsque l'équilibre de température est établi, on ajoute 20 cc. de solution alcoolique d'iode à 5 p.100 et 20 cc. de solution alcoolique de bichlorure de mercure à 6 p.100; on agite, et l'on place les flacons dans l'obscurité à une température aussi voisine que possible de 18°; au bout de trois heures, on procède au titrage au moyen de l'hyposulfite de sodium N/10; pour cela, on ajoute 25 cc. de solution d'iodure de potassium à 20 p.100; on agite pendant une ou deux minutes, puis on verse l'hyposulfite jusqu'à décoloration. Il est inutile d'ajouter de l'empois d'amidon, qui, en présence de l'alcool, ne donne pas un virage assez net. La fin de l'opération est facile à saisir, car, bien que le liquide reste quelquefois très légèrement coloré en jaune, on perçoit nettement le moment où l'addition de 1 ou 2 gouttes de solution d'hyposulfite ne modifie plus la coloration de la solution.

La différence entre les deux titrages indique la proportion d'hyposulfite N/10 correspondant à l'iode absorbé par les essences; on calcule la quantité d'iode absorbé par litre de liqueur.

Méthode gravimétrique. — La technique de cette méthode a été étudiée par M. Muttelet. Voici quel est le mode opératoire que nous avons adopté; pour les liqueurs marquant 20° à 25°, on en verse 200 cc. avec 75 cc. d'eau dans un ballon de 350 cc. environ; on distille, et l'on recueille 200 cc. de distillat. Si, en effectuant le dosage de l'alcool, on a observé que la liqueur est très chargée en essences (et dans ce cas son degré alcoolique est voisin de 40°) et qu'elle donne un distillat trouble par suite de la présence d'essences non dissoutes, on opère la distillation sur 100 cc. seulement de la liqueur, qu'on additionne de 40 cc. d'eau, et l'on recueille 100 cc. de distillat directement dans l'ampoule à robinet où s'effectuera l'extraction. L'ampoule porte, dans ce but, un trait de jauge à 100 cc.

Dans une ampoule à robinet de 300 cc. environ, on introduit les 200 cc. de distillat, ou, si l'on a opéré sur 100 cc. seulement de liqueur, on ajoute 100 cc. d'eau.

A ce liquide, marquant 20° à 25° alcooliques, on ajoute 50 gr. de chlorure de sodium et 10 cc. d'éther de pétrole (bouillant à 40° environ); on agite jusqu'à dissolution du sel, qu'on complète, s'il y a lieu, à l'aide de quelques cc. d'eau introduits par la douille de l'ampoule tenue renversée. On prolonge ensuite l'agitation pendant 10 minutes, puis on laisse reposer.

Le liquide salé est décanté dans une deuxième ampoule de même capacité que la première; il y est traité par 5 cc. d'éther de pétrole, comme précédemment; on épuise enfin une troisième fois ce liquide salé, qu'on a fait passer dans la première ampoule, avec 5 cc. du même solvant.

L'emploi de ce jeu de deux ampoules à robinet a pour but de réduire au minimum les pertes possibles par transvasement.

Les solutions des essences dans l'éther de pétrole sont chaque fois débarrassées du liquide salé par une décantation faite avec soin; elles sont réunies et desséchées sur un peu de sulfate de soude anhydre; enfin, elles sont versées dans une fiole conique tarée, d'un volume tel qu'elles n'y forment qu'une couche de faible épaisseur et de large surface.

On fixe sur la fiole tarée un bouchon de liège muni de deux tubes de verre permettant de faire circuler à la surface du liquide un lent courant d'air sec. Il est bon, au début, afin d'éviter le refroidissement dû à l'évaporation de l'éther, et, par suite, un ralentissement dans la marche de l'opération, de plonger la fiole dans un bain d'eau dont la température ne doit pas toutefois dépasser 30°.

Dès que la presque totalité du solvant a disparu, on procède à une série de pesées faites toutes les cinq minutes, jusqu'à ce que deux pertes de poids consécutives soient identiques. Dans bien des cas, on arrive finalement à des pertes de poids atteignant à peine quelques milligr.

Il faut, en général, effectuer cinq à six pesées.

2° Comparaison des deux méthodes de dosage.

Nous avons appliqué les deux méthodes décrites ci-dessus à l'analyse de quelques liqueurs de marques connues.

M. Muttelet, qui a procédé à cette étude, a déterminé :

- a) La teneur globale en essences par la méthode pondérale;
- b) L'indice d'iode des essences isolées en opérant le dosage ci-dessus. Ces essences sont dissoutes dans 20 cc. d'alcool pur, et la solution est versée dans le flacon de dosage; on rince trois fois avec 20 cc. du même alcool; aux 80 cc. de cette solution on ajoute 70 cc. d'eau, de façon à obtenir sensiblement 150 cc.

d'une dilution alcoolique à 50° environ. On termine l'opération selon la méthode précédemment décrite;

c) La quantité d'iode absorbé par un litre de liqueur, par la méthode volumétrique;

d) Cette quantité d'iode absorbé a été évaluée en essences en utilisant l'indice d'iode déterminé en b).

Dans le tableau suivant, qui résume les résultats obtenus, nous avons, dans une cinquième colonne, indiqué les teneurs en essences déterminées par la méthode volumétrique et calculées en utilisant le coefficient d'iode moyen indiqué dans la méthode officielle.

	Méthode pondérale		Méthode volumétrique		
	essences par litre	indice d'iode des essences isolées	iode absorbé par litre	Essences par litre	
				calculées avec l'indice d'iode ci-contre	calculées avec l'ind. d'iode de la méthode officielle
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Anisette C	1,000	1,419	1,400	0,986	1,006 (1)
M. B.	0,325	1,469	0,475	0,320	0,341 (1)
Curaçao C	2,250	3,154	6,988	2,215	2,011 (2)
M.	1,200	2,500	2,938	1,175	0,845 (2)
Co.	1,700	2,125	3,425	1,610	0,985 (2)
G.	1,500	2,726	4,175	1,530	1,201 (2)
Liqueurs digestives :					
Bénédictine	0,150	0,972	0,099	0,100	»
Chartreuse jaune . .	0,350	0,687	0,274	0,398	»
verte	0,750	1,391	1,045	0,750	»
Liqueur R	0,350	0,804	0,373	0,460	»
Menthe C	1,300	0,123	0,200	1,600	0,342 (3)
M.	0,900	0,198	0,213	1,070	0,364 (3)
Kummel C	1,950	2,358	4,612	1,950	1,931 (4)
M.	2,100	2,490	5,525	2,210	2,302 (4)
Amers P. n° 1.	0,250	1,538	0,473	0,250	»
P. n° 2.	0,125	1,245	0,150	0,125	»
Bitters S.	0,350	0,526	0,188	0,350	»
B.	0,600	1,398	0,825	0,590	»
Angostura S.	1,500	1,777	2,490	1,400	»
G.	0,200	1,150	0,188	0,160	»

(1) Essence d'anis : 1,391.

(2) Essence d'orange : 3,475.

(3) Essence de menthe : 0,585.

(4) Essence de carvi :

Indice d'iode déterminé par Sanglé-Ferrière-Cuniasse	2,419
» Rocques	2,396
» moyenne	2,400

L'examen des résultats obtenus permet de faire les observations suivantes :

Anisette. — Dans les liqueurs d'anisette, on peut utiliser les deux méthodes, qui donnent sensiblement les mêmes résultats. L'indice d'iode est peu variable. Les essences d'anis et de badiane ont pour principal constituant l'anéthol (90 p.100 dans l'essence d'anis; 95 p.100 dans l'essence de badiane). L'anéthol est un produit non saturé; il absorbe, par conséquent, de l'iode. Si l'on substitue l'anéthol aux essences complètes d'anis ou de badiane, on ne modifie presque pas l'indice d'iode.

Aussi, dans le cas des liqueurs d'anis, pourra-t-on *utiliser la méthode volumétrique, tout au moins comme méthode de triage.*

Menthe. — Le cas de la menthe est tout à fait différent du précédent. Le constituant principal de l'essence de menthe est le menthol, qui y entre dans la proportion de 45 à 60 p.100. Or, le menthol est un produit saturé, incapable, par conséquent, d'absorber de l'iode. Donc, si l'on emploie partiellement ou totalement le menthol pour l'aromatization de la liqueur de menthe, l'indice d'iode pourra varier de 0.450, indice d'iode moyen de l'essence de menthe à zéro, indice d'iode du menthol.

On voit que, dans le cas de la liqueur de menthe, *la méthode volumétrique peut donner des résultats très différents de la méthode pondérale et très éloignés de la vérité.*

Il faudra donc recourir, pour l'analyse de ces liqueurs, au procédé pondéral.

On pourra, d'autre part, tirer d'utiles indications de l'examen comparatif du résultat du dosage des essences par les deux procédés et déceler ainsi l'emploi du menthol.

Curacao. — Les essences qui prédominent dans ces liqueurs sont les essences d'orange.

Ces essences sont constituées en majeure partie par des composés terpéniques, qui constituent, en quelque sorte, l'excipient des substances odorantes. Celles-ci, le citral et le citronnellal, sont de nature aldéhydrique et s'y trouvent à dose oscillant autour de 5 p.100. Ces essences se présentent ainsi, au point de vue qui nous intéresse, sous un aspect tout différent de celui des essences d'anis et de menthe. Pour ces dernières, l'élément odorant caractéristique forme la majeure partie, sinon la presque totalité de l'essence.

On conçoit aisément que l'industrie ait tenté de se débarrasser, dans ces essences riches en terpènes, de ces substances non odorantes. Elle prépare, en effet, ce qu'on appelle commercialement des *essences déterpénées.*

Lorsqu'on prépare les liqueurs au moyen d'essences, on conçoit qu'il puisse y avoir de grandes variations dans la composition de celles-ci, suivant qu'on a utilisé des essences déterpénées ou non déterpénées.

Ces variations ne s'observent pas uniquement avec les liqueurs préparées au moyen d'essences ; il en est de même pour les liqueurs de bonne qualité préparées au moyen d'alcoolats distillés, car le mode de préparation de l'alcoolat peut faire varier dans une notable mesure la composition chimique de l'essence qui y est dissoute.

Mais nous voyons alors surgir une autre différence entre les essences d'orange et celles de menthe et d'anis. Tandis que le menthol et l'anéthol sont des unités chimiques définies, que le commerce livre à l'état pur, il n'en est plus de même d'une « essence déterpénée » ; celle-ci n'est autre qu'un mélange de plusieurs substances, qui sera, suivant son mode de préparation, plus ou moins riche en principes odorants.

On voit de suite la perturbation que peut introduire dans un dosage à l'iode l'emploi d'essences déterpénées.

Aussi peut on dire que, *pour les curaçaos, la méthode à l'iode, avec emploi d'un indice moyen, reste sujette à caution, même dans les analyses de triage. Seule la méthode pondérale peut donner des résultats vraiment acceptables.*

Liqueurs digestives (Chartreuse, Bénédictine, etc.). — Ces liqueurs sont très complexes ; elles renferment des principes aromatiques variés, et il est pratiquement impossible de fixer pour ceux-ci un indice d'iode moyen pouvant être utilisé pour l'évaluation des essences.

Aussi, en ce qui concerne ces liqueurs, *la méthode volumétrique doit être complètement rejetée, et l'on ne peut obtenir des résultats acceptables qu'avec la méthode pondérale.*

Kummel. — Le kummel renferme presque uniquement de l'essence de carvi, qui est constituée par une cétone, la carvone (50 à 60 p.100) et un hydrocarbure, le carvène. L'indice d'iode trouvé pour cette essence est de 2.400 environ et correspond bien à celui des essences isolées de la liqueur de kummel par M. Muttelet.

Pour cette liqueur, *les deux méthodes ont donné des résultats comparables ; on peut donc utiliser la méthode volumétrique en se servant de l'indice d'iode 2.400.*

Amers. — L'aromatisation des amers et des bitters est due principalement aux essences d'orange, et ce que nous avons dit pour les curaçaos s'applique à ces liqueurs. L'indice d'iode des

essences isolées est cependant plus faible que celui des essences de curaçao ; il est très variable (0.500 à 1.777) ; il n'est *donc pas possible d'effectuer un dosage exact par la méthode volumétrique, et, dans ce cas encore, il y a lieu de recourir à la méthode pondérale.*

Dosage des essences dans les vermouths.

Nous avons appliqué au dosage des essences dans les vermouths les deux méthodes décrites précédemment. Nous avons fait les observations suivantes :

1° La méthode volumétrique n'est pas applicable aux vermouths, ou, d'une manière générale, aux vins aromatisés, en raison de la présence de l'acide sulfureux, qui existe toujours en quantité plus ou moins notable dans les vins.

2° Pour la méthode pondérale, nous avons opéré comparative-ment sur un vermouth et sur le vin ayant servi à préparer ce vermouth.

Les substances solubles dans l'éther de pétrole et abandonnées par ce dissolvant à l'évaporation spontanée ont été de :

Pour le vin	0 gr.052 par litre
Pour le vermouth	0 gr.056 —

Ces résultats montrent que la proportion d'essences renfermée dans le vermouth est si faible qu'on ne peut l'apprécier par le procédé pondéral.

Conclusions.

On peut tirer de ce travail les conclusions suivantes :

1° Les méthodes analytiques dont nous avons donné la description, et qui sont les méthodes connues dont nous avons simplement précisé la technique, permettent de doser les essences dans les liqueurs avec une exactitude suffisante pour qu'on puisse les utiliser à un contrôle scientifique.

2° Nous proposons l'adoption officielle des deux méthodes que nous avons décrites, mais en faisant les observations suivantes :

La méthode volumétrique ne pourra être utilisée pour les liqueurs dites digestives (chartreuse, bénédictine, liqueur jaune, etc., etc.), ainsi que pour les liqueurs de menthe et les curaçaos ; il y aura lieu, pour ces liqueurs, d'appliquer la méthode pondérale.

On pourra utiliser la méthode volumétrique pour l'analyse des anisettes (en prenant l'indice d'iode 1.450) et pour les kum-mels (indice d'iode 2.400).

D'une manière générale, en cas de contestations, il y aura lieu de procéder au dosage par la méthode pondérale.

3° La teneur en essences des liqueurs de marques connues et appréciées est généralement supérieure à 0 gr.500, limite fixée par le projet de loi sur le régime de l'alcool. Cette teneur atteint et dépasse même 2 gr. par litre pour certaines liqueurs telles que le curaçao.

Enfin, l'analyse des vermouths français nous a montré que ceux-ci ne renferment pas une quantité d'essences appréciable à l'analyse (1).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'arsenic dans le vin et la bière. — M. L. VUAFLART (*Annales des falsifications* de novembre-décembre 1915). — Le réactif de Bougault (solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux) peut être avantageusement appliqué à la recherche de l'arsenic dans les boissons. Lorsqu'une eau contient 5 milligr. par litre d'arsenic sous forme minérale, on observe une coloration nette, et, le lendemain, un dépôt. Pour 2 milligr., la coloration est encore saisissable, mais il ne se forme pas de dépôt.

Pour rechercher l'arsenic dans la bière ou le vin, il faut d'abord séparer l'arsenic de la majeure partie des matières organiques, le concentrer dans un précipité et enfin purifier ce dernier.

L'entraînement par le peroxyde de fer, recommandé par M. Breteau, ne convient pas parce que le fer est retenu par les matières organiques et ne précipite pas ou précipite mal par l'ammoniaque. D'autre part, si l'on opère en l'absence de matières organiques, sur une eau, par exemple, on aboutit à une liqueur fortement colorée par le perchlorure de fer, qui ne se décolore qu'à la condition d'employer une assez grande quantité de réactif Bougault ; on observe alors un léger trouble et un faible brunissement, mais la réaction manque de netteté.

M. Vuafart préfère entraîner l'arsenic dans un précipité de phosphate ammoniac-magnésien, après avoir transformé l'arsenic en acide arsénique. Voici comment il convient d'opérer :

Bières. — On prend 250 cc. de bière, qu'on débarrasse de l'acide carbonique par agitation ; on la filtre, et on l'additionne de 3 gouttes de brome ; le lendemain, on filtre, et l'on ajoute successivement 1 cc. de solution saturée de phosphate de soude, 5 cc. de la solution ammoniacale de chlorure de magnésium et 80 cc. d'ammoniaque ; on agite ; après un repos de 24 heures, on

(1) Les conclusions de ce rapport ont été adoptées par la Société des experts-chimistes dans sa séance du 10 mai 1916.

filtre, en détachant, avec un agitateur dont le bout est garni d'un caoutchouc, les parcelles de précipité qui adhèrent au verre ; on dissout le précipité sur le filtre avec 20 cc. d' AzO^3H au quart ; on reçoit la solution dans une capsule de platine, et on la repasse plusieurs fois sur le filtre ; on ajoute au filtratum 2 cc. de solution de nitrate de magnésie au cinquième ; on évapore à siccité ; on calcine pour chasser AzO^3H ; on reprend par 10 cc. de réactif Bougault ; on introduit la solution dans un tube à essais, et l'on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie bouillant ; en opérant sur une bière non arsenicale comme témoin, on constate que 2 milligr. d'arsenic par litre fournissent une coloration très nette, puis un dépôt très visible ; on peut même retrouver avec certitude 1 milligr. d'arsenic.

Vins. — On opère comme pour les bières ; pour les vins rouges, on rencontre une difficulté résultant de ce que le précipité phosphatique est accompagné des matières colorantes du vin formant une sorte de laque qui se dissout difficilement dans AzO^3H . Il faut alors, après un séjour assez prolongé de la liqueur acide sur le filtre, crever celui-ci, détacher le précipité à l'aide d'un agitateur et en faire passer le plus possible dans la capsule ; on introduit ensuite le filtre dans une deuxième capsule ; on l'imbibé de quelques gouttes d' AzO^3H concentré et de 1 cc. de nitrate de magnésie ; on le sèche ; on l'incinère au moufle ; on dissout les cendres dans une partie du contenu de la première capsule, et l'on réunit le tout.

Dans les vins blancs, même sucrés et sulfureux, comme dans les vins rouges, on retrouve nettement 1 milligr. d'arsenic par litre, et M. Vuasflart pense qu'on pourrait aisément caractériser la présence de 1/2 milligr.

Nouvelle réaction de l'acide picrique. — M. CASTETS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 janvier 1916). — Lorsqu'on fait agir à chaud le brome sur l'acide picrique, il se forme du bromo-dinitrophénol, qui cristallise en prismes de couleur jaune-soufre, fondant à 118° ; ce corps peut être enlevé à ses solutions aqueuses par l'éther et le chloroforme.

Ayant constaté que le bromo-dinitrophénol donne, en présence de traces d'ammoniaque ou de cyanure de potassium, des colorations, M. Castets a songé à appliquer ces réactions à la recherche de l'acide picrique dans les divers liquides.

Recherche dans les solutions aqueuses. — On prend 5 à 10 cc. de solution picrique, qu'on additionne du vingtième en volume de solution aqueuse saturée de brome ; on fait bouillir ; on refroidit rapidement sous un courant d'eau ; on ajoute un volume d'éther un peu supérieur à celui du mélange, et l'on agite ; on décante ; on filtre la couche éthérée ; on divise celle-ci en deux parties égales ; l'une de ces parties est évaporée dans une cap-

sule de porcelaine, et l'on expose à des vapeurs ammoniacales le résidu jaune-clair obtenu ; celui-ci prend une teinte rouge plus ou moins intense.

L'autre portion est évaporée goutte à goutte sur un fragment rectangulaire de papier buvard placé dans une capsule reposant sur l'eau chaude ; après dessiccation du papier, on coupe celui-ci en deux ; un fragment, soumis aux vapeurs ammoniacales, se colore en rouge ; sur l'autre, on porte une goutte d'une solution de cyanure de potassium à 1 ou 2 p. 100 ; on chauffe ; le fragment se colore également en rouge.

On pourrait, sur le résidu de la capsule, délayer et étaler une goutte de solution de cyanure de potassium ; il se produirait une coloration verte.

Si, au lieu de faire évaporer la solution éthérée, on la fait absorber par de la soie ou de la laine blanche ; si l'on dessèche cette soie ou cette laine et si on la soumet après dessiccation aux vapeurs ammoniacales, elle prend une coloration carminée.

On peut obtenir le bromo-dinitrophénol à froid, mais alors sa formation est moins rapide qu'à chaud et ne se produit qu'au bout d'une heure ; c'est au bout de ce temps seulement qu'on peut procéder à l'extraction par l'éther.

On peut ainsi, en opérant soit à chaud, soit à froid, caractériser l'acide picrique dans des solutions n'en contenant que 1 centigr. par litre.

Recherche dans l'urine. — On prend, dans un flacon de 250 cc., 100 cc. d'urine, qu'on additionne de 2 cc. d'HCl et de 10 à 20 cc. de chloroforme ; on bouche le flacon, et on le ficelle par précaution ; on le place dans une capsule contenant de l'eau qu'on porte à l'ébullition ; on laisse refroidir ; on agite ; on décante la couche chloroformique ; on évapore celle-ci à siccité ; on reprend le résidu par l'eau, et l'on continue comme il est dit ci-dessus.

On peut ainsi retrouver l'acide picrique dans une urine n'en contenant que 5 milligr. par litre.

Afin d'avoir une réaction positive, il est nécessaire que l'acide picrique ait été absorbé en quantité suffisante pour passer en partie dans l'urine avant sa transformation en acide picramique.

Recherche dans la bière. — On prend 100 à 200 cc. de bière, qu'on évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que le volume du résidu soit réduit au cinquième du volume de la prise d'essai ; on traite ce résidu par 4 ou 5 fois son poids d'alcool à 95° ; après un contact de 12 heures, on agite ; on décante ; on reprend le résidu par le même poids d'alcool ; on mélange les deux liqueurs alcooliques ; on filtre et l'on distille ; le résidu de la distillation (20 cc. environ) est additionné de deux fois son volume d'eau ; on fait bouillir pour évaporer l'alcool ; on obtient alors comme résidu une solution aqueuse, qu'on acidifie fortement par l'acide chlorhydrique, et l'on continue l'opération comme il a été dit pour l'urine.

Dosage de l'albumine dans l'urine. — M. R. DHOMMÉE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1916). — Le procédé de dosage par pesée est assurément le plus exact lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité d'albumine contenue dans l'urine.

Il existe beaucoup de procédés de dosage volumétrique, tels que ceux de Denigès, d'Esbach, etc., mais ces procédés sont plus ou moins critiquables, soit qu'ils présentent trop de difficultés, soit que les résultats varient suivant que l'albuminurie est due à telle ou telle affection.

M. Dhommée a cherché un procédé permettant d'obtenir des résultats aussi rapides et aussi précis que possible ; il s'est appliqué à choisir un réactif convenable pour la précipitation de l'albumine ; il a éliminé les réactifs tels que le métaphosphate de soude, qu'il faut employer à chaud ; quant au réactif citro-picrique d'Esbach, il donne lieu à un précipité qui ne se forme pas assez rapidement ; l'acide trichloracétique seul donne à froid un précipité trop fin pour être centrifugé.

En opérant avec un mélange d'acide trichloracétique et d'acide picrique, M. Dhommée a obtenu une précipitation complète de l'albumine à froid en 10 minutes, et, comme l'acide trichloracétique présente l'inconvénient de diminuer la solubilité de l'acide picrique dans l'eau, il a fait intervenir, pour maintenir ce dernier acide en solution, l'acide citrique ou l'acide acétique. Il a ainsi imaginé deux formules de réactif, dont l'un, qu'il appelle *réactif trichloracétopicrique*, se compose de :

Eau	1 litre
Acide picrique	10 gr.
— trichloracétique.	10 —
— acétique cristallisable	100 —

Le deuxième réactif, appelé *réactif trichloracéto-citropicrique*, est ainsi composé :

Eau	1 litre
Acide picrique	5 gr.
— trichloracétique.	10 —
— citrique	25 —

Pour préparer ces réactifs, on fait dissoudre à chaud l'acide picrique et les autres corps dans 900 gr. d'eau, et, après refroidissement, on complète le volume de 1.000 cc. Avec ces réactifs, on peut déceler l'albumine dans une urine n'en renfermant que 2 centigr. par litre.

M. Dhommée a introduit, dans des tubes gradués de 15 cc. pour centrifugeur, 10 cc. d'une solution d'albumine d'œuf titrée par pesée ; il a ajouté 5 cc. de réactif, et il a centrifugé à raison de 1.800 tours à la minute environ ; il a alors observé les résultats suivants avec les *réactifs trichloracéto-picrique et trichloracéto-citropicrique* :

Poids d'albumine par litre.	Nombre de cc. occupés par le précipité après centrifugation	
	Réactif trichloracéto-pierique	Réactif trichloracéto-citropicrique
0 gr.0625	précipité non mesurable.	précipité non mesurable.
0—125	0 cc.1	0 cc.12
0—25	0—25	0—2
0—50	0—3	0—4
1—00	0—65	0—7
1—50	1—00	1—0
2—00	1—2	1—4
3—00	1—5	1—9
4—00	1—7	2—15
5—00	2—0	2—4
6—00	2—5	2—7
7—00	2—8	2—9
8—00	3—0	3—0

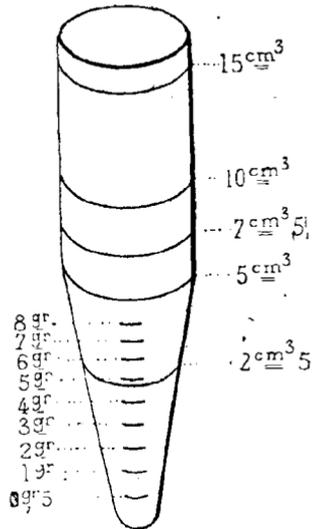
Lorsque la solution albumineuse renferme plus de 3 gr. d'albumine par litre, le liquide, après centrifugation, reste louche, d'où la nécessité de dédoubler la dite solution avec de l'eau distillée.

En opérant sur des urines albumineuses filtrées (après traitement au sulfate de soude ou au talc, si elles sont très troubles) d'origine différente (tuberculeuse, syphilitique, scarlatineuse ou d'autres maladies infectieuses), dont le dosage avait été effectué par pesée, M. Dhommée a constaté que le précipité, après centrifugation, n'adhérait jamais aux parois et se rassemblait bien en un culot au fond du tube. Ce précipité est comparable, en volume, à celui obtenu avec la solution d'albumine de l'œuf.

Les résultats obtenus par pesée et par centrifugation sont concordants et indépendants de la densité de l'urine.

Les résultats obtenus par le réactif trichloracéto-citropicrique sont plus exacts que ceux obtenus avec le réactif trichloracétopicrique.

M. Dhommée conseille de se servir d'un tube sur lequel on a établi une graduation correspondant au poids d'albumine contenu dans le liquide centrifugé. Ce tube peut également porter des traits circulaires correspondant aux volumes de liquide introduits dans le tube (2 cc.5, 5 cc., 7 cc.5, 10 cc., 15 cc.), afin de mesurer dans le tube l'urine et le réactif.



REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Réactifs très sensibles du plomb. — M. IVANOW (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1914, p. 448). — Les réactifs ordinaires du plomb (acide sulfurique, hydrogène sulfuré, acide chlorhydrique, chromates alcalins) ne sont pas très sensibles et ne suffisent pas toujours pour rechercher le plomb dans les eaux de source ou dans l'eau distillée; il est vrai qu'on peut concentrer l'eau de manière à obtenir un liquide possédant une teneur en plomb suffisante pour rendre la recherche possible; mais cette concentration fait perdre du temps, et, d'autre part, on ne dispose pas toujours d'un grand volume du liquide à analyser; M. Ivanow propose l'emploi d'un réactif très sensible, qui est le bisulfite de sodium SO_3NaH en solution à 2 p. 100. Lorsqu'on mélange un volume déterminé d'eau à un même volume de ce réactif, on obtient immédiatement un trouble laiteux si l'eau contient du plomb. Ce réactif permet de déceler le plomb dans une eau n'en contenant pas plus de 1 millionième.

La présence du cuivre, de l'argent, du nickel, du fer, de l'aluminium et du cadmium ne gêne pas la réaction; celle-ci ne peut être utilisée en présence du baryum ou de l'étain.

Si l'on désire rechercher le plomb seul dans une eau distillée, on peut se servir, comme réactif, d'une solution de sulfite neutre de sodium SO_3Na^2 à 2 p. 100. Ce réactif est plus sensible encore que la solution de bisulfite de sodium.

Les deux réactifs doivent être préparés au moment du besoin.

Recherche de l'alcalinité des ampoules de verre. — M. KREBÈRE (*Pharmaceutizeski Journal*, 1915, p. 385). — L'alcalinité étant un des principaux défauts du verre servant à la fabrication des ampoules destinées à contenir des solutions injectables, l'auteur a cherché les réactifs les plus sensibles pour la recherche de cette alcalinité. D'après ses essais, voici les réactifs les plus sensibles, rangés dans l'ordre de sensibilité décroissante: sels de narcotine, sels de strychnine, phénolphthaléine, sublimé et sels de morphine. Les sels de narcotine pourraient être utilisés à froid; avec une solution au millième, laissée au contact d'un verre alcalin pendant 10 à 15 minutes, on observerait un trouble.

Procédé nouveau pour la fabrication de l'acide sulfurique (*Pharmaceutical Journal*, 1915, II, p. 747). — Le procédé suivant, qu'on trouve dans le Bulletin n° 283 du Ministère de l'agriculture des Etats-Unis, a été proposé pour la fabrication de l'acide sulfurique. Ce procédé n'a pas pour but de supprimer la tour de Glover, ni la tour de Gay-Lussac; il consiste

surtout dans le remplacement des chambres de plomb par un dispositif occupant beaucoup moins de place et exigeant une quantité de plomb beaucoup moindre, ce qui contribuerait nécessairement à abaisser le prix de revient de l'acide. Les appareils utilisés sont disposés de telle sorte que les gaz passent de haut en bas dans des spirales de plomb au lieu d'être dirigés dans un système de chambres et de tours intermédiaires. La résistance que rencontrent les gaz pendant leur descente et leurs frottements contre les parois des spires contribuent à faciliter leur mélange.

Ce procédé a été expérimenté sur une petite échelle et a donné de bons résultats.

Dosage de petites quantités d'alcaloïdes. — MM. CARLINFANTI et SCELBA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1916, p. 225). — La méthode colorimétrique peut être employée pour doser de petites quantités de morphine, d'héroïne, de codéine, d'apomorphine et de strychnine.

Morphine. — On opère sur une quantité de solution représentant environ 5 milligr. par cc. Le résidu de l'évaporation est dissous dans 5 cc. de SO^2H^2 concentré dans un tube de 50 cc. bouché à l'émeri; la capsule est lavée à trois reprises avec 3 cc. de SO^2H^2 ; le tube est plongé dans un bain-marie bouillant pendant 15 minutes; la solution présente alors une coloration rosée; après refroidissement, on ajoute 10 cc. de SO^2H^2 contenant, par 100 cc., 2 gouttes d' AzO^2H ($D = 1.40$). La coloration rouge-sang caractéristique se produit aussitôt. La solution est alors versée dans un vase gradué de 50 à 100 cc. et diluée à volume déterminé au moyen de SO^2H^2 . Un témoin est préparé en employant une solution de chlorhydrate de morphine à 0.5 p. 100, et les deux tubes sont examinés au colorimètre.

Les résultats sont très exacts.

Héroïne. — On emploie le même mode opératoire: la coloration est jaune-orangé à froid et rouge-sang à chaud. L'héroïne ne réduit pas l'acide iodique.

Codéine. — Même mode opératoire: la coloration est rouge-cerise.

On peut, pour la codéine, utiliser la réaction du perchlorure de fer.

Apomorphine. — A la solution évaporée on ajoute 10 cc. d'alcool à 95° et 10 centigr. de bicarbonate de soude; après 4 à 5 heures de contact à l'abri de l'air, on décante dans un ballon gradué de 50 à 100 cc.; on lave à l'alcool, et l'on complète le volume. La solution limpide, décantée, est examinée au colorimètre.

La réaction de Grimbert et Leclère à l'acétate mercurique donne de très bons résultats.

Strychnine. — La solution renfermant 4 à 5 milligr. d'alcaloïde est additionnée de 20 à 25 cc. de SO_4H^+ à 15 p. 100 et portée à l'ébullition ; on ajoute goutte à goutte de l'eau bromée récente jusqu'à coloration légèrement jaunâtre ; en faisant alors bouillir la solution, elle devient rouge-violet ; on traite encore par l'eau bromée, qui ramène la coloration jaune ; on porte à l'ébullition, pour obtenir la couleur rouge-violet. Après refroidissement, on dilue avec de l'eau et l'on dose au colorimètre. A. D.

Recherche du carthame dans le safran. — M. A. VERDA (*Journal suisse de pharmacie* du 15 juin 1916). — L'auteur a déjà fait connaître l'emploi du réactif sulfophosphomolybdique pour rechercher le carthame (ou saflor) dans le safran (1).

Il signale aujourd'hui les nouvelles observations qu'il a faites et qui peuvent avoir leur utilité. Tout d'abord, il a constaté que le réactif anciennement préparé, conservé dans un flacon en vidange et en verre blanc, donne de meilleurs résultats que le réactif récent. Avec le réactif ancien, la coloration bleue ou bleu-verdâtre que prend le safran est moins intense, mais la coloration brune du carthame ou du moins de certains éléments du carthame apparaît plus nettement ; on aperçoit des noyaux centraux de couleur brune, qu'un œil tant soit peu exercé ne peut pas confondre avec les éléments grossiers du safran qui n'auraient pas été attaqués par le réactif.

Lorsqu'on se sert d'un réactif préparé depuis quelque temps, celui-ci agit sur les grains de pollen d'une façon moins violente que le réactif de préparation récente ; la membrane extérieure des grains de pollen du carthame n'est pas rompue, ce qui permet de distinguer les trois boyaux disposés triangulairement qui caractérisent le pollen en question.

L'usage du réactif sulfo-phosphomolybdique pour l'examen microchimique du safran permet d'apprécier très approximativement la proportion de carthame qu'il renferme. Si l'on examine du carthame pur avec un grossissement de 91 diamètres, on observe, dans le champ du microscope, une dizaine de grains de pollen. En opérant sur du safran additionné de carthame, le nombre des grains de pollen qui apparaissent peut être considéré comme permettant d'évaluer le pourcentage de la fraude.

Sédiment du lait. — M. MALACARNE (*Giornale di farmacia e di chimica*, 1916, p. 161). — L'examen du sédiment d'un lait est le meilleur moyen d'apprécier les conditions de pureté de la traite.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 317. — Voir aussi l'article sur le même sujet, 1916, p. 41.

L'essai volumétrique ou gravimétrique donne de mauvais résultats.

Le meilleur procédé consiste à laisser déposer le lait pendant un certain temps dans un récipient à fond plat ; on peut alors examiner le sédiment, et même le doser après lavage sur filtre taré, précédé de décantation et de dilution avec de l'eau. A. D.

BIBLIOGRAPHIE.

Cours de manipulations de chimie physique et d'électrochimie, par M. CENTNERSZWER, maître de conférences à l'Institut polytechnique de Riga. 1 vol. de 182 pages. (GAUTHIER-VILLARS, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 6 fr. — Nos lecteurs se rendront compte du but de cet ouvrage et des idées que l'auteur a voulu y exprimer en lisant les lignes suivantes de l'introduction :

« Le présent travail, inspiré par l'expérience du laboratoire, contient principalement les indications et les conclusions que j'ai l'habitude de donner à chaque élève, en particulier dans le laboratoire physico-chimique de l'Institut polytechnique de Riga. Ces indications étaient d'abord réunies en tableaux. J'ai décidé de les faire imprimer, d'une part, pour faciliter mon travail pédagogique, d'autre part, pour élargir le cercle de leur application.

« Dans ce travail, je me suis basé sur les conceptions suivantes : les exercices physico-chimiques, qui, pendant les dix dernières années, ont été introduites dans la plupart des Universités, n'ont point pour but de développer une adresse spéciale dans la technique des expériences ; ces exercices ne servent point uniquement à faire connaître aux élèves les méthodes de recherches physico-chimiques, ces dernières, cependant, trouvant des applications toujours plus larges dans la science et dans l'industrie. Le but principal de ces exercices est de faciliter l'étude théorique des lois physico-chimiques et la compréhension générale physico-chimique des idées. »

On ne peut plus douter que, grâce aux récentes recherches, les différentes branches appelées chimie physique, chimie générale, chimie théorique, ont acquis une importance pratique capitale. La théorie des solutions de Van't Hoff, l'hypothèse de dissociation électrolytique d'Arrhenius, la loi des masses de Guldberg et Waage, la loi de la vitesse des réactions, la loi des phases de Gibbs et, basée sur cette dernière loi, la théorie de l'équilibre dans les systèmes hétérogènes de Roozeboom, de même que les diverses autres grandes découvertes de ces dernières années, ont réagi d'une façon évidente sur la pratique industrielle. Leur application a maintenant de l'importance, non seulement pour la compréhension des phénomènes chimiques en général, mais aussi pour le perfectionnement de diverses branches de la production industrielle, ainsi que pour le contrôle du travail et pour la suppression de toutes les difficultés auxquelles se heurte le chimiste praticien.

Tant que les idées fondamentales et les lois capitales de la chimie

physique ne sont étudiées qu'à l'amphithéâtre ou d'après les livres, leur compréhension présente de grandes difficultés. Ce n'est que l'expérience du laboratoire qui fait comprendre à l'élève l'importance *réelle* des lois physico-chimiques. Il est évident que la connaissance préalable de la théorie est une condition *sine qua non*. La pratique du laboratoire sans base théorique est dépourvue de tout intérêt.

Il faut faire une distinction entre les exercices physico-chimiques et les exercices chimiques en général. Ces derniers, en effet, ont pour but principal d'enseigner aux élèves l'accomplissement de certaines manipulations *pratiques*. Les exercices physico-chimiques, par contre, doivent pousser les élèves à l'application consciente des idées et des lois *théoriques*. Si abstraite qu'elle soit, l'idée devient claire, une fois qu'on sait par quelles grandeurs on mesure les objets qu'elle exprime; de même une loi générale devient tout autrement compréhensible quand on connaît son application dans la pratique.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 15, rue Claude Bernard, Paris, 5^e.

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

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand, diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

ON DEMANDE pour laboratoire d'usine électrometallurgique, un bon souffleur de verre capable de faire la verrerie de laboratoire, dégagé d'obligations militaires.

S'adresser à M. Pic, 12, avenue Victor Hugo, à Albertville (Savoie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Université de Genève, 25 ans, libre de service militaire, connaissant cinq langues, ayant de la pratique commerciale, cherche situation dans pays allié ou neutre. — Ecrire : R. Stoessel, route de Chêne, 15, Genève.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparation des métaux usuels dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus,

par M. J. CLARENS.

Le mode opératoire habituel comporte l'emploi du sulfure d'ammonium. Pour éviter les multiples inconvénients de ce réactif, il a été proposé diverses méthodes, parmi lesquelles celle de R. Gilmour (1).

Les résultats en sont bons, mais l'application en est longue et assez délicate.

On peut arriver, avec des résultats très satisfaisants pour la pratique courante, à fractionner le groupe en trois subdivisions, en traitant par H²S gazeux :

1° La liqueur neutralisée, puis additionnée de la moitié de son volume de HCl concentré :

2° La liqueur provenant de l'essai précédent, diluée de son volume d'eau ;

3° La liqueur provenant de l'essai 2, presque neutralisée.

On arrive ainsi aux subdivisions :

(A)	Cu,	Hg,	As,	Sb
(B)		Sn,	Bi	
(C)		Cd,	Pb	

Il serait d'ailleurs possible d'arriver à un fractionnement plus avancé, mais cela au détriment de la sécurité indispensable aux méthodes de l'analyse qualitative courante.

On remarquera que les groupes ci-dessus rassemblent en général des métaux de parenté chimique éloignée, par suite de séparation facile.

MODE OPÉRATOIRE. — La liqueur, après traitement par HCl, et filtration s'il y a lieu, est neutralisée par l'ammoniaque.

Dans beaucoup de cas, il se produira un précipité. La bouillie ou le liquide ainsi obtenu est additionné de la moitié de son volume d'HCl concentré (D = 1,18, renfermant 36,75 d'HCl pur pour 100 parties).

Le précipité, s'il y en a, se dissout en général à froid ; sinon on chauffe, puis on refroidit (2). On traite alors à froid par un

(1) *Chemical News*, 1915, p. 205.

(2) Un précipité permanent, dans ces conditions, peut être dû à un composé métastannique peu soluble dans les acides concentrés, soluble dans les alcalis. La filtration en est très pénible, et il est difficile d'arriver à une

courant de H^2S suffisamment prolongé ; s'il se forme un précipité, celui-ci dénote Cu, Hg, As (min.), Sb ; on filtre sur un filtre et un entonnoir secs, une dilution locale de la liqueur pouvant déterminer la précipitation des métaux des subdivisions B et C ; on a ainsi un précipité P(A) et une liqueur filtrée LF(B, C, As max).

Etude du précipité P(A). — La couleur du précipité pourra, en général, fournir quelques indications. Le précipité P(A) est d'abord lavé avec une solution chlorhydrique obtenue en diluant HCl concentré de deux fois son volume d'eau et saturant par H^2S , puis avec de l'eau. Après quoi, il sera traité par une solution de potasse à 10 p.100, qui laisse un résidu R(Cu, Hg) et dissout As^2S^3 , Sb^2S^3 , et aussi des quantités assez notables de HgS. En neutralisant par HCl la solution alcaline, ce qui détermine le dépôt des sulfures dissous, et en dissolvant à nouveau par la potasse, on obtient une solution alcaline qui ne contient plus que des traces de HgS non gênantes pour la suite des opérations. On filtre, s'il y a lieu, et l'on réunit le léger précipité de HgS au résidu R(Cu, Hg) ; la solution alcaline filtrée est alors légèrement acidifiée par HCl traitée à chaud par H^2S , puis filtrée ; on crève le filtre ; on entraîne le précipité dans aussi peu d'eau que possible, et la bouillie obtenue est additionnée de son volume et demi de HCl concentré.

On fait passer à chaud un courant de H^2S ; un précipité jaune permanent indique l'arsenic. Si la liqueur filtrée à chaud sur un filtre sec (1) précipite en rouge-orangé par dilution avec une solution de H^2S , cela dénote l'antimoine.

On vérifie les caractères de As^2S^3 , Sb^2S^3 .

Etude du résidu laissé par la potasse R Cu, Hg) = CuS et HgS. — On lave le résidu à l'eau chaude. La séparation des deux métaux peut se faire par action à chaud de AzO^3H étendu de son volume d'eau, qui dissout CuS et non HgS ; ou encore, après avoir dissous les deux sulfures par HCl concentré additionné de quelques cristaux de $KClO^3$, on chasse l'excès d'acide par évaporation ; on reprend par un peu d'eau ; le cuivre, dans une moitié de la solution, sera caractérisé par le ferrocyanure de K ; le mercure dans l'autre moitié, par le chlorure stanneux.

Liqueur filtrée LF [B, C, As(max.)]. — Elle ne doit plus pré-

solution absolument limpide. Le précipité resté en suspension sera entraîné par la précipitation des métaux du groupe (A) ; il sera dissous par la potasse en même temps que As^2S^3 et Sb^2S^3 , dans le traitement ultérieur du précipité P(A).

(1) Une petite portion de cette liqueur, après ébullition pour chasser H^2S , peut être traitée par le fer, pour rechercher l'étain.

cipiter par H^2S à froid ; elle est chauffée, traitée à chaud par un courant de H^2S , qu'on prolonge si, en plus du précipité de soufre qui peut se produire en maintes circonstances (précipité soluble dans la benzine), il y a aussi un précipité jaune clair de As^2S^3 . Dans ce dernier cas, on filtrera, et l'on vérifiera les caractères de As^2S^3 .

La liqueur filtrée LF(B,C) ne doit plus précipiter autre chose que du soufre parfois, par H^2S , à froid ou à chaud. On la porte à l'ébullition pendant 2 ou 3 minutes, afin de chasser H^2S ; on filtre, s'il subsiste un précipité de soufre, et l'on étend *la liqueur filtrée de son volume d'eau*.

Dans la liqueur ainsi diluée, on fait passer un courant de H^2S ; un précipité indique Sn et Bi (1). La précipitation de l'étain étant assez lente, il est bon de chauffer la liqueur avant le passage de H^2S ; on met le récipient qui la renferme dans un vase contenant de l'eau froide, et la liqueur se refroidit ainsi pendant le passage de H^2S ; on obtient une liqueur filtrée LF(C) et le résidu R(Sn, Bi).

Etude du précipité R(Sn, Bi). — Sa couleur donne un premier renseignement sur la présence du Bi. On le lave avec une solution chlorhydrique obtenue en diluant un volume de HCl concentré avec cinq fois son volume d'eau et saturant par H^2S , puis avec de l'eau; on le traite par une solution de potasse à 10 p.100 légèrement chauffée, qui dissout SnS^2 et non Bi^2S^3 ; la solution alcaline, neutralisée par HCl, laisse se déposer SnS^2 soluble dans un excès de HCl. Si la précipitation d'As par H^2S à chaud, effectuée plus haut, n'a pas été totale, As^2S^3 pourra coexister avec SnS^2 . Comme lui, il se dissoudra dans la potasse et sera précipité par HCl; mais, tandis que SnS^2 est soluble dans HCl concentré, il n'en est pas de même de As^2S^3 . Donc, ici, un précipité permanent vérifiera l'existence de As dans la solution. On sépare par filtration, et, dans la liqueur chlorhydrique filtrée, on confirme la présence de l'étain en traitant par un fragment de fer qui réduit le sel stannique à l'état de sel stanneux précipitant une solution de chlorure mercurique.

Le sulfure de bismuth (brun-marron) laissé par la potasse est dissous dans HCl concentré étendu de deux fois son volume d'eau; la solution, portée à l'ébullition pour chasser H^2S , est traitée par une solution de chlorure stanneux; on ajoute au mélange un

(1) Pour l'étude du précipité, il est commode de n'avoir que de l'étain au maximum. Si donc la liqueur, avant dilution, manifestait des propriétés réductrices sur $HgCl^2$, on la peroxyderait par quelques cc. de H^2O^2 , dont on éliminerait l'excès par ébullition. On tiendra compte du volume d'eau oxygénée ajoutée, quand on procédera à la dilution de la liqueur.

fragment de potasse solide; un précipité noir de Bi, se produisant dans les couches avoisinant le fragment de potasse, confirme la présence du bismuth.

Liqueur filtrée LF(C). — On s'assure qu'elle ne précipite plus par H^2S ; on la fait bouillir pendant 2 à 3 minutes pour chasser H^2S , puis, afin d'éviter une dilution excessive de la liqueur, on la neutralise par l'ammoniaque; on l'acidule avec quelques gouttes d' HCl , et l'on fait passer à froid un courant de H^2S .

Le plomb et le cadmium précipitent. Si le précipité est jaune pur, il n'y a que du cadmium; si le précipité est de couleur foncée, il renferme du plomb. Après l'avoir filtré et lavé, on le traite à chaud, et, sans crever le filtre, par AzO^3H étendu de 5 à 6 fois son volume d'eau; on fait repasser à plusieurs reprises sur le filtre le liquide maintenu chaud; PbS , qui est beaucoup plus soluble dans l'acide azotique que CdS , se dissout d'abord, et, s'il y a du Cd , on voit à un certain moment le filtre recouvert d'un enduit jaune pur de CdS ; on achève la dissolution de CdS en ajoutant au liquide, si cela est nécessaire, quelques gouttes de AzO^3H concentré; on fait bouillir le liquide obtenu pour chasser H^2S ; on le neutralise par le carbonate de sodium; on y ajoute quelques cc. d'une solution de KCy , et l'on filtre. Le plomb reste sur le filtre sous forme de carbonate de plomb, qu'on redissout dans aussi peu que possible d' AzO^3H étendu. Dans cette solution, on caractérise le plomb par SO^4H^2 .

La liqueur qui passe ne renferme que le cadmium, dont on achève de démontrer la présence par l'action de H^2S , lequel donne un précipité jaune, dont la couleur est généralement un peu foncée par la présence de traces très minimes de plomb.

La liqueur, débarrassée des métaux ci-dessus, peut servir à la recherche des métaux des autres groupes. Cependant, dans quelques cas, afin d'éviter une dilution excessive de la liqueur, il est préférable d'opérer cette détermination sur la solution obtenue en précipitant, en bloc, par H^2S en milieu légèrement acidifié, les métaux à sulfures insolubles dans les acides étendus. On n'aura pas à s'occuper du précipité obtenu, déjà étudié par la méthode qui vient d'être indiquée.

Observations concernant l'échantillonnage de l'« oléum » destiné à l'analyse

L'analyse de l'« oléum » s'effectue suivant la méthode décrite par Lunge dans le *Vade mecum du fabricant de produits chimiques*; nous y renvoyons le lecteur.

Il importe essentiellement d'opérer sur des échantillons d'« oléum » bien homogénéisés par agitation convenable; sinon l'on s'expose à des erreurs grossières.

Une éprouvette de un litre de capacité et de 8 centim. de diamètre a été remplie d'oléum; des échantillons ont été pris au bout de 3 heures de contact à l'air :

(a) à la surface, (b) au milieu, (c) au fond.

Les résultats sont, pour (a).	.	6 p. 100	de SO ³ libre
»	»	(b).	28 p. 100 »
»	»	(c).	30 p. 100 »

Au contraire, si l'on agite bien l'échantillon, on obtient des résultats très voisins les uns des autres, tels que 34.5, 36.5, 37.5, 36,0 p. 100.

A notre avis, pour bien homogénéiser une citerne d'oléum, il faudrait y faire passer un fort courant d'air sec. J. B. H.

Densité et richesse de l'acide sulfurique,

PAR D. SIDERSKY.

Les propriétés hygroscopiques de l'acide sulfurique empêchent la conservation, dans des vases ouverts, de l'acide monohydraté (SO²H²) à 66° Baumé. D'ailleurs, depuis le commencement de la guerre, l'acide à 66° est devenu très rare; le commerce livre plutôt de l'acide à 60° ou à 53°, concentrations qui conviennent très bien pour un grand nombre d'usages industriels, par exemple dans les distilleries et dans les glucoseries.

Les relations qui existent entre la densité et le titre de l'acide sulfurique de différente concentration ont été étudiées successivement par KOLB (DINGLER, *Polyt. Journ.*, CCIX, p. 268), par LUNGE ET ISLER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1890, p. 131) et par LUNGE ET NAEF (*Chem. Ind.*, 1893, p. 39) pour les concentrations au-dessus de 90°, et les tables publiées par ces savants, reproduites dans plusieurs ouvrages de chimie, indiquent les degrés Baumé, les densités et les litres en SO³, en SO²H², etc.

Pour répondre aux besoins industriels, nous avons calculé la nouvelle table ci-contre, dans laquelle nous indiquons, en plus, l'équivalent, en centimètres cubes, d'un kilog (ou d'un litre) d'acide monohydraté, afin que l'industriel puisse connaître le volume à prendre de son acide commercial pour avoir la quantité voulue d'acide pur.

Nouvelle table des densités de l'acide sulfurique

(Calculée par D. SIORSKY).

Degrés Baumé	Densité à 15°	P. 100 d'acide pur (SO ⁴ H ²)	Equivalent (en centimètres cubes)		Degrés Baumé	Densité à 15°	P. 100 d'acide pur (SO ⁴ H ²)	Equivalent (en centimètres cubes)	
			d'un kilogr. d'acide pur	d'un litre d'acide pur				d'un kilogr. d'acide pur	d'un litre d'acide pur
1	1.007	1.9	52.620	96.930	34	1.308	40.2	1.905	3.508
2	1.014	2.8	35.710	66.450	35	1.320	41.6	1.821	3.354
3	1.022	3.8	25.650	47.230	36	1.332	43.0	1.745	3.214
4	1.029	4.8	20.410	37.582	37	1.345	44.4	1.665	3.085
5	1.037	5.8	16.670	30.690	38	1.357	45.5	1.621	2.985
6	1.045	6.8	14.085	25.938	39	1.370	46.9	1.558	2.869
7	1.052	7.8	12.198	22.460	40	1.383	48.3	1.497	2.757
8	1.062	8.8	10.755	19.803	41	1.397	49.8	1.436	2.646
9	1.067	9.8	9.524	17.540	42	1.410	51.2	1.386	2.551
10	1.075	10.9	8.547	15.740	43	1.424	52.6	1.335	2.459
11	1.083	11.9	7.752	14.278	44	1.438	54.0	1.287	2.370
12	1.091	13.0	7.042	12.969	45	1.453	55.4	1.237	2.270
13	1.100	14.1	6.452	11.882	46	1.468	56.9	1.195	2.200
14	1.108	15.2	5.953	10.962	47	1.483	58.3	1.156	2.130
15	1.116	16.2	5.526	10.177	48	1.498	59.6	1.116	2.060
16	1.125	17.3	5.105	9.454	49	1.514	61.0	1.080	1.980
17	1.134	18.3	4.76	8.770	50	1.530	62.5	1.045	1.930
18	1.142	19.6	4.465	8.223	51	1.540	64.0	1.010	1.860
19	1.152	20.8	4.184	7.723	52	1.563	65.5	0.975	1.800
20	1.162	22.2	3.876	7.138	53	1.580	67.0	0.950	1.740
21	1.171	23.3	3.663	6.745	54	1.597	68.6	0.917	1.690
22	1.180	24.5	3.541	6.521	55	1.615	70.0	0.888	1.630
23	1.190	25.8	3.258	5.999	56	1.634	71.6	0.855	1.570
24	1.200	27.1	3.077	5.666	57	1.652	73.2	0.845	1.520
25	1.210	28.4	2.907	5.353	58	1.671	74.7	0.800	1.470
26	1.220	29.6	2.770	5.102	59	1.691	76.4	0.774	1.430
27	1.231	31.0	2.618	4.865	60	1.711	78.1	0.749	1.390
28	1.241	32.2	2.500	4.604	61	1.732	79.9	0.722	1.320
29	1.252	33.4	2.392	4.406	62	1.753	81.7	0.705	1.280
30	1.263	34.7	2.283	4.205	63	1.774	84.1	0.672	1.235
31	1.274	36.0	2.179	4.012	64	1.798	86.5	0.639	1.190
32	1.285	37.4	2.079	3.829	65	1.819	89.7	0.609	1.120
33	1.297	38.8	1.988	3.661	66	1.842	100.0	0.544	1.000

Pour saturer 1 kilogr. d'acide sulfurique pur (SO⁴H²), il faut employer 1.082 gr. de carbonate de soude (Na²CO³), 1.020 gr. de carbonate de chaux (CaCO³) ou 572 gr. de chaux vive (CaO).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche et dosage de la glycérine libre ou combinée; application aux glycérophosphates; dosage du phosphore dans les glycérophosphates. — MM. FRANÇOIS et BOISMENU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 février 1915)

I. RECHERCHE DE LA GLYCÉRINE. — A. *Glycérine libre.* — Si l'on chauffe à feu nu, dans un tube à essai muni d'un tube abducteur, 1 goutte de glycérine avec 5 gr. environ de bisulfate de potasse, il se produit des vapeurs blanches d'acroléine (aldéhyde acrylique) d'une odeur piquante, qui, si elles sont dirigées à la surface de rosaniline bisulfitée (1) contenue dans un tube à essai, colorent en rouge cette rosaniline comme toutes les aldéhydes, mais, contrairement à ce qui se passe pour les autres aldéhydes, la coloration rouge passe au bleu-indigo au bout d'un temps plus ou moins long, suivant les conditions dans lesquelles on opère. MM. François et Boismenu ont obtenu le maximum de rapidité en effectuant la réaction de la manière suivante.

Supposons le cas de la recherche de la glycérine dans un produit pharmaceutique ou hygiénique; on évapore le liquide à examiner au bain-marie dans un cristalliseur à fond plat; si ce liquide contient de la glycérine, on obtient un résidu poisseux ou sirupeux, qui reste tel, quelle que soit la durée de l'évaporation; on reprend ce résidu par un mélange d'alcool et d'éther; on filtre et l'on évapore de nouveau; la glycérine est ainsi partiellement purifiée; si le résidu est abondant, on en prélève 1 goutte, qu'on fait tomber sur 5 gr. de bisulfate de potasse, placés dans un tube à essai muni d'un tube abducteur; ainsi qu'il est dit plus haut, on chauffe à feu nu, et l'on reçoit les vapeurs d'acroléine à la surface de rosaniline bisulfitée contenue dans un tube à essai; si, au bout de 30 minutes, il se produit à froid une coloration rouge virant au bleu après un chauffage au bain-marie d'une durée de 30 minutes, on peut conclure avec certitude à la présence de la glycérine; cette réaction n'est pas influencée par la présence de matières étrangères.

Si le résidu de l'évaporation est poisseux et peu abondant, on fait tomber, dans le cristalliseur qui le contient, les 5 gr. de bisulfate de potasse, qu'on mélange au résidu avec un agitateur, et l'on

(1) La rosaniline bisulfitée qu'on doit employer est la rosaniline bisulfitée sulfurique de Schiff, la rosaniline bisulfitée chlorhydrique ne convenant pas; pour la préparer, on prend 50 cc. d'une solution aqueuse de fuchsine à 1 gr. par litre; on additionne de 250 cc. d'eau et de 20 cc. de bisulfite de soude à 40° B; après décoloration partielle (15 minutes), on ajoute 3 cc. de SO_2 pur.

fait ensuite passer le mélange dans le tube à essai muni du tube abducteur de dégagement; on continue comme précédemment.

A. *Glycérine combinée des glycérophosphates.* — On peut caractériser les glycérophosphates en appliquant les méthodes d'essai du Codex, mais, par ces méthodes, on utilise des réactions qui se produisent non seulement avec les glycérophosphates, mais encore avec les lécilhines et avec la phytine; il est intéressant d'avoir à sa disposition une réaction permettant de constater à la fois la présence de l'acide phosphorique dissimulé et de la glycérine combinée.

La caractérisation de la glycérine combinée se fait très facilement au moyen du bisulfate de potasse et de la rosaniline bisulfite; il suffit, pour cela, de chauffer 5 centigr. de glycérophosphate sec ou 10 centigr. d'un glycérophosphate impur avec 5 gr. de bisulfate de potasse et d'opérer ensuite comme il vient d'être dit.

II. DOSAGE DE LA GLYCÉRINE. — Pour le dosage de la glycérine, un grand nombre d'expérimentateurs ont appliqué la méthode au bichromate de potasse et à SO^2H^2 , mais avec des variantes. MM. François et Boismenu ont vérifié les diverses méthodes proposées, de manière à déterminer les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir une oxydation complète de la glycérine.

Ils opèrent en prenant, dans un matras de 250 cc., 25 cc. de solution aqueuse de glycérine et 25 cc. de solution titrée de bichromate de potasse à 74 gr. 558 par litre; on ajoute 20 cc. de SO^2H^2 dilué (1 partie en poids pour 1 partie d'eau); on relie à un réfrigérant à reflux, et l'on fait bouillir pendant 2 heures sur une petite flamme; on incline le réfrigérant, et l'on distille 50 cc.; après refroidissement, on dose à la touche le bichromate de potasse non réduit en versant dans le matras une solution de sulfate de fer ammoniacal à 60 gr. par litre; il se forme alors du sulfate de chrome et du sulfate ferrique, qui sont sans action sur le ferricyanure de potassium; lorsque tout le bichromate non réduit a disparu, le sel ferreux persiste et colore en bleu une gouttelette de solution de ferricyanure de potassium déposée sur une soucoupe. Si l'on a déterminé au préalable le volume de solution de sulfate ferreux ammoniacal qu'exigent, pour le virage à la touche, 25 cc. de la solution titrée de bichromate de potasse, on peut, par différence, connaître le volume de bichromate réduit par la glycérine et en déduire le poids de glycérine contenue dans l'essai, sachant que 1 cc. de la solution titrée de bichromate oxyde 0 gr. 01 de glycérine.

Les nombreux essais faits par MM. François et Boismenu avec des solutions contenant des quantités connues de glycérine leur ont permis de constater l'exactitude du procédé de dosage qu'ils ont adopté.

Ils ont aussi constaté que, par cette méthode, on peut doser la glycérine combinée dans le glycérophosphate de chaux ; on introduit dans le matras 0 gr. 25 de ce sel ; on ajoute 25 cc. de solution de bichromate de potasse à 74 gr. 558 par litre et 20 cc. de SO^4H^2 dilué (1 partie d'acide en poids pour 1 partie d'eau) ; on chauffe pendant une heure à l'ébullition à reflux ; on distille 25 cc. ; sur le résidu refroidi, on dose le bichromate en excès comme il a été dit ci-dessus.

Les résultats ne sont exacts que si l'on observe les conditions indiquées par MM. François et Boismenu, c'est-à-dire si l'on opère avec des solutions concentrées et à une température élevée. Si la température est moins soutenue et si les réactifs sont moins concentrés, l'oxydation de la glycérine est incomplète.

III. DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES GLYCÉROPHOSPHATES. — Des expériences de MM. François et Boismenu, il résulte que la glycérine des glycérophosphates peut être, si l'on opère dans des conditions convenables, intégralement oxydée par le mélange chromique et transformée en acide carbonique et eau. Il s'en suit que l'acide phosphorique éthérifié passe complètement à l'état d'acide phosphorique et peut être dosé par les procédés ordinaires, par exemple en le précipitant à l'état de phosphomolybdate, qui, bien lavé et redissous dans l'ammoniaque faible, donne une liqueur débarrassée de chrome, dans laquelle l'acide phosphorique peut être précipité à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Pour effectuer le dosage de l'acide phosphorique dans les glycérophosphates, il faut prendre la précaution d'empêcher l'action retardatrice de SO^4H^2 sur la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque ; à cet effet, on ajoute une forte quantité de nitrate de soude, qui est décomposé par SO^4H^2 et qui donne du sulfate de soude et AzO^3H , corps non nuisibles.

Il y a lieu de prendre encore une précaution : afin d'éviter l'action destructive des solutions ammoniacales de chromate sur les filtres, on réduit par le sulfite de soude tout l'acide chromique qui persiste après l'oxydation.

Mode opératoire. — On prend, dans un matras de 125 cc., 0 gr. 50 de glycérophosphate desséché à 150° ; on ajoute 10 cc. d'eau et 10 cc. de SO^4H^2 concentré, puis, en 3 fois, 4 gr. de bichromate de potasse en cristaux ; il se produit un dégagement tumultueux d'acide carbonique ; on relie le matras à un réfrigérant à reflux, et l'on chauffe pendant 2 heures ; sans laisser refroidir le mélange, on le fait passer dans un matras de 500 cc., et on lave le petit matras avec 30 cc. d'eau, qu'on verse dans le grand matras ; on ajoute, en 2 ou 3 fois, et en agitant, 10 gr. de sulfite de soude cristallisé, qui fait passer le bichromate à l'état de sulfite de chrome vert ; on ajoute 20 gr. de nitrate de soude ; on chauffe au bain-marie pendant 25 minutes ; on ajoute 300 cc. de réactif

molybdique, et l'on maintient le matras au bain-marie pendant 2 heures; on laisse le mélange pendant 24 heures à la température ordinaire; on décante sur un filtre sans plis de 9 centimètres de diamètre; on lave le précipité jaune quatre fois avec du réactif molybdique; on place l'entonnoir contenant le phosphomolybdate sur une fiole conique; on traite le phosphomolybdate restant dans le matras par 25 cc. d'ammoniaque au tiers; après un contact de 5 minutes, on verse sur le filtre; on renouvelle deux fois ce traitement, ce qui dissout tout le précipité jaune du matras et du filtre; on lave encore trois fois avec 25 cc. d'eau.

On a ainsi un liquide ammoniacal pesant environ 150 gr. et contenant 25 cc. d'ammoniaque à 22°; on ajoute 15 cc. d'HCl pur, ce qui ramène le mélange à une alcalinité presque nulle; on ajoute 25 cc. de mixture magnésienne, puis, au bout d'une heure, 75 cc. d'ammoniaque à 22°; on laisse au repos pendant 24 heures, et l'on recueille le dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans ces conditions, la précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque est complète; le phosphomolybdate d'ammoniaque n'entraîne pas de sel de chrome, et la solution ammoniacale est incolore.

MM. François et Boismenu, en opérant sur 0 gr. 50 de glycérophosphate de chaux séché à 150 degrés, ont trouvé 14 gr. 70 de phosphore; la théorie indique 14 gr. 76.

Contrôle de l'épuration des eaux par javellisation après élimination du chlore actif par l'hypo-sulfite de soude. — M. GOLSE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1916). — Le contrôle de l'épuration des eaux par javellisation est rendu difficile lorsqu'on a éliminé le chlore actif par l'hypo-sulfite de soude et que l'excès de ce dernier corps, qui n'a pas été fixé par le chlore actif, est trop peu important pour qu'il soit possible de le caractériser par les réactions usuelles des hypo-sulfites.

Toutefois, il n'est pas absolument impossible de déceler des traces très faibles d'hypo-sulfites, si l'on met à profit la propriété que possède l'hypo-sulfite d'argent de se transformer en sulfure; si l'on ajoute du nitrate d'argent à une solution d'hypo-sulfite de soude, il se forme un précipité d'hypo-sulfite d'argent, qui se décompose et donne du sulfure d'argent; si la solution d'hypo-sulfite est très diluée, le sulfure d'argent, au lieu de se précipiter, affecte un aspect colloïdal, et la réaction se manifeste par une coloration brunâtre du liquide. Si l'on opère sur une eau contenant des chlorures, le chlorure d'argent formé au contact du nitrate d'argent masque la coloration du sulfure d'argent; voici comment il convient alors d'opérer: on prend dans un tube 20 cc. de l'eau à analyser; on l'additionne de 1 cc. de solution de

nitrate d'argent au vingtième ; on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque afin de dissoudre le chlorure d'argent formé ; la coloration brune du sulfure d'argent devient alors visible si l'on dirige le regard dans l'axe du tube. En faisant un essai témoin avec de l'eau non additionnée d'hyposulfite, on peut apprécier, par comparaison, une coloration correspondant à 1 milligr. d'hyposulfite pour 1 litre d'eau.

On peut corroborer cette réaction par une autre, qui est très sensible et qui consiste à utiliser la formation d'iode libre au moyen d'un mélange d'iodure et d'iodate de potassium en milieu acide. En présence d'hyposulfite de soude, la libération de l'iode est retardée et même empêchée si l'un des deux générateurs, l'iodate de potassium, n'entre en jeu qu'à une dose n'excédant pas celle capable de fournir l'iode nécessaire pour oxyder l'hyposulfite. Tout excès d'iodate se traduit par la formation d'un excès d'iode dans le mélange. La quantité d'hyposulfite à apprécier étant très faible, la solution d'iodate de potassium doit être très diluée. 0gr.1438 d'iodate de potassium correspondant à 1 gr. d'hyposulfite de soude, 1 cc. d'une solution de 0gr.0144 d'iodate dans 1 litre d'eau correspondra à 1/10 de milligr. d'hyposulfite de soude. En opérant sur 100 cc. d'eau hyposulfitée, la quantité d'iode fournie par 1 cc. de la solution d'iodate correspond donc à 1 milligr. par litre d'hyposulfite de soude. Or, à une telle dilution, l'iode qui serait libéré serait incapable de colorer le mélange, même en présence d'empois d'amidon. On peut néanmoins obtenir le résultat cherché en opérant de la manière suivante : on introduit, dans une boule à décantation de 150 cc., 100 cc. d'eau distillée, 1 cc. de solution d'iodure de potassium au vingtième, 1 cc. d'HCl au dixième et 1 cc. de solution d'iodate de potassium préparée comme il vient d'être dit ; on agit avec une quantité de benzine suffisante pour former, à la surface du contenu de la boule, une couche aussi mince que possible ; la benzine se rassemble lentement, et, en regardant sous une incidence convenable la couche qu'elle forme, on aperçoit une légère coloration rosée due à l'iode dissous.

Pour évaluer des traces d'hyposulfite de soude, on peut pratiquer cet essai en versant de la solution d'iodate jusqu'à ce que la benzine se sépare colorée après agitation. La quantité d'iodate utilisée est proportionnelle au taux d'hyposulfite.

Il est bon, dans la pratique, d'opérer par comparaison avec un essai témoin à l'eau distillée. On prend deux boules à décantation de même volume et de même forme ; dans l'une on introduit 100 cc. de l'eau à analyser et dans l'autre 100 cc. d'eau distillée ; dans chacune des deux boules on ajoute les mêmes quantités d'iodure de potassium, d'HCl et de benzine, puis le même volume de solution d'iodate, ce volume devant suffire pour colorer faiblement la benzine de la première boule. Si l'eau renfermée dans cette boule

contenait de l'hyposulfite, la benzine doit être moins colorée dans cette boule que dans la deuxième ; sinon, les colorations sont identiques. On peut rendre l'expérience quantitative si, au lieu de verser le même volume de solution d'iodate, on ajoute dans les deux boules la quantité nécessaire pour colorer également la benzine qu'elles contiennent. La différence en cc. des volumes de cette solution d'iodate donne, en milligr. par litre, la teneur en hyposulfite de l'eau analysée.

Il peut arriver, mais c'est rare, que l'hyposulfite ait été ajouté en quantité strictement nécessaire pour neutraliser l'hypochlorite, et, dans ce cas, l'analyse ne révèle ni chlore actif, ni hyposulfite ; mais en général l'emploi d'une solution d'hyposulfite au dixième, qui est ordinairement adoptée, introduit dans l'eau javellisée un excès qui peut être caractérisé par les réactions ci-dessus décrites.

Il peut être intéressant de savoir si l'eau à purifier contenait bien un excès de chlore actif avant la javellisation ou bien si elle n'en renfermait pas, soit qu'elle n'ait pas été javellisée, soit que l'extrait de Javel, ajouté en quantité insuffisante, ait cédé la totalité de son chlore actif, auquel cas la purification de l'eau ne peut pas être chimiquement garantie. Il suffit alors de connaître la quantité d'hyposulfite après javellisation. On fait une dilution au même titre que l'eau non javellisée, et il est facile, par simple comparaison, de déterminer, à l'aide des deux réactions précédentes, si la dose d'hyposulfite est la même dans les deux cas. On doit la trouver inférieure dans l'eau examinée, une partie de l'hyposulfite ayant dû être oxydée par un excès de chlore actif.

Dosage de la gomme dans le sirop de gomme officinal. — M. LUCE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juillet 1916). — Pour doser la gomme dans un sirop de gomme préparé au dixième, suivant les indications du Codex de 1908, Roussin a proposé de diluer le sirop avec 20 fois son volume d'eau dans une éprouvette de dimensions déterminées et d'ajouter à la solution 4 gouttes d'une solution de sulfate ferrique ; le mélange se prend alors en gelée, et l'éprouvette peut être renversée si le sirop contient la quantité de gomme réglementaire ; si cette quantité est inférieure à celle que le sirop doit contenir, la gélification ne se produit que si l'on ajoute moins de 20 gr. d'eau. Ce procédé ne donne pas d'indications précises, car la prise en gelée varie suivant le diamètre et la forme de l'éprouvette.

Plus tard, Roussin a remplacé son premier procédé par un autre consistant à faire intervenir le perchlorure de fer ; ce procédé est plus précis, mais il exige plusieurs précipitations et filtrations.

M. Auguet a simplifié ce dernier procédé de Roussin, mais les derniers procédés publiés, celui de MM. Rocques et Sellier, et

celui de M. Bellier sont préférables; celui de MM. Rocques et Sellier est admis dans les laboratoires agréés du service de la répression des fraudes pour vérifier les sirops de gomme du commerce, qui, moins riches en gomme que le sirop officinal, doivent en contenir un minimum de 20 gr. par litre.

Procédé Rocques et Sellier. — M. Luce a fait des essais ayant pour but de contrôler l'exactitude de ces deux procédés. Celui de MM. Rocques et Sellier consiste à peser 20 gr. de sirop de gomme dans un vase jaugé de 100 cc.; on ajoute 50 cc. d'eau distillée; on chauffe au bain-marie pour obtenir une solution homogène; après refroidissement, on complète 100 cc. avec de l'eau distillée ajoutée avec précaution afin d'éviter la mousse; on prend 25 cc. de ce mélange à l'aide d'une pipette, et on les verse dans un verre à pied de 250 cc.; on ajoute 50 cc. d'alcool à 95°, en agitant, puis goutte à goutte 2 cc. de solution alcoolique saturée d'acétate neutre de plomb; après un repos d'une demi-heure, on décante le liquide sur deux filtres équilibrés et superposés; on lave le précipité dans le verre avec 50 cc. d'alcool à 75°, qu'on emploie en deux fois, en ayant soin de décanter chaque fois; le précipité est passé sur les filtres; pour cela, on l'entraîne avec le jet d'une pissette contenant de l'alcool à 75°, et l'on s'aide d'une baguette de verre munie à son extrémité d'une bague de caoutchouc pour détacher les particules du précipité qui adhèrent au verre; après un dernier lavage du précipité à l'aide de 20 cc. d'alcool à 75°, on sèche le précipité à l'étuve à 100-110° pendant 6 heures; on pèse après refroidissement, en se servant du filtre extérieur pour équilibrer le filtre sur lequel se trouve le précipité; on calcine ce dernier dans une petite capsule de porcelaine, en ayant soin de chauffer d'abord modérément; lorsque le filtre est brûlé, on laisse refroidir; on verse sur le résidu noir 10 gouttes d'AzO³H; on évapore l'acide avec précaution, et l'on chauffe ensuite au rouge; on pèse le résidu d'oxyde de plomb; on retranche le poids obtenu du poids du précipité précédent, et l'on multiplie le résultat par 1.1764; on rapporte à 100 gr. de sirop en multipliant par 20.

M. Luce a préparé un sirop de gomme dont 100 gr. contenaient exactement 10 gr. de gomme, et il a obtenu les résultats suivants :

Poids du précipité	0 gr. 4564
Oxyde de plomb.	0 — 0301
Gomme pure anhydre. . . .	0 — 4263
Gomme naturelle	0 — 4263 × 1.1764 = 0,5014
Soit pour 100 gr. de sirop. .	0 — 5014 × 20 = 10 gr. 028

En partant de sirops préparés par dilution du sirop officinal avec du sirop de sucre et contenant 5 gr. et 2 gr. 50 de gomme

pour 100 gr. de sirop, M. Luce a trouvé 4 gr. 85 et 2 gr. 53 de gomme.

Procédé Bellier. — Comme le procédé Rocques et Sellier, celui de M. Bellier consiste à précipiter la gomme par l'alcool en présence d'un adjuvant, qui est le chlorure de calcium au lieu d'être l'acétate de plomb.

On opère, comme pour le procédé Rocques et Sellier, sur 20 cc. de sirop de gomme, qu'on dilue à chaud, dans les mêmes conditions, avec une quantité d'eau distillée suffisante pour former un volume de 100 cc. On prend 20 cc. de ce mélange dans un vase à précipité de 250 cc. ; on ajoute, en agitant, 40 cc. d'alcool à 95° et 1 cc. de solution aqueuse de chlorure de calcium au dixième ; après un repos de 24 heures, on décante le liquide limpide qui surnage le précipité ; on lave 3 fois le précipité avec 20 cc. d'alcool à 65°, en décantant chaque fois après agitation ; on jette le précipité sur un double filtre équilibré, comme on le fait pour le procédé Rocques et Sellier ; on entraîne les particules de précipité qui adhèrent aux parois du vase à précipité en se servant du jet d'une pissette remplie d'alcool à 65° et en s'aidant d'un agitateur muni d'une bague en caoutchouc ; on lave finalement les filtres et le précipité avec 20 cc. d'alcool à 65° ; on dessèche le précipité à l'étuve pendant 6 heures. et l'on pèse ; en multipliant le poids du précipité par 1.1363, puis par 25, on a la quantité de gomme contenue dans 100 gr. de sirop.

Avec un sirop de gomme officinal, M. Luce a obtenu un poids de gomme anhydre de 0 gr. 3444, ce qui correspond, en multipliant ce nombre par 1.1363, à 0 gr. 3913 de gomme naturelle pour les 4 gr. de sirop en expérience et à 9 gr. 78 pour 100 gr. au lieu de 10 gr.

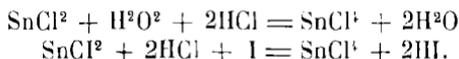
Avec deux sirops contenant l'un 5 gr. et l'autre 2 gr. 50 de gomme pour 100 gr., M. Luce en a trouvé respectivement 4 gr. 78 et 2 gr. 41.

Ces résultats montrent qu'on peut appliquer au dosage de la gomme dans les sirops de gomme officinal soit le procédé Rocques et Sellier, qui est le plus précis, soit le procédé Bellier, qui est suffisant dans la pratique.

Toutefois, en présence de la dextrine, on trouverait des résultats trop forts ; mais il est entendu qu'on doit, lorsqu'on examine un sirop de gomme, commencer par s'assurer qu'il ne renferme pas de dextrine. L'essai polarimétrique du sirop avant et après interversion, donne des indications très nettes à ce sujet.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Titration du peroxyde d'hydrogène. — M. J. von BERTALAN (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 27). — La méthode proposée est recommandée comme fournissant des résultats exacts en présence des matières organiques. On fait agir sur l'eau oxygénée le protochlorure d'étain en excès, en présence d'HCl, et l'on titre par l'iode l'excès de protochlorure. Les réactions sont exprimées par les équations suivantes :



La solution de chlorure d'étain, si elle est conservée dans une atmosphère privée d'oxygène, est suffisamment stable; néanmoins, il est plus sûr de la titrer par l'iode avant chaque opération. Les solutions de peroxyde d'hydrogène à titrer sont préalablement acidifiées avec SO^2H^2 , qu'on sature ensuite avec un petit excès de bicarbonate de potasse. CH. P.

L'acide sulfotitanique réactif des alcaloïdes. — MM. J. PESET et B. BUENDIA (*Anales de la Sociedad española de física y química*, 1916, p. 257). — On se sert souvent de SO^2H^2 , additionné d' AzO^3H (réactif d'Erdmann), d'acide arsénique (réactif de Rosenthaler et Qürk), d'acide sélénieux (réactif de Mecke), pour caractériser les alcaloïdes ou d'autres principes immédiats. Les auteurs proposent, dans le même but, SO^2H^2 additionné d'acide titanique dans la proportion de 1 p. 100. La réaction qui se produit consiste ordinairement en une réduction de l'acide titanique en oxyde de titane, réduction qui s'accompagne d'une coloration bleue ou violette passagère. Il arrive parfois que la présence de l'acide titanique n'agit qu'en accélérant la réaction qui se produirait avec SO^2H^2 seul; c'est ce qu'on observe avec la berbérine, la cryptopine, la digitaléine, la digitonine, la gelsémine, la peltiérine, la picrotoxine, la podophyllotoxine et la solanine. Certains principes sont oxydés par le réactif, de même que par les réactifs divers ci-dessus énumérés.

Il ne se produit aucune réaction avec l'aconitine, l'atropine, la brucine, la caféine, la cantharidine, la cinchonine, la cocaïne, la daturine, la spartéine, l'hyoscyamine, l'hyoscine, la pilocarpine et la théobromine.

Avec la codéine, la curarine, la delphinine, la digitaline, l'émétine, l'hydrastine, la nicotine et la vératrine, il se produit une coloration rose ou rouge.

Avec l'aspidospermine, l'héroïne, la lobéline, la morphine et la papavérine, la coloration est violette.

Avec la berbérine, la digitoxine et l'ergotinine, la coloration est verte.

Avec l'ésérine, la cinchonamine, la strychnine, la narcéine, la picrotoxine, la quinine et la podophyllotoxine, elle est jaune.

Toutes ces colorations sont de courte durée et passent au gris sale.

Préparation d'un amidon soluble dans l'eau froide. — M. A. M. CHAPIN (*Journal of ind. and engin. Chemie*, 1914, p. 649). — L'auteur propose de préparer, d'après le procédé suivant, un amidon soluble dans l'eau froide pouvant servir d'indicateur dans le dosage de l'iode.

On prend dans un ballon 400 gr. d'amidon de pomme de terre, qu'on mélange avec 2300 cc. d'eau distillée et 80 cc. d'HCl ; après agitation, on porte au bain-marie ; il se forme une gelée qui tend à se liquéfier ; on chauffe jusqu'à ce que l'empois soit entièrement dissous ; on refroidit rapidement à 50° ; on ajoute alors de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline au méthylorange ; on ajoute 800 cc. d'alcool à 95° ; on agite, et l'on passe sur une mousseline ; on mélange alors le liquide avec 4 litres d'alcool à 95° , qu'on ajoute peu à peu en agitant constamment ; après un contact de 48 heures, avec agitations renouvelées de temps à autre, on décante l'alcool qui surnage le précipité d'amidon formé ; on lave ce précipité avec l'alcool à 95° , jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule marque 90° à l'alcomètre ; on essore sur papier à filtrer, et l'on dessèche à douce chaleur. On obtient ainsi un amidon en poudre blanche, plus ou moins agglomérée, assez soluble dans l'eau froide pour que la solution donne, en moins d'une minute, une coloration bleue avec l'iode.

Dosage de l'urée dans le sang. — MM. COMBE et MEYER-LEVI (*Journal suisse de pharmacie* du 4 novembre 1915). — Le dosage de l'urée dans le sang nécessitant ordinairement 10 ou 20 cc. de sang, il arrive souvent qu'il est difficile, surtout dans la clientèle civile, et principalement chez les jeunes enfants, de se procurer une quantité aussi considérable de sang ; aussi les auteurs ont-ils cherché le moyen de réaliser le dosage de l'urée avec 2 gouttes de sang ; voici la méthode qu'ils recommandent et dont la technique a été arrêtée par MM. Paul Dutoit et Duboux. Le principe de la méthode consiste à prélever le sang à l'abri de l'air dans une éprouvette munie d'un bouchon et contenant quelques gouttes d'eau citratée. L'appareil employé comprend une petite cloche ventouse et une poire pour faire le vide. On applique la cloche ventouse sur la face externe du bras ou sur le

dos, après lavage à l'alcool ou à l'éther ; on fait le vide pour provoquer l'afflux du sang ; on scarifie la peau avec un petit scarificateur à 6 lames ; on replace la cloche, munie de l'éprouvette tarée, dans laquelle tombent les gouttes de sang ; on verse dans l'éprouvette 15 à 20 cc. d'alcool *absolu* ; on agite ; on laisse reposer ; on décante ; on lave deux fois avec un peu d'alcool ; on réunit les liqueurs alcooliques, qu'on additionne de 1 à 2 gouttes d' AzO^3H ; on concentre à 2 cc. environ ; on alcalinise le résidu avec la soude, et l'on ajoute du nitrate mercurique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; on décante ; on filtre ; on lave deux fois le précipité avec un peu d'eau ; on réunit les liquides, qui contiennent l'urée en solution neutre, et on l'introduit dans un tube d'une centrifugeuse ; on ajoute quelques gouttes de solution de nitrate mercurique jusqu'à cessation de précipité ; lorsque le précipité prend un aspect cristallin (ce qui exige environ 1/2 heure), on centrifuge énergiquement pendant quelques minutes ; on décante ; le précipité qui adhère au tube est lavé plusieurs fois à la centrifugeuse avec 2 cc. d'eau distillée chaque fois ; on dissout, à l'aide d'une goutte d'acide acétique, le précipité, qui est constitué par une combinaison d'urée et de mercure ; on ajoute 10 cc. d'une solution N/50 de sulfocyanure d'ammonium et 1 cc. de solution N/10 de nitrate de zinc ; il se forme un sel double de mercure et de zinc ; on centrifuge ; on décante le liquide, et l'on ajoute 5 cc. de solution N/20 de nitrate d'argent ; on titre par le sulfocyanure d'ammonium N/50 en présence d'une goutte de solution d'alun ferrique jusqu'à coloration jaune-brun.

Soit P le poids du sang soumis à l'analyse et A le nombre de cc. de sulfocyanure employé ; on a $\frac{(2,5 - A) 1,2}{P}$ = le poids de l'urée pour 1 kilog. de sang ; en multipliant ce résultat par 1,06 on a le poids de l'urée par litre de sang.

On peut doser par le même procédé l'urée dans le sérum sanguin ; ce dosage est plus rapide qu'en opérant sur le sang complet. En général, on trouve dans le sérum une quantité d'urée supérieure d'un quart à celle du sang.

Le charbon comme cause d'erreur dans la recherche chimique du sang dans les selles — M. le D^r A. RAPIN (*Journal suisse de pharmacie*, 1916, p. 175). — La médecine moderne attribue une grande importance à la recherche du sang dans les selles pour le diagnostic de certaines affections du tube digestif. Différentes méthodes ont été proposées :

1^o L'examen spectroscopique, dont le résultat positif donne une certitude absolue, mais qui ne révèle pas les minimales quantités de sang.

2^o L'examen microscopique, qui permet, dans certains cas, de

déceler les globules rouges dans des préparations colorées ou non, mais un résultat négatif ne permet pas de conclure à l'absence du sang.

3° La recherche des cristaux de Teichmann, dont la technique est délicate.

4° L'examen chimique, qui permet de disposer de plusieurs méthodes, dont les plus usitées sont celles de Weber au moyen de la teinture de gayac, d'Adler à la benzidine, de Mayer au moyen de la phtaléine du phénol réduite par le zinc en solution alcaline.

Parmi les méthodes citées, les deux plus sensibles sont celles d'Adler et de Meyer, qui ont eu des partisans et des adversaires sérieux, vu les différentes causes qui peuvent induire en erreur.

Leur excessive sensibilité à de très petites quantités d'hémoglobine les ont pourtant fait préférer à toutes les autres méthodes, à condition de prendre soin d'éliminer les causes d'erreur.

Parmi les corps chimiques qui peuvent donner une réaction positive, on peut citer, en premier lieu, les sels de fer, de cobalt ou de nickel, les sels d'étain, certains sels de mercure, et, en général, les sels des métaux pouvant former des ions différents et qui jouent le rôle de catalyseurs dans de nombreuses réactions chimiques.

Parmi les corps organiques et les aliments, on peut citer le lait cru, certains ferments et certains médicaments.

Il est donc utile, lorsqu'on veut faire la recherche chimique du sang, d'éliminer au préalable tous les éléments qui pourraient amener une cause d'erreur.

Outre les causes d'erreur précitées et qui sont connues, l'auteur en a trouvé une nouvelle, qui n'est citée nulle part; c'est le *charbon*. Ce dernier, même en très petite quantité, agit comme catalyseur dans la réaction de Weber, dans celle d'Adler et dans celle de Mayer.

Le charbon sert, non seulement pour délimiter une selle, mais on l'utilise comme médicament dans toute une série d'affections intestinales.

Il est donc absolument nécessaire, lorsqu'on veut faire la recherche chimique du sang dans les selles, de comprendre le charbon parmi les corps qui peuvent induire en erreur.

Plusieurs auteurs préconisent, pour la recherche du sang, l'extraction de l'hémoglobine par l'éther, après avoir acidifié la selle par l'acide acétique. Cette méthode ne donne pas toujours de bons résultats et peut conduire à faire supposer l'absence de sang, lorsqu'il n'y en a que de très faibles quantités. On peut alléguer qu'avec ce mode de faire, on évite l'erreur due à la présence du charbon. Toutefois, il arrive souvent, lorsqu'on décante la solution étherée, que quelques petites parcelles de charbon sont entraînées, et ces parcelles suffisent à donner une réaction positive.

Voici la technique que l'auteur utilise pour la recherche du

sang dans les selles, après avoir éliminé au préalable toutes les causes d'erreur, y compris le charbon.

On triture dans un mortier un peu de la selle avec de la ben-zidine solide et 1 à 2 cc. d'acide acétique cristallisable. Lorsque le mélange est bien homogène, on ajoute 2 à 3 gouttes d'eau oxygénée, et l'on mélange. S'il y a des traces même très faibles de sang, on voit apparaître une coloration bleue plus ou moins intense, quelquefois dans toute la masse, quelquefois dans les parties seulement qui ont été en contact direct avec l'eau oxygénée.

BIBLIOGRAPHIE

Contribution au progrès industriel français de l'après-guerre (Industrie chimique, matières colorantes, brevets), par D. SIDERSKY, préface de M. A. CARNOT. (Dunod et Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 1 fr. 50. — Nos lecteurs savent combien de tous côtés on fait de vigoureux efforts pour mettre la France en situation de lutter avec avantage contre la concurrence allemande. La brochure de M. Sidersky contribuera à jeter un peu de lumière sur les causes de notre infériorité concernant la fabrication des produits chimiques, notamment des matières colorantes, dont la fabrication était à peu près monopolisée par nos ennemis d'outre-Rhin.

« Très bien documenté sur les industries chimiques en Allemagne, dit M. A. Carnot dans l'excellente préface qu'il a écrite en tête de la brochure de M. Sidersky, l'auteur montre comment certaines de ces industries, comme la fabrication des matières colorantes, sont devenues, en peu d'années, extraordinairement prospères. Elles doivent ce succès à une série de conditions favorables que M. Sidersky indique avec soin et qui méritent d'être retenues.

« Ces conditions de succès, il faut les réaliser pour triompher de la concurrence de nos ennemis. Parmi elles, il en est qui sont entre les mains des intéressés; d'autres dépendent des administrations publiques; d'autres enfin relèvent du Parlement, car certaines lois auront besoin d'être refaites.

« En peu de pages, l'étude de M. Sidersky fait bien comprendre l'importance et l'urgence des réformes nécessaires dans nos lois industrielles et dans la tournure d'esprit d'un trop grand nombre de nos commerçants. »

Nous ne saurions mieux dire pour signaler l'intérêt que présente la brochure de M. Sidersky.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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

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

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

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand, diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

ON DEMANDE pour laboratoire d'usine électrometallurgique, un bon souffleur de verre capable de faire la verrerie de laboratoire, dégagé d'obligations militaires.

S'adresser à M. Pic, 12, avenue Victor Hugo, à Albertville (Savoie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Université de Genève, 25 ans, libre de service militaire, connaissant cinq langues, ayant de la pratique commerciale, cherche situation dans pays allié ou neutre. — Ecrire : R. Stoessel, route de Chêne, 15, Genève.

ON DEMANDE pour laboratoire de recherches, chimistes connaissant bien la synthèse organique tout particulièrement série aromatique. — Ecrire au docteur Mouneyrat, 15, rue Soufflot, Paris.

ON DEMANDE pour une importante FÉCULERIE-GLUCOSERIE un directeur au courant de la fabrication et de la partie commerciale. — S'adresser, avec tous renseignements utiles, aux *Etablissements Vermorel*, à Villefranche-sur-Saône (Rhône).

Le Gérant : C. CRINON.

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

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur une réaction générale des alcaloïdes à fonction phénolique d'origine végétale ou animale (morphine et dérivés, eupréine, adrénaline, etc.),

par M. G. DENIGÈS (1).

L'acide 1.8-dioxynaphtaline-3.6-disulfonique présente, comme on sait, l'intéressante propriété — à laquelle il doit, d'ailleurs, son nom commercial d'acide *chromotropique* — de donner, avec les oxydes métalliques, des laques colorées de teintes très diverses.

K.-A. Hofmann (2) a voulu voir comment se comportait cet acide vis-à-vis de l'anhydride titanique et a trouvé, en lui, un réactif d'une extrême sensibilité : même aux plus fortes dilutions, ce bioxyde donne, en effet, en solution chlorhydrique ou sulfurique, une coloration rouge intense avec l'acide chromotropique.

À l'occasion de recherches sur l'acide titane-salicylique (3), O. Hauser et A. Lewite (4) ont constaté que les phénols, en général, réagissent comme l'acide chromatropique lui-même sur l'anhydride titanique en solution dans les acides chlorhydrique ou sulfurique concentrés.

Ces chimistes ont ainsi essayé, avec des résultats positifs :

Le phénol ordinaire, les *o*-, *m*- et *p*-crésols, le thymol, le gaiacol, l'hydroquinone, la pyrécatechine, la résorcine, l'orcine, la vanilline, la phloroglucine, le pyrogallol, les deux naphthols, la 1.5 et 2.7-dioxynaphtaline, l'acide naphtol-sulfonique, la 1.8-dioxynaphtaline-4-monosulfonée, la 1.8-dioxynaphtaline-3.6-disulfonique et les acides phénol et naphtol carbonique.

Enfin, V. Leuher et W.-G. Crawford (5) ont appliqué cette

(1) Ce travail a été pour la première fois communiqué à la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux et inséré et publié dans les *Procès-verbaux des séances* de cette Société du 24 février 1916, p. 49; il est donc antérieur de trois mois à celui que MM. J. Peset et R. Buendia ont publié sous le titre : *Réactions colorées des alcaloïdes et des autres principes immédiats par le réactif sulfotitanique*, dans les *Anales de la Soc. española de física y química*, n° 133, mai 1916, p. 257, et dont une analyse a paru dans les *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 207.

(2) Geisow, *Munch. Diss.*, 1902.

(3) *Dittrich, Z. an. Chem.*, t. 56, p. 344; O. HAUSER et H. HERZFELD, *Zentralb. f. Mineralogie*, 1910, p. 759; MULLER, *Am. Soc.*, t. 53, p. 1506.

(4) *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 2480.

(5) 8^e *Congrès int. de chim. appliquée*, 1912, t. 1, p. 285.

réaction au dosage, par colorimétrie, de petites quantités de titane, à l'aide du thymol en milieu sulfurique concentré.

Je me suis demandé si les alcaloïdes à fonction phénolique végétaux, comme la morphine, avec ceux de ses dérivés où cette fonction est conservée (dioxymorphine, apomorphine), la cupréine et l'hordénine, ainsi que les alcaloïdes animaux de même fonction, comme l'adrénaline, présenteraient aussi cette réaction.

J'ai été assez heureux pour constater qu'ils la donnent à un haut degré et parfois, avec des variantes permettant une différenciation nette.

Le réactif dont je me suis servi s'obtient très aisément en maintenant, pendant plusieurs heures, de l'anhydride titanique naturel (rutile) en fragments même fort grossiers en contact avec de l'acide sulfurique concentré à une température très voisine de celle de son point d'ébullition.

Une petite quantité (moins d'un millième le plus souvent) de rutile se dissout dans cet acide en formant du sulfate de titanyle SO^4TiO .

Le liquide froid, séparé par décantation de l'excès de rutile, constitue le réactif cherché; il est absolument inaltérable (1).

Pour le mettre en œuvre, dans 2 ou 3 cc. de réactif, on ajoute quelques parcelles de poudre de l'alcaloïde libre ou salifié examiné; on agite et l'on obtient bien vite :

Avec la morphine, une coloration rouge sang (2);

Avec l'apomorphine, une coloration rouge-violet;

Avec l'oxydimorphine, une coloration rouge vineux intermédiaire entre les deux précédentes;

Avec la cupréine, une coloration orangé comparable à celle des solutions de dichromates alcalins;

Avec l'hordénine, une coloration orangé foncé;

Avec la tyrosine, une coloration très voisine de celle que fournit l'hordénine;

Avec l'adrénaline, une coloration rouge-brun. Cette réaction est assez sensible pour que quelques gouttes de la solution commerciale d'adrénaline au millième, mélangées à 2 cc. environ de réactif sulfo-litanique, donnent une coloration très nette.

Avec les alcaloïdes, en enduit au fond d'une capsule de porce-

(1) Ce liquide a, en outre, l'avantage d'être un excellent réactif de l'eau oxygénée.

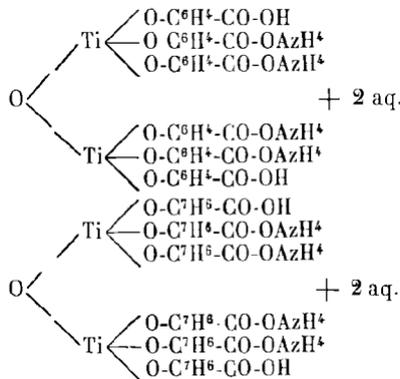
(2) Cette coloration est même assez intense, persistante et proportionnelle à la quantité de titane en présence pour qu'on puisse proposer l'emploi du chlorhydrate de morphine solide pour doser, par colorimétrie, des traces de ce métal.

laine, quelques centièmes de milligramme de produit, triturés avec quelques gouttes de réactif, fournissent encore une coloration appréciable (1).

La réaction obtenue est bien due à la fonction phénol que possèdent ces alcaloïdes puisque, lorsque cette fonction est bloquée par substitution à l'hydrogène fonctionnel d'un radical alcoylique comme dans le quinine (méthylcupréine) ou la codéine (méthylmorphine), elle ne se produit plus (2).

Comme application, j'ai constaté que les protéiques, grâce au groupe tyrosinique qu'ils renferment, donnent une coloration orangé avec le réactif sulfo-titanique, soit, s'ils sont dissous, qu'on ajoute quelques gouttes de leur solution à quelques cc. de réactif; soit, s'ils sont solides, qu'on en projette une toute petite pincée dans un peu de réactif et qu'on chauffe légèrement.

O. Hauser et A. Lewite, dans leur travail (3), ont cherché à interpréter cette réaction des composés à fonction phénolique et à isoler la substance colorante qu'ils produisent ainsi. S'ils n'y sont point parvenus avec les phénols et les naphthols proprement dits, dont les dérivés colorés se séparent sous une forme huileuse ou résinoïde qui n'offre pas assez de garanties de pureté pour pouvoir être utilement soumise à l'analyse, ils ont pu, avec l'anhydride titanique et l'acide salicylique (acide *o*-phénol carbonique), ainsi qu'avec l'acide crésol-carbonique, obtenir des sels d'ammoniums, biens cristallisés, répondant aux formules :



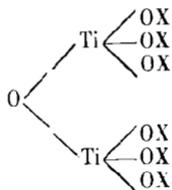
(1) La réaction est, par exemple, très nette avec un résidu de morphine ne renfermant pas plus de 0 milligr. 01 d'alcaloïde par cc. de surface.

(2) En outre, si l'on vient à déméthyle le produit, on peut ensuite la réaliser; c'est ainsi que la quinine, chauffée avec SO^3H^2 concentré jusqu'à teinte légèrement jaunâtre, donne, après refroidissement, une coloration jaune dichromate avec le réactif sulfo titanique, et que la codéine, qui se transforme si facilement en apomorphine en la chauffant avec SO^3H^2 , fournit très rapidement une belle coloration rouge-violet, quand on la chauffe avec ce même réactif titanique

(3) *Loco citato.*

Lorsqu'on essaie de mettre en liberté les acides correspondants, ils s'hydratent et donnent les produits amorphes ou résineux dont il a été parlé plus haut à propos des phénols.

Il est donc, par analogie, très vraisemblable que les combinaisons colorées obtenues, en milieu sulfurique, avec les alcaloïdes à fonction phénolique et le titane tétravalent, comme celle que fournissent, avec le même métal, les phénols à constitution plus simple, répondent au schéma :



X étant un radical cyclique plus ou moins complexe.

Différenciation des deux naphtol par le réactif sulfo-titanique,

Par M. G. DENIGÈS.

La réaction sulfo-titanique, que j'ai appliquée aux alcaloïdes à fonction phénolique (1) et qui est ainsi générale pour tous les phénols, ne différencie ces produits que dans d'étroites limites, la coloration qui les caractérise ne variant qu'entre le rouge et l'orangé, et même dépendant souvent, pour ces nuances, de la concentration du produit essayé.

En passant en revue un grand nombre de phénols, j'ai constaté qu'en se plaçant dans certaines conditions, les deux naphtol peuvent être nettement différenciés par le réactif sulfo-titanique.

Pour cela, il suffit de prendre, dans un tube à essai, 2 ou 3 cc. de ce réactif et d'ajouter une toute petite pincée (1 à 2 centigr. au plus) de naphtol; en agitant le tube pour mélanger, on constate que le liquide se colore en vert intense dans le cas du naphtol α , en rouge-sang avec le naphtol β . Par dilution avec l'acide acétique, la coloration passe au rouge-violet dans le premier cas et reste rouge-sang dans le second.

On peut encore dissoudre la même quantité de naphtol dans 10 à 20 gouttes d'acide acétique et verser ensuite, avec précau-

(1) *Procès-verbaux et Mémoires des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 24 février 1916, p. 49. *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 213.

tion, 2 à 3 cc. de réactif sulfo-titanique le long des parois du tube contenant la solution. Le réactif, plus lourd, descend au fond du tube ; à la zone de séparation des deux liquides, surtout si l'on agite très légèrement, on observe bientôt un anneau vert, surmonté d'une couche rouge-violet avec le naphтол α ; un anneau rouge-sang avec une couche supérieure de même teinte, s'il s'agit de son isomère β . Par mélange complet des deux liquides superposés, les teintes passent au rouge avec les nuances signalées plus haut suivant les naphтоls employés.

En présence du réactif sulfo-titanique, les éthers naphтолiques tels que les benzoates de naphтыle (benzonaphтоls des pharmacies) se comportent comme les naphтоls correspondant, un peu plus lentement à froid, mais instantanément si l'on vient à chauffer même très légèrement.

**Sur la nature des principes réducteurs précipités
par le sous-acétate de plomb lors de la défécation
des solutions impures,**

PAR M. H. PELLET.

Depuis bientôt 35 ans, on a reconnu que, en déféquant les solutions de mélasses de canne par le sous-acétate de plomb, on précipite une partie plus ou moins importante du réducteur contenu dans ces produits. Puis on a remarqué que cette précipitation des réducteurs n'avait pas lieu seulement dans les produits de sucrerie, mais qu'elle était générale, en un mot que, toutes les fois que du sous-acétate de plomb était ajouté à un liquide impur contenant des réducteurs et qu'il se formait un précipité plus ou moins abondant, on précipitait une certaine proportion du réducteur.

Il a donc été décidé, dans les Congrès de sucrerie ou de chimie appliquée, que l'emploi du sous-acétate de plomb devait être abandonné pour la défécation des liquides impurs dans lesquels on veut déterminer les réducteurs, mais cette décision n'est pas encore connue de beaucoup de chimistes, ce qui parfois donne lieu à des différences dans l'analyse de certains produits.

On a fortement discuté l'action du sous-acétate de plomb, et, jusque dans ces derniers temps, on n'était pas d'accord.

Si, pour beaucoup de chimistes spécialistes en sucrerie, le sous-acétate de plomb, en formant un précipité plus ou moins abondant dans les liquides impurs, entraîne une certaine quantité de réducteur du type du sucre inverti ou de ses constituants, pour d'autres cette disparition doit être expliquée autrement.

C'est ainsi que M. J.-B. Minz, de Kiew, a admis que le principe réducteur précipité n'est pas un sucre réducteur, mais une matière réductrice étrangère quelconque, n'ayant rien ni du sucre inverti ni de ses constituants (dextrose-lévulose).

Pour M. A. Davis, de Rothamsted, au contraire, la disparition d'une partie du réducteur s'expliquerait de la manière suivante : le sous-acétate de plomb agit assez rapidement sur le sucre inverti et donne lieu à la formation d'un nouveau produit « le glutose », qui réduit deux fois moins la liqueur cupropotassique que le sucre inverti.

A toutes ces observations il a été répondu par des faits précis que nous allons résumer et qui tendent à démontrer que le principe réducteur qui forme, avec le sous-acétate de plomb, dans les liquides impurs, un précipité plus ou moins volumineux est bien du sucre inverti ou un mélange à parties inégales de ses constituants, mélange contenant une grande proportion de lévulose. Voici les différentes expériences qui ont été faites : c'est d'abord M. H. Prinsen-Geerlegs, qui, à Java, a préparé une certaine quantité du précipité plombique au moyen d'une solution de mélasse de canne et de sous-acétate de plomb.

Les mélasses de canne renferment toujours une proportion de principes réducteurs variant de 7 à 17 p. 100, et quelquefois davantage ; il a recueilli le précipité sur un filtre, et, sans le laver, il l'a décomposé par SO_4H^2 après l'avoir mis en suspension dans l'eau ; il a examiné le liquide au polarimètre, et la déviation était notablement à gauche, alors que la liqueur filtrée déviait à droite.

Or, si la perte de réducteur avait été due à une transformation rapide du réducteur en glutose, le précipité décomposé n'aurait pas dû polariser à gauche ; la déviation aurait dû se produire en sens inverse. En effet, le glutose se formant aux dépens du sucre inverti, si celui-ci disparaît en partie, le liquide doit avoir une polarisation plus élevée vers la droite.

De notre côté, nous avons répété l'expérience de M. H. Prinsen-Geerlegs, mais en lavant complètement le précipité plombique par décantation ; pendant ce lavage, on décompose un peu de la combinaison du précipité plombique avec le principe réducteur ; malgré cela, le précipité plombique, lavé, décomposé par SO_4H^2 , nous a bien donné encore un liquide polarisant à gauche.

Il y a d'autres objections à formuler contre cette théorie de la transformation des réducteurs en *glutose*.

La première, c'est que, si l'on précipite une solution de mélasse de canne par du sous-acétate de plomb ajouté peu à peu et sans

excès, il y a disparition du réducteur ; or, dans ces conditions, le sous-acétate de plomb, étant décomposé, est ramené à l'état de sel n'agissant pas sur les réducteurs.

D'autre part, si l'on ajoute du sous-acétate de plomb à une solution de sucre inverti pur, il ne se forme pas de précipité ; alors le sous-acétate de plomb devrait réagir sur le sucre inverti pour le transformer en *glucose*, ce qui n'a pas lieu dans les conditions de durée généralement adoptées pour la défécation des liquides impurs par le sous-acétate de plomb.

Au sujet de l'observation de M. J.-B. Minz, MM. S. Peck et Noel Deerr, de Hanoï, ont répondu par une expérience très probante : ils ont préparé une certaine quantité de précipité plombique, et, après l'avoir lavé, ils l'ont décomposé par l'hydrogène sulfuré. L'excès de gaz sulfuré a été éliminé, et le liquide a été concentré, puis soumis à l'action de la levure.

Le liquide, acidifié à point et porté à une température de 28°-30°, a subi la fermentation, et la quantité d'alcool recueillie a été dans la même proportion que celle trouvée pour l'ensemble de tout sucre mis à fermenter avec une solution ordinaire de la dite mélasse.

Le réducteur précipité ne pouvait donc être que du sucre inverti ou un mélange de ses constituants.

En effet, si l'on admet un instant que le glucose formé puisse être entraîné avec le précipité, il ne peut y avoir fermentation, car le glucose ne polarise pas et ne fermente pas.

Enfin, M. Noel Deerr a repris récemment cette question ; il a publié dans *The international Sugar Journal* (septembre 1916, p. 402) des essais qui prouvent à nouveau que le réducteur précipité par le sous-acétate de plomb au sein d'un liquide impur chargé de réducteurs est bien un réducteur analogue au sucre inverti ou à ses constituants.

Ce chimiste a préparé une solution de sucre inverti dont 100 cc. = 4 gr. 94 de matière pure ; il a préparé une solution de sulfate de soude contenant 7,162 p. 100 de sulfate de soude sec, et une solution de sous-acétate de plomb dont 4 cc. correspondaient exactement à 10 cc. de la solution de sulfate de soude, pour donner un liquide sans excès de sulfate ni de plomb.

Il a mélangé divers volumes de ces liquides ; il a ajouté 40 cc. d'eau. Le liquide filtré a été analysé (dosage du réducteur) ; le précipité plombique a été décomposé par SO^4H^2 , et le tout a été porté à une température de 200°. On a procédé au dosage du réducteur dans le liquide correspondant au précipité :

1^{re} expérience : on a mélangé 10 cc. de solution de sucre

inverti = 0 gr. 494, 10 cc. de la solution de sulfate de soude, 4 cc. de sous-acétate de plomb, 40 cc. d'eau ; on a agité et filtré.

Le précipité a été lavé jusqu'au volume de 180 cc., puis neutralisé par un peu de SO^2H^2 , et l'on a complété le volume de 200 cc.

Le précipité a été décomposé par SO^2H^2 , puis le tout a été lavé jusqu'à 200 cc. ; on a eu :

Réducteur pur	0,494
Retrouvé dans le liquide filtré	0,2832
Retrouvé dans le précipité	0,2062
Total du réducteur retrouvé	0,4894

Donc il y a eu 0,241 ou 46,7 p.100 de réducteur précipité, mais il a été retrouvé complètement dans le précipité.

Dans le deuxième essai, il a été mis 8 cc. de sous-acétate de plomb ; on a trouvé :

Sucre inverti pur	0,494
Retrouvé dans le filtrat	0,1764
Retrouvé dans le précipité	0,2956
Total du réducteur retrouvé	0,472

Dans cette expérience, avec un excès considérable de sous-acétate de plomb, il y a eu 64 p.100 de réducteur précipité, et, dans le précipité, on a retrouvé presque complètement le réducteur : l'écart a été de 0,022 ou de 4,4 p.100, ce qui indiquerait qu'il y aurait eu, dans ces conditions spéciales, une légère transformation de réducteur en glucose.

Dans l'essai n° 3, on a mis, au contraire, un excès de sulfate de soude :

Réducteur pur	0,494
Retrouvé dans le filtrat	0,1800
Retrouvé dans le précipité	0,3148
Total du réducteur retrouvé	0,4948

Soit une précipitation de 63 p.100 du réducteur, retrouvé entièrement dans le précipité.

Dans l'expérience n° 4, on a mis dans le liquide, après formation du précipité, un certain volume d'acide acétique.

Réducteur pur	0,494
Retrouvé dans le filtrat	0,4947
Retrouvé dans le précipité	rien

Ce qui indique nettement que le réducteur est bien entraîné par le précipité plombique sans décomposition et que, lorsqu'on détruit cette combinaison par un acide, on remet tout le réducteur en liberté.

Or si, dans toutes les expériences où il y a une précipitation

considérable de réducteur, le sous-acétate de plomb avait transformé le réducteur en glucose, on n'aurait jamais dû retrouver la totalité du réducteur, puisque le glucose réduit la liqueur cuprique dans une proportion qui est seulement moitié de celle que donne le sucre inverti ordinaire.

Des essais analogues, exécutés sur des liquides plus faibles en réducteur, ont donné des résultats analogues.

Il faut donc maintenir les opinions déjà émises, à savoir que tout précipité plombique formé au sein d'un liquide impur par l'addition du sous-acétate de plomb entraîne une partie plus ou moins importante du réducteur qu'elle peut contenir.

Cette précipitation a lieu sans décomposition dans les conditions ordinaires où l'on opère, mais le réducteur entraîné est souvent composé d'une proportion de lévulose bien supérieure à celle du dextrose.

Cette précipitation de réducteur fausse donc les résultats analytiques, ainsi que les observations polarimétriques.

L'acétate neutre de plomb ne donne pas lieu aux mêmes inconvénients, mais le précipité est souvent beaucoup moins abondant. Par conséquent, pour doser exactement les réducteurs renfermés dans une solution quelconque impure, il ne faut jamais la traiter par le sous-acétate de plomb.

On doit doser le réducteur sur la solution directe, mais traitée par un peu d'oxalate de potasse pour éliminer la chaux.

On procède ensuite au dosage du réducteur par décoloration directe si le liquide est peu coloré, ou bien en réduisant un volume de liqueur cuprique en excès par un volume déterminé de la liqueur à analyser.

Au besoin, on peut utiliser la défécation par la solution d'acétate neutre de plomb à 30 p.100 et enlever le plomb dans le liquide filtré par une solution de carbonate de soude saturée à froid.

Nous avons adopté la marche suivante : prendre 25 ou 50 cc. de la liqueur cupropotassique ; y ajouter 5, 10, 25 ou 45 cc. de la liqueur à analyser (débarrassée de la chaux et du plomb) ; compléter le volume du mélange de façon à doubler le volume de la liqueur cuprique ; agiter ; porter au bain-marie à 75-80°, et, lorsque le liquide à l'intérieur du vase est parvenu à la température de 65°, maintenir cette température pendant 10 minutes ; recueillir le précipité d'oxydure de cuivre afin d'en déterminer le sucre réducteur par la méthode qu'on préfère, soit en calcinant le précipité après lavage et en pesant l'oxyde noir, soit par le dosage de l'oxydure recueilli sur filtre à amiante, au moyen de liqueurs titrées

(sulfate de fer et permanganate de potasse), soit par le cyanure de potassium, soit par la réduction de l'oxydure et la pesée du cuivre, en prenant les précautions nécessaires.

Nous croyons devoir recommander la méthode ci-après, qui est souvent adoptée en Amérique et qui consiste à peser directement le précipité d'oxydure de cuivre (méthode Munson et Walker et divers); on recueille le précipité rouge sur un filtre taré avec amiante, ou dans un creuset de Gooch ou de toute autre manière, et on le lave; on le sèche directement ou après un lavage à l'alcool et à l'éther pour obtenir la dessiccation plus rapidement.

Comme souvent on ne dispose pas de creuset de Gooch et que la préparation du tube à filtrer avec l'amiante n'est pas toujours facile, nous prenons simplement deux filtres à analyse du même poids; chacun de ces filtres est placé sur un entonnoir et humecté d'eau; lorsque la réduction est terminée, on filtre sur un des filtres sans aucune addition préalable d'eau; on s'assure que le liquide filtré ne renferme pas trace d'oxydure de cuivre; au besoin, on filtre à nouveau.

Avant le lavage du vase et du précipité rouge, on fait passer le liquide filtré sur le liquide témoin; on continue ainsi le lavage des deux filtres à l'eau chaude jusqu'à cessation d'alcalinité; on presse les filtres sur du papier à filtrer, et l'on sèche à 100-105°, ce qui est très rapide.

Evidemment on peut aller encore plus vite en terminant le lavage d'abord par un peu d'alcool, puis par l'éther; mais cela devient à peu près impossible actuellement en France. On prend la différence de poids entre les deux filtres, et le résultat, multiplié par 0,504, donne le sucre inverti correspondant. Si l'on a plusieurs dosages à effectuer à la fois, on prend autant de filtres équilibrés qu'il y a d'essais, plus un filtre servant de témoin. Le chauffage à 65° pendant 10 minutes, d'après notre nouvelle méthode, est applicable au dosage du sucre inverti et de ses constituants, et l'on évite en même temps l'action du saccharose. Cependant, pour quelques substances qui réduisent moins rapidement la liqueur bleue que le sucre inverti, on doit connaître la durée de chauffage nécessaire.

C'est ainsi que, pour l'arabinose et le xylose, il faut compter près d'une demi-heure de chauffage, et alors on doit, dans ces conditions, déterminer l'influence, toujours faible d'ailleurs, de la présence du saccharose sur la liqueur bleue et suivant la dose renfermée dans le mélange.

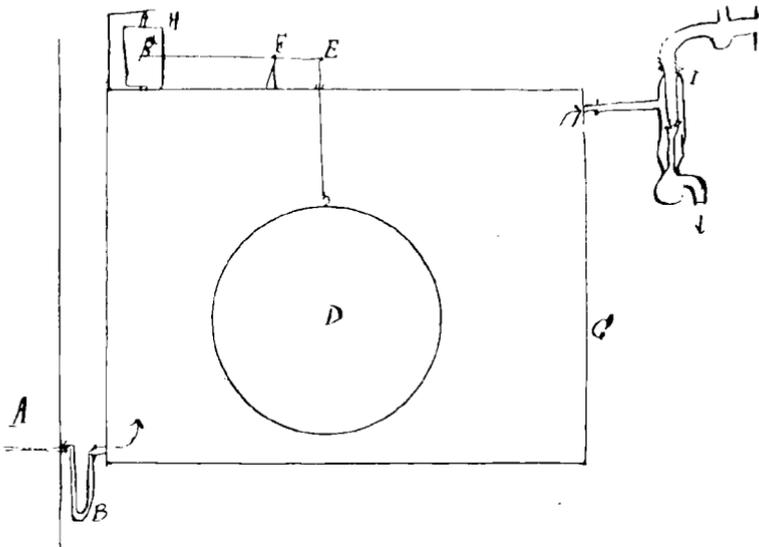
Tout ce qui vient d'être dit ci-dessus au sujet de la précipitation

du réducteur par le sous-acétate de plomb pour les produits de la canne s'applique à tous les liquides impurs renfermant des réducteurs et donnant lieu à un précipité avec le sous-acétate de plomb, c'est-à-dire à tous les produits alimentaires renfermant des réducteurs (confitures, sirops, etc.) et aux liquides tels que les urines diabétiques.

Projet d'appareil enregistreur pour la détermination de l'excès d'oxygène en queue des appareils à acide sulfurique,

PAT M. J.-B. PÉRÉGRIN.

Principe de l'appareil. — Aspirer les gaz des chambres de plomb par une trompe avant leur entrée au Gay-Lussac, les sécher préalablement, les faire passer dans une enceinte où se trouve un ballon ultra-léger, plein d'hydrogène et étanche. (On connaît actuellement des vernis employés dans la construction des dirigeables pour rendre les enveloppes étanches à l'hydrogène.)



Les gaz des chambres variant de densité par suite des proportions variables relatives d'oxygène et d'azote, la poussée du ballon sera variable également. Donc, une tige à laquelle sera suspendu le ballon oscillera ; ce sont ces oscillations, amplifiées par la méthode classique, qui seront enregistrées sur le tambour.

On pourrait aussi, au cas où la force développée à l'extrémité

de la plume serait insuffisante, faire l'enregistrement non plus par une plume, mais par un moyen photographique continu tel qu'en a construit déjà la maison Richard dans des cas analogues.

Description sommaire de l'appareil. — Soit A la prise de gaz en queue des chambres ; B un tube en U à dessécher ; C une boîte en bois, de 30 litres environ, goudronnée intérieurement et bien étanche ; D un ballon de caoutchouc ultra-léger, d'une capacité de 10 litres, rempli d'hydrogène et recouvert d'un vernis spécial empêchant l'hydrogène de s'échapper.

Le ballon est suspendu en E, à l'aide d'un fil très fin, à un levier E F G, mobile en F ; G est la plume enregistreuse ; H est le tambour, qui fait un tour complet en 24 heures ; I est une trompe à eau qui aspire le gaz à une vitesse réglable à volonté.

Quelques chiffres. — Les proportions d'oxygène en queue dans les chambres de plomb sont variables et oscillent entre 5 et 6 et même 10 p.100 en volume.

Prenons deux cas extrêmes :

Soir :	Matin :
O = 5 p. 100 en volume	O = 11 p. 100 en volume
Az = 95 — —	Az = 89 — —

La différence des poussées est, en milligrammes, par litre de capacité du ballon :

$$(110 \text{ cc.} - 50 \text{ cc.}) 1.293 \times \frac{1.1056}{D.\text{oxygène}} - (950 \text{ cc.} - 890 \text{ cc.}) \times 1.293 \times \frac{0,972}{D.\text{azote}}$$

soit 60 cc. $(1.293 \times 1.1056 - 1.293 \times 0,972)$

$$0,0001737 \text{ gr.} \times 60 = 10 \text{ milligr. } 42.$$

Si la capacité du ballon est de 10 litres, la force qui s'exercera en E pourra donc atteindre 100 milligrammes ; ce qui est ample-ment suffisant : 1° pour que la résistance de la plume soit négligeable ; 2° pour que l'enregistrement soit bon, avec un rapport $\frac{EF}{FG}$ égal à 1/20 ou même 1/10.

But de l'appareil. — Cet appareil, mis à l'abri des mains intéressées et indiscrettes, pourra accuser heure par heure l'excès d'oxygène en queue, ce qui peut se résumer ainsi : le bon ou le mauvais travail des chambres ; la surveillance effective ou nulle des préposés ; le prix de revient. Car, ne l'oublions pas, dans la fabrication de l'acide sulfurique, c'est le facteur « oxygène en queue » qui indique :

a) Si les ouvriers ont fait leur charge de pyrites comme ils doivent la faire ;

b) Si le contre-maître a fait ses tournées ; s'il s'est assuré que

les ouvriers n'ont pas ouvert les registres de leur four plus ou moins qu'on ne le leur permet ;

c) Si l'on doit introduire plus ou moins de produits nitreux, ces produits constituant un facteur important au point de vue du prix de revient.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'acide picrique dans l'urine par la formation d'isopurpurate de potasse. — M. YDRAC (*Union pharmaceutique* 1916, p. 337). — La réaction la plus usitée pour la caractérisation de l'acide picrique est celle qui est basée sur la formation de l'isopurpurate de potasse au contact du cyanure de potassium et qui se traduit par une coloration rouge-pourpre. Cette réaction doit être effectuée avec certaines précautions : on ne doit pas chauffer au-delà de 60-70°, et l'on ne doit employer qu'un faible excès d'alcali. En observant ces précautions, on obtient la coloration caractéristique avec des traces d'acide picrique dissous dans l'eau. Voici comment il convient d'opérer : on prend dans un tube à essais quelques cc. de solution picrique très étendue ; on ajoute quelques gouttes de solution décimale de soude, de manière que le mélange bleuisse très légèrement le papier rouge de tournesol ; on verse alors dans le tube quelques gouttes de solution de cyanure de potassium au dixième ; on chauffe la partie supérieure du liquide à 60-70° ; la coloration rouge peut ne se produire qu'au bout de quelques minutes.

On peut ainsi déceler 0 gr. 025 d'acide picrique dans 1 litre d'eau. La sensibilité de la réaction n'est pas modifiée si l'acide picrique est dissous dans l'urine au lieu d'être dissous dans l'eau ; elle est seulement diminuée de moitié si l'urine est foncée.

La présence de l'albumine dans l'urine n'influence pas la sensibilité de la réaction.

On a reproché à cette réaction de se produire dans une urine renfermant des pigments biliaires sans acide picrique. Ce reproche n'est pas fondé, si l'on opère en prenant les précautions ci-dessus indiquées. M. Ydrac a constaté que les urines ictériques ne contenant pas d'acide picrique ne se colorent pas en rouge et que la présence des pigments biliaires dans une urine picrique n'empêche pas la formation de l'isopurpurate de potasse.

Analyse de plusieurs échantillons de comprimés d'aspirine. — M. ED. BONJEAN (*Annales des falsifications* d'avril-mai 1916). — M. Bonjean a examiné 10 échantillons de comprimés d'aspirine de diverses marques ; en général, ces com-

primés sont vendus en tubes revêtus d'une étiquette portant qu'ils renferment 20 comprimés de 50 centigr. d'*aspirine*; l'étiquette de quelques-uns de ces tubes n'indiquait pas la dose contenue dans chaque comprimé. Pour une des 10 marques essayées, l'étiquette portait les mots : *Aspirine française aspiraise*; sur l'étiquette d'une autre marque, figurait seulement le mot : *Aspiraise*; une autre étiquette portait la mention : *Tablettes comprimées d'aspirine antifébrinée*.

Sur les 10 échantillons analysés, 7 renfermaient la quantité d'*aspirine* annoncée, soit 50 centigr.

Les comprimés d'*aspirine française-aspiraise* ne renfermaient pas d'*aspirine*.

Les comprimés d'*aspiraise*, qui sortaient du même laboratoire que les précédents, étaient annoncés comme contenant 50 centigr. d'*aspiraise*; tous les comprimés d'un même étui n'avaient pas la même composition; 2 sur 20 renfermaient de l'*aspirine*.

Quant aux tablettes comprimées d'*aspirine antifébrinée*, ils renfermaient seulement 5 centigr. d'*aspirine*.

Ces résultats prouvent que, à côté de comprimés d'*aspirine* convenablement préparés à l'aide d'*aspirine* (additionnée d'un peu d'amidon nécessaire pour faciliter le travail du fabricant), on rencontre d'autres échantillons qui sont présentés avec des dénominations assez voisines pour qu'il s'établisse une confusion dans l'esprit du consommateur et qui ne contiennent pas d'*aspirine*.

Pour la caractérisation de l'*aspirine*, M. Bonjean a eu recours aux opérations suivantes : il a traité les comprimés par l'alcool à 95°, qui dissout l'*aspirine*; il a obtenu ainsi, comme extrait alcoolique, l'*aspirine*, dont il a déterminé le point de fusion (qui doit être de 133°); il a déterminé le poids de l'insoluble, qui est de l'amidon.

Il a procédé au titrage acidimétrique de la solution alcoolique; comme l'*aspirine* se décompose à l'ébullition en acide acétique et acide salicylique, il a recherché si, après ébullition, l'acidité augmentait.

Il a cherché si le perchlorure de fer donnait à froid une coloration violette au contact de l'*aspirine*, cette coloration, qui est propre à l'acide salicylique, ne devant se produire qu'à chaud, lorsque la chaleur a décomposé l'*aspirine*.

Il a enfin calciné les comprimés pour voir s'ils laisseraient des cendres (l'*aspirine* est détruite sans laisser de résidu).

Réaction biochimique des graisses rances. — MM. VINTILESCO et POPESCO (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 novembre 1913). — La rancidité des graisses se manifeste par une odeur et une saveur caractéristiques; les graisses rances possédant une acidité plus grande que celles non altérées,

on a proposé d'apprécier le degré de rancidité des graisses d'après leur acidité ; mais il est bon de savoir que le degré de rancidité n'est pas toujours en rapport avec l'acidité.

On a attribué la rancidité à la formation d'éthers butyriques ; on a séparé, par distillation du beurre rance, des produits acides et aldéhydiques possédant la saveur et l'odeur des graisses rances, et l'on a constaté que les produits obtenus par distillation du beurre rance colorent en jaune plus ou moins foncé une solution de diamidobenzol dans l'acide chlorhydrique, tandis que cette solution ne se colore pas au contact des produits obtenus avec les graisses non rancies.

M. Kreis a observé qu'en agitant des graisses et des huiles exposées pendant un certain temps à l'air et à la lumière d'abord avec l'acide chlorhydrique, puis avec une solution étherée de phloroglucine, il se produit une coloration violette ou rouge.

Ces diverses réactions ne donnent aucune indication sur la nature des produits auxquels on doit attribuer la rancidité des graisses.

Quant au mécanisme du rancissement, on n'est pas davantage fixé. La plupart des auteurs, entre autres Duclaux, considèrent la rancidité comme une oxydation des produits de dédoublement des graisses sous l'influence de l'air et de la lumière, avec ou sans le concours de micro-organismes. Legler dit que, dans les graisses oxydées, il existe des substances renfermant de l'oxygène sous une forme active et que cet oxygène peut être mis en évidence par des colorations obtenues en chauffant et agitant la graisse en présence de l'acétate neutre de plomb et de l'ammoniaque.

Ayant observé que des graisses de bonne qualité, après avoir été exposées à l'air et à la lumière, deviennent rances sans que leur acidité soit augmentée, les auteurs ont pensé que les graisses sont susceptibles de fixer de l'oxygène, à l'instar de l'essence de térébenthine, sans avoir subi une hydrolyse préalable, du moins au début de leur altération, et que cet oxygène peut être déplacé par différents agents, notamment par des peroxydases (anaéroxydases).

On sait que, pour déceler la présence du sang dans les taches ou dans l'urine, on se sert de la teinture récente de gaïac et de l'eau oxygénée ou de l'essence de térébenthine ancienne. La présence du sang se manifeste par une coloration bleue.

MM. Vintilesco et Popesco remplacent l'eau oxygénée ou l'essence de térébenthine par la graisse à examiner ; avec le sang et la teinture de gaïac, la graisse donne la même coloration bleue que l'eau oxygénée ou l'essence de térébenthine.

Dans des essais subséquents, MM. Vintilesco et Popesco ont remplacé le sang par une solution aqueuse d'hémoglobine, qui peut très bien servir au même titre que d'autres peroxydases. En

somme, ils opèrent de la façon suivante : ils prennent 10 gr. de graisse (beurre ou axonge, huiles), qu'ils chauffent vers 35° jusqu'à fusion complète ; ils ajoutent 4 à 5 gouttes de solution d'hémoglobine à 3 p.100, puis 10 gouttes de teinture de gaïac récemment préparée et 10 cc. d'eau distillée, et ils agitent. Avec des graisses non rancies, il ne se produit aucune coloration, tandis que, avec les graisses rances, l'émulsion se colore en bleu plus ou moins foncé, suivant le degré d'altération ou d'oxydation. Si la graisse est peu rance, on rend la coloration plus apparente en ajoutant au mélange un volume égal d'alcool à 95°, qui dissout le produit d'oxydation.

MM. Vintilescu et Popesco ont obtenu la même réaction en remplaçant le gaïac par d'autres produits oxydables, tels que la benzidine et le gaïacol, mais les résultats ont été moins concluants qu'avec le gaïac.

Toutes les graisses rances donnent la même coloration, mais l'intensité de celle-ci est quelquefois assez faible ; c'est ce qui s'est produit avec des huiles d'olive qui, pourtant, étaient très acides. D'ailleurs, l'acidité n'intervient nullement dans la réaction, attendu que les huiles acides, neutralisées par la soude, puis lavées à l'eau et à l'alcool, donnent la réaction au gaïac avec la même intensité qu'avant leur neutralisation.

MM. Vintilescu et Popesco ont fait l'expérience suivante : ils ont pris plusieurs sortes de graisse de bonne qualité (beurre, axonge, huile d'olive, huile d'amandes), qui ne donnaient pas la réaction au gaïac ; ils ont dosé l'acidité, et ils ont partagé ces graisses en deux lots, dont l'un a été exposé à l'air et à la lumière, tandis que les quatre sortes de graisses de l'autre lot étaient renfermées dans des flacons bouchés. Au bout de 8 jours, il a été constaté que l'acidité n'avait varié dans aucune des graisses des deux lots, bien que les graisses exposées à l'air et à la lumière eussent pris une odeur de rance manifeste. Par la réaction au gaïac, les résultats ont été différents : les graisses renfermées dans des flacons ne donnaient pas la réaction au gaïac, tandis que, parmi les graisses exposées à l'air, les huiles la donnaient nettement. L'axonge et le beurre n'ont donné qu'un peu plus tard la réaction, et alors l'odeur de rance était devenue très perceptible.

Les graisses rances, lorsqu'elles sont chauffées vers 120° pendant quelques minutes, donnent toujours la même intensité de réaction au gaïacol, mais elles ne la donnent pas lorsqu'elles ont été chauffées à 200°.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche du cadmium. — M. R. SALVADORI (*Pharmaceutical Journal.*, 1916, I, p. 333). — Une solution à 20 p. 100 de

perchlorate d'ammonium dans l'ammoniaque ($D = 0,900$) est un réactif sensible du cadmium, qui est alors précipité sous la forme de perchlorate double cristallin $Cd(ClO_4)_2 \cdot 4AzH_3$. Partant d'un mélange contenant des sulfures de cuivre, de bismuth et de cadmium, par exemple, on les dissout dans l'acide nitrique. Cette solution, traitée par un excès d'ammoniaque, précipite l'oxyde de bismuth. Après filtration, la liqueur, devenue bleue, traitée par le réactif au perchlorate d'ammonium, donne le précipité de perchlorate double en question, même en présence de cinq fois plus de cuivre que de cadmium.

Ch. P.

Dosage des alcaloïdes. — MM. G. D. BEAL et S. E. BRADY (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 299). — Les auteurs proposent d'extraire les alcaloïdes à l'aide de l'éther et de les transformer en chlorhydrates en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la liqueur étherée; on évapore l'éther; on pèse les chlorhydrates; on les dissout dans l'eau, et l'on dose HCl à l'aide d'une solution alcaline titrée, en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur. On fait ainsi successivement un dosage pondéral et un dosage volumétrique des alcaloïdes.

Préparation de l'alcool absolu pur exempt d'ammoniaque. — M. L. W. WINCKLER (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 623). — On se sert de limaille de calcium préparée de la manière suivante: on sépare, d'abord, toute particule de matière étrangère qui peut adhérer au métal, puis on agite celui-ci dans un flacon avec du tétrachlorure de carbone; on le jette sur un filtre, et l'on termine le lavage en l'arrosant du même solvant; la limaille est enfin desséchée dans une atmosphère d'acide carbonique, jusqu'à disparition complète de l'odeur de tétrachlorure de carbone. Pour un litre d'alcool à 95° , on emploie 20 gr. de limaille de calcium, et l'on distille. A l'alcool anhydre ainsi obtenu, on ajoute un peu d'alizarine, puis peu à peu de l'acide tartrique pur préalablement dissous dans une petite quantité du même alcool déjà redistillé. Le virage de la teinte de l'alizarine au jaune vif indique un excès d'acidité qui doit être aussi faible que possible. Les traces d'ammoniaque que peut encore contenir l'alcool sont ainsi converties et fixées en tartrate. Il n'y a plus qu'à distiller à nouveau, en prenant les précautions voulues pour maintenir le produit anhydre.

CH. P.

Titration de la cannelle de Ceylan. — M. V. FELLENBURG (*Chemist and druggist*, 1916, II, p. 44). — On peut doser colorimétriquement l'aldéhyde cinnamique dans la cannelle de Ceylan par la méthode suivante: introduire dans un ballon 1 gr. de poudre de cannelle avec 40 cc. d'alcool à 95° et chauffer au

refrigérant ascendant pendant 10 minutes ; distiller jusqu'à obtention de 30 à 35 cc. de liquide ; ajouter 100 cc. d'eau et continuer la distillation jusqu'à ce qu'on obtienne 100 cc. ; on mélange 5 cc. du produit distillé avec 2 cc. d'une solution à 5 p.100 d'alcool isobutylique dans l'alcool à 95° et avec 3 cc. d'alcool éthylique à 38° ; à ce mélange on ajoute 20 cc. de SO²H² concentré, et, après 45 minutes de contact, on compare la coloration obtenue avec celle d'une solution d'aldéhyde cinnamique à 2 p.100 dans l'alcool à 38°.

Neuf échantillons de cannelle de Ceylan ont donné des quantités d'aldéhyde cinnamique variant de 1,3 à 1,8 p.100 ; sept échantillons de cannelle de Chine ont donné de 1,25 à 2,77, et un échantillon de fleurs de cannellier contenait 3,73 p.100. A.D.

Dosage du toluène dans les toluols commerciaux.

— M. D. NORTHALL-LAURIE (*The Analyst*, 1915, p. 384). — Lorsqu'on porte à l'ébullition un mélange de deux substances chimiques similaires, miscibles en toutes proportions, comme le benzène et le toluène, et ne formant pas un mélange à point d'ébullition constant, la relation entre la composition moléculaire de la vapeur et la composition moléculaire du mélange est constante et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{X_1}{X_2} = C \frac{W_1}{W_2}$$

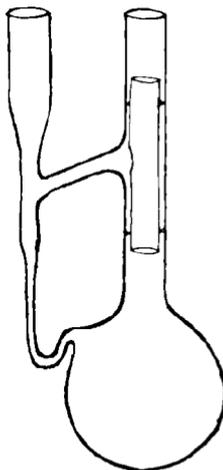
dans laquelle X_1 et X_2 sont les masses relatives des constituants à l'état de vapeur, W_1 et W_2 les masses relatives des constituants dans le liquide et C une constante en relation avec la tension de vapeur.

De ces considérations l'auteur a déduit la méthode de dosage suivante : un volume connu de l'échantillon à analyser est distillé à la manière habituelle ; dès que le volume du distillat est égal au quart du volume primitif, on change le récipient, et l'on recueille la moitié du volume primitif ; on arrête alors la distillation. Le point d'ébullition de la première fraction est déterminé, ainsi que celui de la deuxième fraction, qui est en fait ici la partie qui reste comme résidu dans l'appareil à distillation. Connaissant ces deux points d'ébullition, il suffit de se reporter à un graphique établi par l'auteur et de lire sur les courbes la teneur directe en benzène et toluène, la différence avec 100 donnant le xylène(1).

(1) *Note du traducteur.* — Le graphique en question, qui a été établi par l'auteur en opérant sur des mélanges connus de benzène, de toluène, de xylène, forme un hors texte de très grandes dimensions ne pouvant pas être réduit à la dimension des *Annales* ; il serait impossible d'y faire la moindre lecture ; les lignes se confondraient ; de plus, certaines de ces lignes étant en couleur, il résulterait de ce chef une difficulté considérable d'impression. Ceux que la question intéresse peuvent se procurer ce graphique chez Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & Co Ltd, 2, 4, 6, 8, Orange Street, London S.W.

L'appareil pour déterminer les points d'ébullition des fractions distillées est représenté par la figure ci-contre. Dans le col de la fiole se trouve disposé un cylindre en verre très mince, possédant en son milieu une ouverture correspondant avec la tubulure latérale. Cette petite chemise est destinée à protéger la boule du thermomètre et assure une température régulière.

Marche d'un essai. — 200 cc. de l'échantillon sont mesurés à la température de l'eau du laboratoire et versés dans un ballon à distiller de capacité juste suffisante, dont le col a été coupé et fermé un peu au-dessus de la tubulure latérale; on distille à la manière habituelle, en recueillant 7 cc. environ par minute dans une éprouvette graduée de 50 cc.; lorsque 50 cc. de distillat ont été recueillis, l'éprouvette est changée sans arrêter la distillation et remplacée par une autre éprouvette graduée de 100 cc.; aussitôt que 98 cc. 5 ont été recueillis, on éloigne la flamme; on laisse égoutter le réfrigérant et refroidir le ballon; pendant ce temps les 100 cc. de distillat ont été recueillis.



Si les premiers 50 cc. sont troubles à cause de la présence d'un peu d'eau, on ajoute un petit morceau de chlorure de calcium; on agite, et l'on abandonne au repos.

Le contenu du ballon à distiller est refroidi sous un robinet d'eau et transvasé dans l'appareil spécial décrit plus haut, et le point d'ébullition est pris comme suit :

L'appareil est réuni à un réfrigérant à reflux, et l'on porte à l'ébullition, de façon que le liquide distillé retombe uniformément à la vitesse de 1 goutte par seconde. Le thermomètre fixé au col du ballon doit être divisé en dixièmes de degré. Lorsque la température est devenue constante, ce qui demande environ 10 minutes, on lit le thermomètre, puis on procède aux corrections dues à la pression atmosphérique et à la longueur de tige.

L'appareil est séparé, vidé, séché, et le distillat provenant de la première distillation, qui est devenu absolument sec, est versé dans l'appareil; on procède à la détermination de son point d'ébullition comme il a été dit.

Connaissant ces deux points de distillation, on se reporte au graphique dont il a été parlé en premier lieu; sur les lignes verticales sont notés les points d'ébullition de la dernière distillation, tandis que les lignes horizontales portent les points d'ébullition du premier distillat; les points où ces différentes lignes rejoignent les courbes indiquent le pourcentage direct en benzine et

toluène ; en faisant la somme de ces deux pourcentages et la retranchant de 100, on obtient le xylène.

Cette nouvelle méthode permet de déterminer directement la teneur de tous les mélanges possibles de toluène et de xylène avec le benzène, et cela à partir de 50 p. 100 de toluène ; l'exactitude des résultats est d'autant plus grande que le toluène est en plus grande quantité. Le pourcentage peut s'obtenir à 0,1 p. 100 près.

Pour les mélanges qui contiendraient moins de 50 p. 100 de toluène, et pour utiliser le graphique, il est nécessaire d'ajouter une quantité connue de toluène pur. Par exemple, on emploie 100 cc. de l'échantillon à analyser et 100 cc. de toluène pur.

Comme cette détermination est basée sur les points d'ébullition, il est nécessaire de procéder toujours à cette opération dans les mêmes conditions et surtout de tenir compte des variations de la pression atmosphérique. La relation entre le point d'ébullition et la pression est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta T = (760 - p)(273 \times t) C,$$

dans laquelle ΔT est la différence entre le point d'ébullition observé et le point d'ébullition à la pression de 760 millim. ; t est le point d'ébullition du liquide ; p la pression atmosphérique réduite à 0°, et C est une constante.

La valeur de C est :

Pour le benzène	0,000121
— le toluène	0,000120
— le xylène	0,000145

Le tableau suivant donne directement les corrections à faire eu égard à la pression :

Pression	Correction à faire	Pression	Correction à faire	Pression	Correction à faire
770	— 0,45	759	+ 0,05	748	+ 0,55
769	— 0,4	758	+ 0,1	747	+ 0,60
768	— 0,35	757	+ 0,15	746	+ 0,65
767	— 0,3	756	+ 0,2	745	+ 0,70
766	— 0,25	755	+ 0,2	744	+ 0,75
765	— 0,20	754	+ 0,25	743	+ 0,8
764	— 0,20	753	+ 0,3	742	+ 0,85
763	— 0,15	752	+ 0,35	741	+ 0,9
762	— 0,10	751	+ 0,4	740	+ 0,9
761	— 0,05	750	+ 0,45	739	+ 0,95
760	— 0,00	749	+ 0,5	738	+ 1,0

Comme une portion de la tige du thermomètre n'est pas plongée dans la vapeur du liquide bouillant, une correction est nécessaire si l'on veut obtenir le véritable point d'ébullition. Cette correction est calculée d'après la formule :

0,000143 (T-t) N,

dans laquelle T est le point d'ébullition observé, t la température de la tige en dehors du ballon, et N la longueur de la colonne de mercure dont les degrés ne sont pas chauffés par la vapeur.

Le tableau suivant donne le moyen de faire les corrections en question :

T-t

N	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
10	0,07	0,09	0,10	0,12	0,13	0,14	0,16
20	0,15	0,17	0,20	0,23	0,26	0,29	0,32
30	0,22	0,26	0,30	0,34	0,39	0,43	0,48
40	0,29	0,35	0,40	0,46	0,52	0,57	0,63
50	0,36	0,43	0,50	0,57	0,65	0,71	0,79
60	0,43	0,52	0,60	0,68	0,78	0,86	0,95
70	0,50	0,60	0,70	0,80	0,91	1,00	1,10
80	0,57	0,69	0,80	0,91	1,03	1,14	1,27
90	0,65	0,77	0,90	1,02	1,17	1,29	1,42
100	0,72	0,86	1,00	1,14	1,30	1,43	1,57

H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Les méthodes de la chimie organique. Traité concernant les travaux de laboratoire, par le Dr TH. WEYL, avec la collaboration d'un grand nombre de savants — Edition française, revue et augmentée, par R. CORNUBERT, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles de Paris. — Préface de M. HALLEA, membre de l'Institut. — Paris, H. Dunod et E. Pinat, éditeurs (1).
TOME I. — Première partie. — GÉNÉRALITÉS, 448 pages, avec 280 figures. 1914. Prix : 20 fr.

TOME II. — Deuxième partie. — MONOGRAPHIES, 496 pages, avec 7 figures. 1914. — Prix : 25 fr

Le très important ouvrage que le Dr Weyl a consacré aux méthodes usitées dans les laboratoires pour l'analyse et la synthèse des composés organiques, dont M. R. Cornubert a préparé l'édition française, est appelé à contribuer puissamment à la rénovation de notre industrie chimique nationale, en facilitant à nos collègues l'étude pratique de la synthèse, science bien française, qui a été créée et développée par Berthelot dans un but exclusivement spéculatif et que les Allemands ont industrialisée, en exploitant les découvertes de nos grands maîtres.

C'est une œuvre collective de spécialistes, d'expérimentateurs rompus à toutes les difficultés que présentent l'édification des molécules organiques, leur caractérisation et leur analyse. C'est donc un ouvrage essentiellement pratique, pourvu d'une très large documentation et

(1) Nous avons déjà signalé à nos lecteurs (1914, p. 123) le tome I de cet important ouvrage, mais nous avons jugé utile d'en reparler en annonçant le tome II.

permettant ainsi de remonter aux sources. M. Cornubert ne s'est nullement contenté d'en donner une simple traduction française; il a remanié quelques chapitres, auxquels il ajoutera, dans le troisième volume qui doit paraître après la guerre, un nouveau chapitre sur les *glucosides*; il a surtout complété les références, de façon à permettre au lecteur de se reporter de préférence *aux publications françaises*, lesquelles sont plus à notre portée que les périodiques allemands.

Le *premier volume*, consacré aux *généralités*, contient une description minutieuse de l'ensemble des appareils indispensables pour mener à bien les préparations les plus difficiles et les plus délicates, ainsi qu'un exposé des méthodes de mesure nécessaires pour déterminer les constantes destinées à caractériser les corps préparés. Il est divisé en plusieurs chapitres, traitant successivement de *l'analyse organique qualitative et quantitative, de l'analyse élémentaire, des méthodes chimiques et physiques de détermination des poids moléculaires, de la calorimétrie, des solvants, de la dessiccation, de la cristallisation, de l'épuisement, de la décoloration, de la clarification, de l'agitation, de la dialyse, de la filtration, des bains, de la concentration dans le vide, de la sublimation, de la détermination du point de fusion, de la polarisation, du point d'ébullition, de la distillation, du poids spécifique, de l'indice de réfraction, de la fluorescence, de la photochimie, de l'électrochimie, de la mesure de la conductibilité électrique, de la correction d'observations thermométriques*.

Chacun de ces chapitres, rédigé par un savant pénétré de son sujet et le connaissant à fond, indique avec les détails les plus minutieux la méthode opératoire; on y trouve les observations essentiellement pratiques concernant le choix des appareils. A ce sujet, nous nous permettrons de conseiller à M. Cornubert de compléter, dans une *note additionnelle*, la description d'appareils physico-chimiques de *construction française*, lesquels sont souvent bien supérieurs aux appareils allemands, tant sous le rapport de la précision des résultats d'observation que de la facilité de la manipulation. Tel est le cas *des polarimètres et des saccharimètres* (ceux de Laurent-Jobin et de Pellin), *des calorimètres* (ceux de Mahler et de Ch Féry), et *des thermomètres différentiels* (celui de Ruelle, décrit dans les *Annales de chimie analytique* du 15 août 1916).

Avec le *deuxième volume*, nous abordons les *monographies*. Chacune d'elles est traitée par un spécialiste, qui l'a subdivisée en un certain nombre de chapitres très condensés. Viennent d'abord : *Oxydation* (XXV chapitres) et *Réduction* (XXIV chapitres); ensuite : *Dédoublément des composés racémiques* (III chapitres); *Polymérisation et dépolymérisation* (VIII chapitres); *Catalyse* (XV chapitres); *Préparation et emploi des enzymes* (IV chapitres); *Condensation* (1^{re} partie : V chapitres; 2^e partie : VII chapitres; 3^e partie : III chapitres); *Peroxydes* (IV chapitres), et *Ozonides* (II chapitres).

Chacune de ces monographies, rédigée très clairement, est concise et substantielle, et les références très nombreuses permettront au lecteur de compléter, au besoin, ses connaissances dans tel ou tel chapitre. Des tableaux synoptiques d'*oxydants, de réducteurs, de catalyseurs et des agents de condensation* complètent très utilement les monographies énoncées.

Ce volume, consacré aux *monographies*, n'a pas de table alphabétique. Cette dernière sera publiée plus tard, avec le dernier volume, qui est *en préparation* et qui traitera des *groupes hydroxyle, alcoyle, aldéhyde, cétone, carboxyle, sulfonique, sulfurés, cyanés, double et triple liaisons, halogène, des composés organométalliques, des groupes nitro, nitroso, amino et imino, diazonium, des aminoacides, des polypeptides, des quinones et des glucosides*.

L'exécution matérielle de cet important ouvrage, est particulièrement bien soignée sous tous les rapports. D. SIDERSKY.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Conservatoire des arts et métiers. — COURS PUBLICS ET GRATUITS POUR L'ANNÉE 1916-1917. — PREMIER SEMESTRE. — MACHINES. — M. Sauvage, professeur ; le vendredi, à 17 heures, du 3 novembre au 12 janvier inclus. Conférences sur les *Moteurs hydrauliques*.

ECONOMIE POLITIQUE. — M. Auguste Deschamps, chargé de cours ; le samedi, à 17 heures, du 4 novembre au 2 décembre inclus. Conférences sur le *Commerce extérieur*.

ECONOMIE SOCIALE. — M. Beauregard, chargé de cours ; le lundi, à 17 heures, du 6 novembre au 11 décembre inclus. Conférences sur l'*Economie sociale et le Contrat de travail*.

ASSURANCE ET PRÉVOYANCE SOCIALES. — M. Mabileau, professeur ; le mardi, à 17 heures, du 7 novembre au 23 janvier inclus. Conférences sur le *Point de vue international de la prévoyance sociale*.

MÉTALLURGIE ET TRAVAIL DES MÉTAUX. — M. Guillet, professeur ; le mercredi, à 17 heures, du 8 novembre au 24 janvier inclus. Conférences sur les *Produits métallurgiques ; leurs essais et leurs traitements*.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — M. Fleurent, professeur ; le jeudi, à 17 heures, du 9 novembre au 18 janvier inclus. Conférences sur les *Industries chimiques ; leur organisation ; leur rôle économique dans l'équilibre de la production française*.

PHYSIQUE APPLIQUÉE AUX ARTS. — M. Violle, professeur ; le dimanche matin de 9 à 11 heures, du 12 novembre au 21 janvier inclus. *Conférences-manipulations*.

HYGIÈNE INDUSTRIELLE. — M. le docteur Heim, professeur ; le samedi, à 17 heures, du 9 décembre au 3 février inclus. Conférences sur l'*Hygiène dans l'industrie*.

ECONOMIE INDUSTRIELLE ET STATISTIQUE. — M. Liesse, professeur ; le lundi, à 17 heures, du 18 décembre au 5 mars inclus.

DEUXIÈME SEMESTRE

DROIT COMMERCIAL. — M. Aglave, chargé de cours ; les vendredi 19 janvier, jeudi 25 janvier, mardi 30 janvier, mercredi 31 janvier, mardi 6 février, à 17 heures.

ELECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — M. Marcel Déprez, professeur ; le vendredi, à 17 heures, du 26 janvier au 30 mars inclus.

CHIMIE GÉNÉRALE DANS SES RAPPORTS AVEC L'INDUSTRIE. — M. Job, professeur ; le jeudi, à 17 heures, du 1^{er} février au 3 avril inclus. *Conférences sur les méthodes de l'industrie moderne ; chimie de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote*.

CHIMIE APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES DES CHAUX ET CIMENTS, CÉRAMIQUE ET

VERRERIE. — M. Boudouard, professeur ; le mercredi, à 17 heures, du 7 février au 28 mars inclus.

CHIMIE AGRICOLE ET ANALYSE CHIMIQUE. — M. Schloesing fils, professeur remplaçant ; le samedi, à 17 heures, du 10 février au 31 mars inclus.

MÉCANIQUE. — M. Boulanger, professeur ; le mardi, à 17 heures, du 13 février au 21 mars inclus.

FILATURE ET TISSAGE. — M. Dantzen, professeur ; le lundi, à 17 heures, du 12 mars au 2 avril 1917.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

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

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

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°.

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

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand, diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

ON DEMANDE pour laboratoire d'usine électrométallurgique, un bon souffleur de verre capable de faire la verrerie de laboratoire, dégagé d'obligations militaires.

S'adresser à M. Pic, 12, avenue Victor Hugo, à Albertville (Savoie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Université de Genève, 25 ans, libre de service militaire, connaissant cinq langues, ayant de la pratique commerciale, cherche situation dans pays allié ou neutre. — Ecrire : R. Stoessel, route de Chêne, 15, Genève.

ON DEMANDE pour laboratoire de recherches, chimistes connaissant bien la synthèse organique tout particulièrement série aromatique. — Ecrire au docteur Mouneyrat, 15, rue Soufflot, Paris.

ON DEMANDE pour une importante FÉCULERIE-GLUCOSERIE un directeur au courant de la fabrication et de la partie commerciale. — S'adresser, avec tous renseignements utiles, aux *Établissements Vermorel*, à Villefranche-sur-Saône (Rhône).

ON DEMANDE à acheter : Un polarimètre Laurent, un colorimètre Du-hoseq, une balance à amortisseurs, un microscope.

S'adresser au bureau des *Annales*, aux initiales N. S.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Réactions différentielles des perchlorates, periodates, persulfates, percarbonates et perborates,

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

La recherche des persels dans des mélanges complexes, et surtout en présence d'autres agents oxydants, tels que chlorates, bromates et iodates, peut offrir certaines difficultés. Pour faciliter ces recherches, nous utilisons, à côté des procédés connus, quelques réactions nouvelles, qui permettent, dans la plupart des cas, d'identifier ces composés et de les différencier les uns des autres.

Les réactifs que nous employons sont :

1° Une solution diluée de sesquichlorure de titane ($TiCl_3$);

2° Une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,2 p. 100 environ ;

3° Une solution alcoolique de benzidine à 0,5 p. 100.

1° *La solution de $TiCl_3$ donne les réactions suivantes :*

1. Les solutions de *percarbonates* et de *perborates* prennent une teinte rouge, due à la formation de l'oxyde TiO^3 , qui disparaît par l'addition d'un excès de réactif.

2. Si l'on ajoute goutte-à-goutte le réactif dans une liqueur renfermant un *iodate* ou un *periodate*, il se produit un volumineux précipité blanc-jaunâtre; la teinte jaune est due à la mise en liberté d'iode. Si l'on opère en présence du chloroforme, ce dernier se colore en violet, et le précipité devient blanc.

3. Le réactif, ajouté à une solution d'un *chlorate* ou d'un *perchlorate* additionnée d'un peu d'iodure de potassium, provoque également la mise en liberté d'iode, mais il ne se forme pas de précipité blanc.

4. Les solutions de *chlorates*, additionnées d'un peu de brome de potassium, puis de la liqueur titanique, mettent en liberté du brome, qui colore le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone en brun-rouge. *Cette réaction est caractéristique pour les chlorates.* Les perchlorates et les nitrates ne mettent pas de brome en liberté dans ces conditions.

2° *La solution de bleu de méthylène donne les réactions suivantes :*

1. Dans les solutions de *persulfates* alcalins, il se produit un précipité rose-violacé, dû à la formation d'une combinaison peu

DÉCEMBRE 1916.

soluble de l'acide persulfurique avec la matière colorante. Cette réaction est d'une grande sensibilité.

2. Dans les solutions de *perchlorates*, le bleu de méthylène détermine également la formation d'un précipité, qui est violet, à reflet vert. Ce précipité, filtré et chauffé sur une lame de platine, se décompose brusquement, avec déflagration (différence avec les persulfates). Si la liqueur à examiner ne renferme que des traces de perchlorates, il se produit, après un repos de quelques heures, de longues aiguilles cristallines à reflet vert, qui tapissent les parois du tube à essais. Nous avons appliqué ce procédé à la recherche et au dosage des perchlorates dans le salpêtre du Chili (1).

Les *chlorates* ne donnent pas de précipité avec le bleu de méthylène.

3. Les *iodures* donnent un précipité bleu-foncé, mais les iodates et les periodates sont sans action sur la matière colorante.

4. Les sels suivants donnent également des précipités avec le bleu de méthylène : ferricyanures, permanganates, bichromates, métavanadates et molybdates alcalins.

3° *La solution de benzidine donne les réactions suivantes :*

1. Versée avec précaution à la surface d'une solution renfermant un *persulfate*, il se produit, à la surface de contact des deux liquides, un précipité bleu intense, et au-dessous une zone brune. Cette réaction est très sensible.

2. Au contact d'une solution d'un *periodate*, il se produit un anneau brun-rouge, mais pas de précipité bleu.

3. Le réactif ne donne ni coloration, ni précipité avec les solutions de chlorates, perchlorates, iodates, nitrates, perborates et percarbonates.

••

La recherche des persels et des chlorates, bromates, iodates doit être effectuée sur des solutions aqueuses, après élimination éventuelle des métaux lourds. Les sels alcalins des acides vanadique, tungstique et molybdique, ainsi que les bichromates et les ferricyanures, peuvent gêner les réactions.

a) *Recherche des perborates et des percarbonates.*

Ces sels donnent les réactions de l'acide borique, de l'acide carbonique et du peroxyde d'hydrogène. Pour caractériser leur présence dans des mélanges de carbonates et de borates, par exemple, on verse un peu de la liqueur à examiner dans une solution diluée de bichromate de potasse acidulée par SO^4H^2 ; une

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 1916, p. 210.

coloration bleue du liquide, due à la formation d'acide perchromique, indique la présence de percarbonates ou de perborates.

Identification des perborates. A une solution aqueuse d'alun chromique, on ajoute un excès de la liqueur à examiner ; il se produit un précipité vert-jaunâtre. Après agitation, on verse, à la surface du liquide, un peu d'éther, puis SO^4H^2 dilué ; on agite le liquide avec précaution. En présence d'un perborate, l'éther se colore en bleu. Les percarbonates et l'eau oxygénée ne donnent pas cette réaction.

b) *Recherche des iodates et periodates.*

La liqueur à examiner est additionnée d'un peu de chloroforme, puis de la solution de TiCl^3 . En présence d'iodates ou de periodates, il se produit un précipité blanc volumineux et de l'iode libre, lequel colore le chloroforme en violet. Ce réactif met également de l'iode en liberté dans des solutions renfermant un iodure en présence de chlorates ou de perchlorates ; mais, dans ce cas, il ne se forme pas de précipité blanc. On peut différencier les periodates des iodates par le nitrate d'argent ; on peut aussi les identifier par la solution alcoolique de benzidine : il se produit, au contact des liquides, un anneau brun. Les iodates ne donnent pas cette réaction.

c) *Recherche des chlorates et perchlorates.*

Identification des chlorates. Une partie de la solution est additionnée d'un peu de bromure de potassium, de chloroforme et de liqueur titanique : en présence de chlorates, le brome de KBr est mis en liberté et colore le chloroforme en brun-rouge. Les perchlorates ne donnent pas cette réaction.

Identification des perchlorates. Une autre partie de la liqueur à examiner est additionnée goutte à goutte de la solution de bleu de méthylène : un précipité violet, à reflet vert-bronzé, détonant lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, indique la présence de perchlorates.

Si la solution renferme des iodures, ceux-ci doivent être préalablement éliminés au moyen de l'oxyde d'argent.

Si l'on doit effectuer la recherche des chlorates et perchlorates en présence d'iodates et de periodates, on élimine ces derniers sels par le nitrate d'argent, et l'excès d'argent par le bromure de potassium. Le filtrat est additionné de chloroforme, puis de TiCl^3 .

e) *Recherche des bromates en présence de chlorates et d'iodates.*

On verse un peu du liquide à examiner dans une solution de sulfate manganoux, acidulée par SO^4H^2 : en présence d'un bromate, la liqueur prend une couleur violette, due à la forma-

tion de sulfate manganique ; il y a également mise en liberté de brome. Les chlorates et iodates ne donnent pas cette réaction.

f) *Recherche des persulfates.*

La solution est additionnée de bleu de méthylène. En l'absence d'iodures et de perchlorates, un précipité rose caractérise les persulfates.

Identification des persulfates en présence de perchlorates. — On verse avec précaution, à la surface de la solution à examiner, la liqueur alcoolique de benzidine : un précipité bleu se produisant au contact des liquides caractérise les persulfates. On peut également obtenir l'identification par la réaction de Caro, au moyen d'une solution d'aniline à 2 p. 100.

Réactif du chlore libre dans les eaux d'alimentation urbaines,

Par M. G.-A. LE ROY.

Comme suite à ma précédente note (1), j'ai imaginé un nouveau réactif pour la recherche et le dosage du chlore libre dans les eaux d'alimentation urbaines purifiées par les hypochlorites, et dont la surveillance, à l'heure actuelle, est pratiquée au moyen du réactif classique iodure-empois d'amidon.

Le nouveau réactif, pour les traces de chlore libre dans les eaux douces, est d'une sensibilité plus grande que l'iodure amidonné, et il est basé sur l'emploi de certains dérivés du triparaminotriphénylméthane et, pratiquement, du chlorhydrate d'hexaméthyltriparaminotriphénylméthane. Ce sel, en solution aqueuse, étant ajouté, à la dose de quelques millièmes, dans une eau susceptible de renfermer des traces de chlore actif, engendre, le cas échéant, une coloration violette *immédiate*, dont l'intensité varie selon la teneur en chlore libre. Cette coloration est manifeste dès que l'eau contient environ 3 cent-millionièmes de chlore. Par comparaison, et dans les mêmes conditions, les auteurs admettent qu'avec l'iodure amidonné la réaction ne se manifeste qu'à partir de 1 dix-millionième.

Ce réactif agit immédiatement ou en quelques minutes ; il est inactif sur l'eau pure aérée ou non, sur les eaux douces non hypochloritées, sur l'eau de Seine ; c'est à peine si, au bout d'une dizaine d'heures de contact, sous l'action de l'air ambiant, on peut, avec les eaux non chlorées, observer une coloration, qui,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 129.

dans ces conditions longuement différées, ne saurait donner lieu à une fausse interprétation.

Le réactif est préparé de la manière suivante : dissoudre, par digestion à froid, 1 partie d'hexaméthyltriaminotriphénylméthane, à l'état cristallisé ou amorphe, dans 40 parties environ d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; après dissolution, ajouter une quantité d'eau distillée suffisante pour compléter 100 parties. Le réactif, en flacons bouchés, peut se conserver longtemps sans altération. On peut, dans la préparation, substituer l'acide formique à l'acide chlorhydrique.

Dans un but de contrôle, je me suis servi conjointement et successivement d'hexaméthyltriaminotriphénylméthane préparé, soit par l'orthoformiate d'éthyle, soit par le tétraméthyldiaminobenzhydrol, soit par réduction du « violet cristallisé » du commerce (au moyen du zinc en milieu chlorhydrique). La base obtenue par ces différents modes de préparation a été ensuite purifiée par cristallisations fractionnées dans la ligroïne, le benzène et l'alcool.

Pour l'emploi du réactif, il suffit d'en ajouter quelques millièmes dans l'eau à examiner. L'addition conjointe de quelques millièmes de chlorure de sodium intensifie la coloration. Avec certaines eaux, l'addition du réactif produit, en plus, une opalescence ; celle-ci est détruite facilement en acidifiant avec de l'acide formique ou acétique ; il est d'ailleurs préférable de toujours pratiquer cette acidification.

Au début de mes recherches, j'avais employé comme réactif le chlorhydrate de paradiaminodiphényle (benzidine) ou encore de tétraméthyldiaminodiphénylméthane en solution aqueuse. Ces réactifs donnent également, en présence de traces de chlore libre dans les eaux, des colorations jaune-paille ou verdâtre, et leur sensibilité, comme celle du réactif hexa, est très supérieure à celle de l'iodure amidonné ou du réactif aniline phéniquée et alcalinisée, mais ces colorations sont fugaces et délicates à apprécier aussi nettement que la coloration violette, surtout contrôlée par examen sous un écran jaune approprié.

Je signale enfin que le réactif hexaméthyltriparaminotriphénylméthane est bien moins sensible que l'iodure amidonné à l'action parasitaire des nitrites qui peuvent être présents dans l'eau examinée, et, en outre, il n'est pas influencé par des traces de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche toxicologique du sulfocyanure d'ammonium. — MM. VINTILESCO et Alin POPESCO (*Annales d'hygiène publique et de médecine légale*, 1916, p. 239). — On considère les sulfocyanures comme aussi inoffensifs que les ferrocyanures, et pourtant on a enregistré plusieurs cas d'empoisonnement par le sulfocyanure d'ammonium. Dans l'espèce observée par MM. VintileSCO et Popesco, on avait trouvé dans la chambre de la victime un flacon étiqueté *ammonium rodanatum 100 gr.* et contenant encore quelques cristaux de ce sel. On ignorait la quantité absorbée par le malade. Lorsque celui-ci arriva à l'hôpital, il était très agité et délirait; on constata ensuite de l'anurie, des sueurs froides, de la raideur des muscles extenseurs de la tête et de la colonne vertébrale; la mort survint au bout de 40 heures. Les différents viscères (foie, estomac, poumon) et le sang furent broyés, puis additionnés d'eau et d'acide tartrique en excès; on distilla, mais la distillation ne présentait aucune des réactions de l'acide cyanhydrique.

On procéda alors à la recherche du sulfocyanure en distillant une nouvelle dose de viscères préalablement broyés et additionnés d'eau acidulée par l'acide sulfurique. Les distillats obtenus donnèrent avec le perchlorure de fer la réaction caractéristique de l'acide sulfocyanique.

D'autre part, les auteurs prirent une partie du sang et des liquides extractifs obtenus avec les viscères; ils les additionnèrent d'eau et portèrent le mélange à l'ébullition, afin de coaguler les albuminoïdes; ils achevèrent la défécation à l'aide de l'acide trichloracétique; le liquide déféqué et filtré donna la coloration rouge caractéristique avec le perchlorure de fer.

Les mêmes réactions furent obtenues avec les viscères du malade au bout d'un mois, ce qui prouve que le sulfocyanure d'ammonium résiste à la putréfaction.

Les auteurs ont injecté à un cobaye 2 gr. 50 de sulfocyanure d'ammonium; cet animal ayant succombé au bout d'une demi-heure, les organes furent soumis aux mêmes traitements que ceux du malade empoisonné, et les mêmes réactions ont été observées.

Caractères d'identité de l'aspirine. — M. TSAKALOTOS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 septembre 1916). — L'aspirine cristallise en petits cristaux prismatiques caractéristiques; lorsque ces cristaux sont chauffés jusqu'à fusion sur une lame de verre porte-objet, mais sans dépasser le point de fusion, ils apparaissent, après solidification, sous forme d'an-

neaux concentriques groupés, et ces groupes d'anneaux sont juxtaposés sur la lame de verre ; on les distingue à l'œil nu, mais on les voit mieux au microscope ; ils ressemblent à des grains d'amidon.

En chauffant davantage et dépassant le point de fusion, les cristaux se solidifient en une masse transparente et vitreuse. Pendant la fusion, il se dégage de l'acide acétique, et il reste de l'acide salicyl-salicylique. Cette transformation de l'aspirine à son point de fusion fait que la détermination rigoureuse de ce point est impossible. Le Codex indique 135° comme point de fusion de l'aspirine ; d'après M. Tsakalotos, ce point ne dépasserait pas 125°.

L'aspirine pure, dissoute dans l'eau à l'aide d'un peu d'alcool, ne donne aucune réaction avec une solution très diluée de perchlorure de fer ; toutefois, au bout d'un certain temps, on observe la coloration violette due à l'acide salicyl-salicylique.

Lorsque l'aspirine a été chauffée dans un tube jusqu'à commencement de fusion, si on la dissout, on obtient une solution donnant une coloration violette avec le perchlorure de fer.

Lorsqu'on chauffe l'aspirine au-dessus de son point de fusion et qu'on la dissout ensuite dans l'alcool, la solution obtenue donne, par addition d'eau, un précipité blanc d'acide salicyl-salicylique, et elle se colore en violet avec une solution diluée de perchlorure de fer.

Si l'on prend un réactif vanadique préparé en dissolvant une petite quantité de vanadate d'ammonium dans l'acide sulfurique concentré et en ajoutant de l'eau jusqu'à affaiblissement de la coloration orangé du mélange, et si l'on met un peu d'aspirine pure, à l'état solide, au contact de ce réactif, on n'observe tout d'abord aucune modification, mais peu de temps après, il se produit une coloration verte intense.

Cette coloration est immédiate si l'on chauffe dans un tube l'aspirine jusqu'à commencement de fusion avec le réactif.

Si l'on chauffe l'aspirine au-dessus du point de fusion, il se produit encore, avec le réactif vanadique, une coloration verte, mais celle-ci se transforme instantanément en brun.

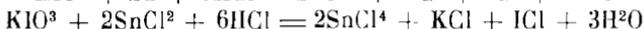
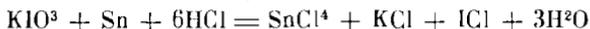
REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique de l'étain par l'iodate de potassium. — M. G. S. JAMIESON (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1916, p. 500, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1916, p. 755)

Le titrage du chlorure stanneux ou de l'étain précipité par une solution d'iodate de potassium en présence du chloroforme est

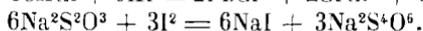
préférable au titrage par le perchlorure de fer ou par la solution d'iode. Le point final est très net, et il n'est pas nécessaire de prendre des précautions spéciales pour éviter l'influence de l'air, car la solution d'iodate peut être ajoutée très rapidement jusqu'à commencement de mise en liberté d'iode ; puis le titrage est terminé aussi lentement qu'on le désire.

Les réactions sont les suivantes :



La méthode n'est pas applicable en présence de sels cuivreux, ferreux ou antimonieux ou de métaux précipités. P. T.

Dosage volumétrique du plomb. — M. J. WADDELL (*The Analyst*, 1916, p. 270). — Le procédé consiste à précipiter le plomb à l'état de chromate, à redissoudre dans HCl ce précipité, à ajouter KI et à titrer l'iode libre avec une solution titrée d'hyposulfite de soude. Les réactions diverses peuvent être représentées par les équations suivantes :



Il en résulte qu'une molécule de Pb correspond à 3 molécules d'hyposulfite de soude. On utilise une solution d'hyposulfite contenant approximativement 18 gr. de ce sel cristallisé pour 1 litre d'eau ; 1 cc. de cette solution correspond à 0 gr. 005 de plomb.

Ce procédé est tout indiqué pour l'analyse des minerais de plomb, de la galène en particulier ; le mode opératoire est le suivant : dans une fiole conique de 250 cc., on introduit 1 gr. de minerai, ou toute autre proportion suivant sa richesse en plomb ; on ajoute 10 cc. d'HCl, et on laisse digérer aussi longtemps qu'il est nécessaire pour éliminer l'hydrogène sulfuré ; ce but atteint, on ajoute 3 cc. d' AzO^3H , et l'on évapore jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit à environ 7 cc. ; on ajoute de l'ammoniaque pour précipiter le plomb et les autres hydroxydes métalliques s'il en existe ; on ajoute de l'acide acétique jusqu'à ce que la solution soit fortement acide ; le précipité doit être dans ces conditions complètement dissous, à l'exception de la matière siliceuse, qui, si elle est à l'état gélatineux, peut être négligée ; en ajoutant 2 ou 3 gr. d'acétate d'ammoniaque, on peut être plus certain d'avoir dissous tout le plomb. Toutes ces opérations doivent être faites à une température voisine du point d'ébullition. En présence de beaucoup de fer, il est nécessaire d'ajouter une plus grande quantité d'acétate d'ammoniaque, et, afin d'éviter la précipitation de l'acétate de fer basique, on ne fait pas bouillir la solution.

Le volume de la solution doit mesurer environ 25 cc. ; on y ajoute, lorsqu'elle est encore chaude, 10 cc. d'une solution de chromate neutre de potassium à 10 p. 100. Le précipité de chro-

mate de plomb, jaune citron au début, devient au bout d'une minute ou deux jaune-orangé ; il se dépose facilement, surtout si l'on a soin d'agiter vigoureusement au moment de sa précipitation ; on le lave par décantation avec de l'eau chaude qu'on additionne de quelques gouttes d'acide acétique, mais seulement lorsqu'il y a du fer et aussi lorsque la liqueur de lavage est encore colorée par le chromate de potasse en excès. Quatre ou cinq lavages avec 10 à 15 cc. chacun sont suffisants.

Le chromate de plomb ainsi lavé est dissous sur le filtre avec HCl, et la solution est recueillie dans le récipient qui contient le reste du précipité, mais l'acide ne doit pas être trop concentré, ni être trop chaud pour éviter la libération de chlore et, par conséquent, la réduction du chromate. Environ 25 cc. d'HCl ($D=1,18$) et 75 cc. d'eau constituent une proportion convenable.

Il n'est pas nécessaire que tout le chlorure de plomb formé sur le filtre soit dissous ; il faut simplement que tout l'acide chromique soit éliminé ; c'est pourquoi on peut laver celui-ci avec la solution acide, puis avec de l'eau, et cela alternativement jusqu'à complète dissolution de l'acide chromique.

La solution du chromate dans HCl doit être amenée au volume de 200 cc. ; on y ajoute 1 gr. de KI, puis on titre avec la solution d'hyposulfite.

La solution d'hyposulfite peut être titrée au moyen de plomb métallique ou de sulfate de plomb qu'on précipite à l'état de chromate et qu'on traite ensuite comme il vient d'être dit. H. C.

Dosage de l'acide vanadique après réduction par l'argent métallique. — M. G. EDGAR (*Journ. amer. chem. Society*, 1916, p. 1297). — Une quantité de vanadate de soude, contenant de 0 gr.07 à 0 gr.12 de vanadium à l'état d'anhydride vanadique, est acidifiée avec environ 2 cc. de SO^4H^2 , dilués à 75 cc., et réduite par 1 à 2 gr. exactement pesés d'argent pur, de préférence électrolytique.

On fait bouillir pendant 20 à 30 minutes, et au moins 10 minutes après l'apparition de la teinte bleue indiquant la réduction du pentoxyde en tétr oxyde ; après filtration sur un creuset de Gooch garni d'amiante, l'argent résiduaire est lavé à l'eau chaude, puis chauffé pendant 30 minutes au rouge sombre dans une capsule de nickel et finalement pesé.

Le vanadium est déterminé dans le filtrat par titrage de la solution chaude avec une solution de permanganate de potassium N/20, et, dans le même liquide, l'argent en solution est titré avec une solution de sulfocyanure d'ammonium N/20. Les résultats obtenus par ces trois méthodes, lesquelles se contrôlent mutuellement, sont très exacts. En solution chlorhydrique, le vanadium peut être déduit du poids du chlorure d'argent précipité, mais on obtient de meilleurs résultats en éliminant

d'abord cet acide par un léger excès de sulfate d'argent et appliquant ensuite l'une ou l'autre des méthodes décrites ci-dessus.

P. T.

Dosage du potassium en présence d'autres substances. — M. ALEX. H. BENNETT (*The Analyst*, 1916, p. 165).

— L'auteur combine la méthode au cobalt-nitrite avec celle à l'acide perchlorique. Le précipité de cobalt-nitrite de potassium, dont la constitution est très variable, est redissous dans HCl étendu ; la solution est évaporée à siccité, et le résidu est ensuite traité par l'acide perchlorique à la manière habituelle ; le perchlorate de potassium est obtenu, dans ces conditions, dans un état de pureté absolu, les perchlorates de sodium et de cobalt étant facilement solubles dans l'alcool.

Le réactif cobaltique se prépare en dissolvant 50 gr. de nitrate de cobalt et 300 gr. de nitrite de sodium dans l'eau, acidifiant avec 25 cc. d'acide acétique cristallisable et complétant le volume d'un litre.

La sensibilité de ce réactif dépend surtout de sa concentration dans le liquide à examiner, comme le montrent les expériences suivantes :

Trois portions d'une solution, dont chacune contient 5 milligr. de chlorure de potassium pour 100 cc. d'eau, sont additionnées respectivement de 15, 30 et 50 cc. du réactif cobaltique.

Avec 15 cc. aucun précipité après plusieurs heures ;

» 30 cc. très léger trouble après une heure ;

» 50 cc. précipité après 10 minutes.

Pour un dosage, il faut donc que le réactif cobaltique soit ajouté dans la proportion de 30 cc. pour 50 cc. de la solution contenant la potasse (la proportion de cette dernière pouvant être comprise entre 0 gr.1 et 0 gr.2). Après un repos de deux heures, le précipité est filtré en employant le vide et lavé avec de l'eau contenant une petite proportion de solution cobaltique, car, si l'on emploie l'eau pure, le précipité a tendance à passer au travers du filtre. Après lavage, le précipité et son filtre sont introduits dans le récipient où s'est faite la précipitation ; on ajoute un petit volume d'HCl dilué et chaud ; on filtre, et on lave le filtre de façon qu'avec les eaux de lavage, le volume du liquide total soit compris entre 60 et 80 cc. ; on évapore celui-ci au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et le résidu obtenu est redissous dans l'eau chaude ; on filtre s'il est nécessaire ; la solution est additionnée de 3 à 6 cc. d'acide perchlorique ; on évapore à siccité pour assurer la transformation complète en perchlorate ; on laisse refroidir, puis on traite le résidu par 25 cc. d'alcool à 98° ; on agite, et, après un temps très court, on filtre sur le Gooch ; on lave à l'alcool acidifié avec 2 p. 100 d'acide perchlorique et saturé de perchlorate de potassium ; on sèche à 100°, et l'on pèse le perchlorate de potassium.

La solution, qui doit être précipitée par le réactif cobaltique, doit être neutre ou faiblement acide, car, si elle était trop acide, les nitrites pourraient être décomposés ; dans ce dernier cas, on pourrait la neutraliser partiellement avec du carbonate de soude.

Cette méthode peut être appliquée au dosage de la potasse dans les vins, les marcs, les lies, les tartres et dans les liquides contenant de l'acide tartrique, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, du fer, de l'alumine et des matières organiques.

Voici quelques exemples :

0 gr. 500 de bitartrate de potassium pur, dissous dans 5 cc. d'HCl de densité 1.10 et dilué à 50 cc. On a trouvé 0 gr. 5005.

0 gr. 250 de bitartrate dissous dans 2 cc. de SO^3H^2 concentré et 5 gr. d'acide tartrique, le tout neutralisé avec Na^2CO^3 . On a trouvé 0 gr. 2499.

Lorsque la solution acide à examiner contient des phosphates de fer et d'alumine en assez grande quantité, ceux-ci peuvent être précipités par le réactif cobaltique, ce qui modifie les résultats. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter la solution d'une proportion suffisante de citrate de soude ; les phosphates restent en solution après l'addition du réactif. Les résultats dans ces conditions sont entièrement exacts, ainsi que le prouvent les exemples suivants :

1° Un mélange contenant 0 gr. 200 de KCl avec 0 gr. 500 de phosphate de sodium et du chlorure ferrique en proportion équivalente, puis HCl en quantité suffisante pour maintenir le tout en solution : il a été ajouté à ce mélange une solution contenant 3 gr. d'acide citrique neutralisés avec la soude. On a trouvé 0 gr. 2008 de KCl.

2° Un même mélange contenant 0,100 KCl. Trouvé 0,1003. Seuls les sels ammoniacaux sont capables de rendre les résultats moins exacts.

H. C.

Dosage de petites quantités d'acide cyanhydrique. — M. O. JOHNSON (*Journ. of Amer. chem. Society*, 1916, p. 1230).

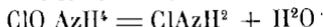
L'exactitude des résultats obtenus par la méthode colorimétrique au sulfocyanure est moins grande en présence de certains facteurs, tels que la présence d'HCl ou de chlorure de potassium, qui influencent l'ionisation du sulfocyanure ferrique.

On peut faire disparaître ces inconvénients par la modification suivante : l'acide cyanhydrique est distillé et recueilli dans une solution de potasse caustique ; à 50 cc. du distillat, contenant 0.1 à 8 milligr. de cyanure de potassium, on ajoute 1 cc. de sulfure d'ammonium jaune, puis le liquide est évaporé à siccité au bain-marie ; ce résidu est épuisé trois fois successives par 10 cc. d'acétone ; on évapore les extraits, qui contiennent seulement du sulfocyanure de potassium ; on dissout dans l'eau ; on complète 50 cc. ; on ajoute 2 cc. d'une solution de perchlorure de fer à 0,5 p. 100

et la coloration obtenue est comparée avec celle d'une solution type de sulfocyanure.

Si l'extrait à l'acétone est coloré par des matières organiques, on traite le résidu de la solution aqueuse par l'acétate d'éthyle, dans lequel le sulfocyanure est insoluble. P. T.

Stérilisation de l'eau par l'hypochlorite d'ammonium. — M. J. RACE (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p.85). — L'hypochlorite d'ammonium possède une action germicide considérable. On l'obtient par double décomposition d'une solution d'hypochlorite de calcium par l'oxalate d'ammonium ; il faut éviter avec soin l'addition d'un excès d'oxalate d'ammonium. L'oxalate de calcium formé est séparé par centrifugation. Les essais sur le *Bacterium coli* ont démontré qu'une solution d'hypochlorite d'ammonium à 3 p.10.000.000 est de 20 à 30 fois plus active que la solution d'hypochlorite de calcium. Cette action rapide pourrait être attribuée à l'instabilité considérable de l'hypochlorite d'ammonium, qui donnerait, par sa décomposition, de la chloramine et de l'eau.



Or il est démontré que la chloramine a un pouvoir germicide plus grand que la quantité correspondante de chlore.

A. D.

Titration de la teinture d'aconit. — M. C. C. HASKELL (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 623). — L'auteur a constaté que le titrage alcaloïdique de la teinture d'aconit, effectué par détermination de l'alcaloïde soluble dans l'éther, qu'on titre comme aconitine, ne présente qu'une médiocre valeur. Il considère comme étant seule valable la méthode physiologique, par laquelle on détermine la dose mortelle de la préparation pour le cobaye. Quatre teintures, préparées en même temps avec des lots de racines différents, ont donné des teneurs en alcaloïdes solubles dans l'éther de 0,0429, 0,0418, 0,0418 et 0,0409 p. 100, quantités très voisines par conséquent du titre légal 0,0450 de la Pharmacopée des Etats-Unis. Cependant leur action physiologique était très différente. En représentant la dose mortelle de la première par l'unité, celle des trois autres furent respectivement 1,97, 1,97 et 7,27. L'auteur ajoute qu'il n'a rien observé qui put permettre d'attribuer ces écarts à une altération quelconque.

Ch. P.

BIBLIOGRAPHIE

La chimie des éléments radioactifs, par F. SODDY, maître de conférences à l'Université de Glasgow, traduit par PHILIPPI.

1 vol. de 174 pages. (GAUTHIER-VILLARS, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 5 fr.

La radioactivité a introduit dans la chimie une nouvelle conception. Les éléments radioactifs sont tels parce qu'ils subissent des transformations spontanées. La chimie des éléments radioactifs a trait principalement à la nature des produits de ces transformations, à leur séparation et à leur identification individuelle.

La propriété appelée *radioactivité* fut découverte par M. Henri Becquerel, en 1896, dans les composés de l'uranium ; il constata que ces composés émettent spontanément de nouvelles espèces de radiations, dont la nature générale se rapproche beaucoup des rayons X. Ainsi les nouvelles radiations pénètrent plus ou moins profondément dans toutes les matières, tant opaques que transparentes. Outre qu'elles partagent avec la lumière la propriété d'agir sur une plaque photographique et celle de provoquer la fluorescence de certaines substances, telles que les platinocyanures, les nouvelles radiations *ionisent*, comme les rayons X, l'air et les autres gaz, faisant d'eux temporairement des conducteurs partiels de l'électricité, les rendant capables, par exemple, de décharger un électroscope à feuille d'or. Les premiers travaux faits au point de vue chimique sur la radioactivité sont dus à M. et Mme Pierre Curie.

• La radioactivité est une propriété de l'atome. Elle n'est aucunement affectée par la nature de la composition chimique dans laquelle est engagé l'atome, ni par les conditions physiques. Jusqu'ici on n'est parvenu, ni à détruire, ni à diminuer la radioactivité d'un élément radioactif, ni à rendre radioactif un élément qui ne l'est pas. Le processus radioactif s'accomplit avec une vitesse déterminée et d'une manière déterminée qu'il est aujourd'hui tout à fait impossible de modifier. Cela s'applique bien entendu à l'ensemble du processus.

Bien que les quantités de matière dont on observe les effets radioactifs soient ordinairement infinitésimales, on peut toujours les calculer d'après la grandeur de l'effet radioactif et la durée moyenne de vie de l'atome radioactif produisant cet effet. Il est donc toujours possible de savoir d'avance si la substance radioactive est présente en quantité suffisante pour qu'il y ait lieu de tenter de l'isoler, d'examiner son spectre et de déterminer son poids atomique. Cela est très rarement le cas, mais le sujet a été attaqué par de nouvelles méthodes, et l'on a déjà obtenu beaucoup de renseignements sur la nature chimique et les réactions de ces éléments éphémères. Une branche spéciale de la chimie est née, qu'on peut appeler la *radiochimie*. Elle poursuit des buts et emploie des méthodes dont la plupart lui sont particuliers. Toutefois, les résultats qu'elle a obtenus projettent une lumière nouvelle sur un grand nombre des problèmes de la chimie.

Dans la première partie de ce volume, l'auteur étudie les divers éléments radioactifs : leur état actuel, leurs propriétés, leur dosage. Dans la deuxième partie, d'un caractère plus général, il montre comment sont groupés ces éléments. La lecture de ce très intéressant volume est à recommander.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Pour l'Industrie chimique française. — A l'heure où se dessine l'effort de notre industrie chimique pour se libérer de l'emprise allemande, il est intéressant de signaler une publication qui répond à un besoin actuel de tous ceux qui s'intéressent directement ou indirectement à la fabrication et au commerce des produits chimiques : Industriels, Capitalistes, Fabricants, Chimistes, Négociants, etc.

Nous voulons parler de l'*Office chimique*, publié par M. R. Bureau, qui, sous une forme sévère et sans prétentions, constitue un index précieux d'informations techniques et commerciales.

M. Bureau a su donner à sa publication le même esprit pratique qu'on retrouve dans l'organisation et la conception même de ses laboratoires bien connus dans l'industrie (Extrait de l'*Information universelle* du 13 novembre 1916).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 20, Boulevard Richard-Lenoir, Paris, 41^e.

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

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

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

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

INGÉNIEUR-CHIMISTE Jeune Suisse romand, diplômé de l'Université de Lausanne, dispensé du service militaire, cherche place. — Offres à W. Blanc, Grancy, 8, Lausanne.

ON DEMANDE pour laboratoire d'usine électrométallurgique, un bon souffleur de verre capable de faire la verrerie de laboratoire, dégagé d'obligations militaires.

S'adresser à M. Pic, 12, avenue Victor Hugo, à Albertville (Savoie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Université de Genève, 25 ans, libre de service militaire, connaissant cinq langues, ayant de la pratique commerciale, cherche situation dans pays allié ou neutre. — Ecrire : R. Stoessel, route de Chêne, 15, Genève.

ON DEMANDE pour laboratoire de recherches, chimistes connaissant bien la synthèse organique tout particulièrement série aromatique. — Ecrire au docteur Mouneyrat, 15, rue Soufflot, Paris.

ON DEMANDE pour une importante FÉCULERIE-GLUCOSERIE un directeur au courant de la fabrication et de la partie commerciale. — S'adresser, avec tous renseignements utiles, aux *Etablissements Vermorel*, à Villefranche-sur-Saône (Rhône).

Le Gérant : C. CRINON.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1916.

Pages	Pages
Acide azoteux ; sa recherche dans l'eau par le réactif iodure de zinc-amidon, par MM. Letts et Florence Rea	63
Acide azotique ; sa fabrication au Canada en partant de l'azote atmosphérique	103
— ; ses succédanés en Allemagne	107
— ; sa recherche en présence des matières organiques, par M. Tingle	125
— ; préparation de l'acide azotique pur, par M. Scott	127
Acide borique (dosage de petites quantités d'), par M. Halphen	2
Acide chromique (réactif sensible de l'), par M. Van Eik	14
Acide citrique ; sa recherche dans le vin et autres produits alimentaires, par M. Kunz	126
Acide cyanhydrique ; sa caractérisation par la réaction du sulfocyanate ferrique, par MM. Laviolle et Varenne	74
— (dosage de petites quantités d'), par MM. Viehover et Johns	139
— ; même sujet, par M. Johnson	247
Acide oxalique ; sa recherche dans le vin, par MM. Kreis et Baragiola	43
Acide picrique ; sa caractérisation dans l'urine, par M. Grelot	38
— ; même sujet, par MM. Villiedieu et Manceau	100
— ; même sujet, par M. Pecker	119
— ; son emploi comme antiseptique, par M. Tidy	107
— (nouvelle réaction de l'), par M. Castets	184
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Ydrac	225
Acide salicylique ; sa recherche dans les vins et les produits alimentaires, par M. Rocques	117
Acide sélénique ; sa réduction, par MM. Oechsner de Coninck et Chauvenet	114
Acide sulfurique (nouveau procédé de fabrication de l').	188
Acide sulfurique (table des densités de l'), par M. Sidersky	197
Acide vanadique ; son dosage, par M. Edgar	245
Acides gras : leur séparation, par MM. Fachini et Dorta	42
Aconit ; titrage de sa teinture, par M. Haskell	248
Alcaloïdes (dosage de petites quantités d'), par MM. Carlinfanti et Scelba	189
— (l'acide sulfotitanique, réactif des), par MM. Peset et Buendia	207
— ; réaction générale des alcaloïdes à fonction phénoliques, par M. Denigès	213
— ; leur dosage, par MM. Beal et Brady	229
Alcool ; dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique, par M. Wilks	83
— ; étude sur le volume spécifique apparent des mélanges d'eau et d'alcool, par M. Brown	162
— ; préparation de l'alcool absolu exempt d'ammoniaque, par M. Winckler	229
Alcool méthylique ; son dosage en présence de l'alcool éthylique, par M. Wilks	83
Aldehyde cinnamique ; son titrage dans la cannelle de Ceylan, par M. Fellenberg	229
Aluminate de soude ; conservation de ses solutions par le froid, par M. Le Roy	61
Aluminium ; réaction colorée sensible pour sa recherche, par M. Atick	63
Amidon : son dosage au moyen de la taka-diastrase, par MM. Revis et Burnett	143
— ; préparation d'un amidon soluble dans l'eau froide, par M. Chapin	208
Analyse qualitative ; séparation des métaux usuels dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, par M. Clarens	193
Analyse volumétrique ; em-	

Pages	Pages		
ploi du sesquichlorure de titane, par M. Monnier . . .	109	marchands	147
Antimoine et la guerre . . .	65	Bibliographie Les Allemands et la science, par Petit et Leudet	170
Antimoine (sulfure) (d'); essai rapide du sulfure d'antimoine du commerce, par M. Hutin	3	— Cours de manipulations de chimie physique et d'électrochimie, par Centnerszwer	191
— ; dosage du soufre libre dans le sulfure d'antimoine du commerce, par M. Hutin	32	— Contribution au progrès industriel français de l'après-guerre, par Sidersky	211
Appareils ; trompe soufflante de laboratoire et four de chauffage intensif, par M. Hutin	94	— Les méthodes de la chimie organique, par Weyl	233
— ; appareil pour mesurer l'acide carbonique résultant d'une fermentation alcoolique, par M. Lindet	118	— La chimie des éléments radioactifs, par Soddy	248
— ; thermomètre différentiel, système Ruelle, par M. Sidersky	149	Bière (recherche de l'arsenic dans la), par M. Vuafart	183
— ; la production du matériel scientifique assurée par les fabricants français, par M. Dage	151	— (recherche de l'acide picrique dans la), par M. Castets	184
— ; projet d'appareil enregistreur pour la détermination de l'excès d'oxygène en queue des appareils à acide sulfurique, par M. Pérègrin	223	Brome ; son dosage dans les composés organiques par M. Robertson	40
Arséniate de plomb ; examen de l'arséniate de plomb commercial, par MM. Robinson et Tartar	16	— ; point d'ébullition du brome pur, par M. Scott	127
Arsenic ; sa recherche dans le sulfate de soude officinal, par M. Carles	116	Cacaô ; dosage de l'amidon au moyen de la taka-diastrase, par MM. Rovis et Burnett	143
— ; sa recherche dans le vin et la bière, par M. Vuafart	183	Cadmium ; sa recherche, par M. Salvadori	228
Aspirine (analyse de divers comprimés d'), par M. Bonjean	225	Café ; falsification du café torréfié, par M. Issoglio	18
— (réactions d'identité de l'), par M. Tsakalotos	242	— ; disparition d'une partie de la caféine dans les extraits de café desséchés, par M. Rouillard	76
Azote ; dosage de l'azote nitrique dans les terres, par M. Allen	16	Caféine ; sa disparition partielle dans les extraits de café desséchés, par M. Rouillard	76
Baryum (carbonate de) (action du bisulfate de potassium, de l'azotate de potassium et du sel ammoniac sur le), par M. Oechsner de Coninck	131	Calcium (carbonate de) (action du sulfate de potassium, du bisulfate de potassium et de l'azotate de potassium sur le), par M. Oechsner de Coninck	131
Baume du Pérou ; son essai, par M. Aguilar	19	Cannelle de Ceylan (titrage de l'aldéhyde cinnamique dans la), par M. Fellenberg	229
Benzine (dosage du thiophène dans la), par MM. Paolini et Silbermann	107	Caoutchouc (dosage des matières minérales dans le), par M. Jones	82
Bibliographie . Comment devient-on alcoolique ? par Carles	43	— (dosage des carbonate et sulfate de baryum dans le), par M. Tuttle	166
— Vins et spiritueux, par Blarez	65	Carbone ; son dosage dans les substances semblables au carborundum (silundum), par MM. Tucker et Lowy	101
— Annuaire du bureau des longitudes pour 1916	66	Carborundum (dosage du carbone dans le), par MM. Tucker et Lowy	101
— La chimie raisonnée, par Le-		Carnotite (dosage de l'uranium et du vanadium dans la), par M. Ledoux	137
		Chicorée ; sa falsification avec du caramel, par M. Carles	33
		Chlore ; son dosage dans les	

Pages		Pages
	composés organiques, par M. Robertson	40
	Chrome ; analyse des jaunes et des verts de chrome, par M. Given	13
	— ; son dosage volumétrique au moyen du sesquichlorure de titane, par M. Monnier	109
	Cire ; composition de cires d'abeilles de Corée, par M. Seuchineno	145
	— (caractérisation de l'acide stéarique dans la), par M. Verda	170
	Cobalt ; sa recherche par l' α -nitroso- β -naphthol, par M. Atack	12
	Collargol ; ses caractères et son dosage	64
	Conservatoire des arts et métiers ; programme des cours	235
	Copahu (baume de) ; son essai, par M. Deussen	170
	Coton ; ses succédanés en Allemagne	107
	Crème de tartre trop belle , par M. Carles	155
	Cuivre ; son dosage volumétrique au moyen du sesquichlorure de titane, par M. Monnier	109
	Cuivre (carbonate de) ; étude du carbonate cuivreux, par M. Carles	7
	Eau (caractérisation des poisons minéraux dans l'), par M. Fleury	8
	— (recherche des nitrites par l'iode de zinc-amidon dans l'), par MM. Letts et Florence Réa	63
	— ; présence des sels ammoniacaux dans une eau artésienne, par M. Carles	72
	— (recherche des poisons minéraux et alcaloïdiques dans l'), par M. Breteau	77
	— ; détermination du pouvoir réducteur des eaux naturelles, par M. Winkler	83
	— ; substitution de l'eau oxygénée à l'hyposulfite de soude dans la stérilisation de l'eau de boisson par l'hypochlorite de soude, par M. Ferrand	98
	— ; dosage du chlore libre dans les eaux d'alimentation, par M. Le Roy	129
	— ; moyen de reconnaître une eau traitée par les hypochlorites alcalins, par M. Guillaumin	137
	— ; dosage de son alcalinité, par M. Dhommée	137
	— ; dosage des sulfates par le chlorhydrate de benzidine, par M. Bruckmiller	161
	Eau , procédé colorimétrique utilisé par les Romains pour caractériser les eaux douces, par M. Trillat	173
	— ; contrôle de l'épuration des eaux par javellisation après élimination du chlore actif par l'hyposulfite de soude, par M. Golse	202
	— (recherche de traces de chlore libre dans l'), par M. Le Roy	240
	— ; sa stérilisation par l'hypochlorite d'ammonium, par M. Race	248
	Eau oxygénée (réaction nouvelle de l'), par M. Spiro	102
	— ; son titrage, par M. Von Bertalan	207
	Echinacées (analyse de deux racines d'), par MM. Heyl et Staley	17
	Erythrosine ; sa différenciation d'avec le rose bengale, par M. Leys	25
	Essence de bergamotte ; ses falsifications, par M. Coen	41
	Essence de térébenthine (recherche de l'huile de camphre dans l'), par M. Coen	20
	Essences ; leur dosage dans le vermouth, par M. Rocques	35
	— ; leur dosage dans les liqueurs, par M. Muttelet	50
	— ; même sujet, par M. Rocques	175
	Etain ; sa séparation d'avec le palladium par la diméthylglyoxime, par MM. Guthier et Fellner	40
	— ; son dosage volumétrique, par M. Jamieson	243
	Extractions par dissolvant non miscibles et donnant lieu à émulsion, par M. Self	102
	Fer ; son dosage par le permanganate de potassium en présence des fluorures, par M. Barnebey	15
	— ; son dosage dans le ferrocérium, par M. Bellucci	63
	— ; son dosage volumétrique au moyen du sesquichlorure de titane, par M. Monnier	109
	Fer (perchlorure de) ; dosage de l'acidité libre et de l'oxychlorure dans ses solutions, par M. Romijn	124
	Ferrocérium (dosage rapide du fer dans le), par M. Bellucci	63
	Ferrocyanures ; leur dosage volumétrique, par M. Campbell	101

Pages	Pages
Fibres textiles. Voir <i>Textiles</i> .	
Fluor ; nouvelle méthode de dosage, par M. Pisani.	156
Gaz asphyxiants (préservation contre les)	85
Glycérine : sa recherche et son dosage, par MM. François et Boismenu	199
Glycérophosphates ; dosage de la glycérine et du phosphore, par MM. François et Boismenu	199
Gomme ; son dosage dans le sirop de gomme, par M. Luce	204
Graisses ; (emploi de la digitonine pour doser l'insaponifiable dans les), par M. Hans Salomon.	105
—; réaction biochimique des graisses rances, par MM. Vintilescu et Popesco.	226
Héroïne (dosage rapide de petites quantités d'), par M. Miller.	145
Houille ; sa solubilité dans divers liquides, par M. Vignon.	73
Huile de camphre ; sa recherche dans l'essence de térébenthine, par M. Coen	20
Huile de foie de morue (réactif de P), par M. Seuchineno	84
Huîtres ; analyse bactériologique des huîtres vendues à Marseille, par MM. Gigon et Richet	160
Imperméabilisation des draps militaires, par M. Le Roy	11
Industries chimiques (effets de la guerre sur les)	20
Isosulfocyanates (nouvelle réaction des), par M. D. nigès	1
Jaune de chrome. Voyez <i>Chrome</i> .	
Lait ; composition des laits de la région de Meaux, par M. Mollieux	55
—; son examen rapide, par M. Pégurier.	70
—; examen de son sédiment par M. Malacarne	190
Lait condensé ; dosage du saccharose et du lactose, par M. Fellenberg	48
Liqueurs (dosage des essences dans les), par M. Muttelet	50
—; même sujet, par M. Rocques	175
Lysol (recherche du β -naphthol dans le), par M. Bodmer.	127
Magnésium (carbonate de) (action du sel ammoniac sur le), par M. Oechsner de Coninck.	131
Matières grasses (emploi de la digitonine pour doser l'insaponifiable dans les), par M. Hans Salomon.	105
Menthol ; ses points de fusion et de solidification, par M. Meldrum.	170
Molybdate d'ammoniaque ; sa récupération, par M. Prescott	104
Morphine ; sa recherche toxicologique, par MM. Gruttenrenk et Van Rijn	65
—; son dosage, par MM. Carlinfanti et Scelba	189
Naphtols ; différenciation des naphtols α et β , par M. Denigès	216
Nickel ; procédé de contrôle permettant d'apprécier rapidement et sans les détériorer, la quantité de nickel déposée sur des objets nickelés, par M. Pontio	91
Nitrates. Voir <i>Acide azotique</i> .	
Nitrites. Voir <i>Acide azoteux</i> .	
Oléum ; son échantillonnage.	196
Or ; son dosage dans les minerais, par M. Smoot	14
Palladium ; son dosage dans les minerais, par M. Smoot	14
—; sa séparation d'avec l'étain par la diméthylglyoxime, par MM. Guthier et Fellner	40
Papaine : son essai, par MM. Heyl, Caryl et Straley	168
Papavérine (réaction colorée de la), par M. Warrens	105
Papier à filtrer ; procédé pour le durcir, par M. Rankin	40
Persels (<i>perchlorates, periodates, persulfates, percarbonates, perborates</i>); leurs réactions différentielles, par M. Monnier	217
Phosphore ; son dosage dans les glycérophosphates, par MM. François et Boismenu	199
Platine ; son dosage dans les minerais, par M. Smoot	14
—; sa présence en Espagne.	66
Plomb ; son dosage à l'état de sulfite, par M. Jamieson	102
—; même sujet, par M. Pellet.	114
— (réactifs très sensibles du), par M. Ivanow.	188
—; son dosage volumétrique, par M. Waddell	244
Potassium ; sa séparation d'avec le sodium, par M. Hill	62
—; son dosage, par M. Bennett	246

	Pages		Pages
Protargol ; ses caractères et son dosage	64	la défécation par le sous-acétate de plomb, par M. Pellet	217
Radium ; son prix	67	Sulfate de soude (recherche de l'arsenic dans le), par M. Carles	116
Raffinose ; son dosage en présence du saccharose, par M. Pellet	89	Sulfocyanure d'ammonium : sa recherche toxicologique, par MM. Vintilescu et Popesco	242
Résine ; sa recherche dans les siccatifs, par M. Boughton	167	Sulfure de calcium phosphorescent ; sa préparation, par M. Breteau	38
Rose bengale ; sa différenciation d'avec l'érythrosine, par M. Leys	25	Sulfure de carbone : ses micro-réactions, par M. Denigès	69
Saccharine ; sa recherche dans les produits alimentaires, par M. Ceccherelli	104	Tannin ; falsification du tannin employé en œnologie, par M. Repiton	61
Saccharose ; son dosage en présence du raffinose, par M. Pellet	89	—; caractérisation des divers tannins par le cyanure de potassium, par M. Bennett	64
Safran ; recherche de ses falsifications, par M. Vicari	41	Tartrate de calcium ; ses divers états d'hydratation, par M. Chattaway	64
— (recherche du carthame dans le), par M. Verda	190	Tartre ; crème de tartre trop belle, par M. Carles	135
Sang ; sa caractérisation par les cristaux d'hémine, par MM. Beam et Feak	107	Terre (dosage de l'azote nitrrique dans la), par M. Allen	16
— (recherche de l'acide urique dans le), par MM. Brugsch et Kristeller	127	Textiles ; préparation des fibres textiles pour leur étude anatomique et leur identification, par M. Pontio	45
— (dosage de l'urée dans le), par MM. Combe et Meyer-Levi	208	Thiophène ; son dosage dans la benzine, par MM. Paolini et Silbermann	107
—; le charbon comme cause d'erreur dans la recherche du sang dans les selles, par M. Rapin	209	Titane ; son dosage volumétrique, par M. Monnier	109
Savon (dosage des acides gras dans le), par M. Slack	85	Titane (sesquichlorure de); son emploi en analyse volumétrique, par M. Monnier	109
Siccatifs (recherche de la résine dans les), par M. Boughton	167	Toluène ; son dosage dans les toluols du commerce, par M. Northall-Laurie	230
Silundum (dosage du carbone dans le), par MM. Tucker et Lowy	104	Uranium ; son dosage dans les minerais, par MM. Hillebrand et Ransome	120
Sodium ; sa séparation d'avec le potassium, par M. Hill	62	—; même sujet, par M. Ledoux	122 et 137
—; sa caractérisation à l'aide des acides fluoroborique et fluosilicique, par MM. Mathers, Stewart, Houseman et Lee	161	Urine ; présence du lévulose, par E. Mueller	12
Soies artificielles : leur identification, par M. Matos	82	—; dosage de l'acétone, par M. Sobel	19
Soufre ; caractères du soufre cuprique pour la vigne, par M. Carles	133	—; caractérisation de l'acide picrique, par M. Grelot	38
Soufre doré . Voir <i>Sulfure d'antimoine</i> .		—; recherche de l'iode, par M. Losser	43
Spermatozoïdes ; procédé pour leur coloration, par M. Semenovski	17	—; présence d'un pigment jaune anormal, par M. Mueller	80
Strontium (carbonate de) (action de l'azotate d'ammonium et du bisulfate de potassium sur le), par M. Ochsner de Coninck	131	—; recherche de l'acide diacétique, par M. Hartley	84
Sucres ; nature des principes réducteurs précipités lors de		—; recherche du sucre, par M. Cramer	84
		—; dosage de l'azote total, par M. Mueller	99
		—; recherche de l'acide picri-	

Pages	Pages		
que en présence ou en l'absence de pigments biliaires, par MM. Villedieu et Manoeuvre	400	Verre ; recherche de l'alcalinité des ampoules de verre, par M. Krebère	488
Urine ; recherche de l'acide picrique, par M. Pecker	419	Vert de chrome . Voir <i>Chrome</i> .	
- ; dosage de l'azote total, par M. Dhommée	435	Vin (recherche de l'acide oxalique dans le), par MM. Kreis et Baragiola	43
- ; recherche de l'acide picrique, par M. Castets	484	- (recherche de l'acide salicylique dans le), par M. Rocques	417
- ; dosage de l'albumine, par M. Dhommée	486	- (recherche de l'acide citrique dans le), par M. Kunz	426
- ; recherche de l'acide picrique, par M. Ydrac	225	- (recherche de l'arsenic dans le), par M. Vuallart	483
Ustensiles de laboratoire ; leur fabrication en France	21	Zinc ; son dosage dans les tôles et fils galvanisés, par M. Aupperle	81
Vanadium ; son dosage dans les minerais, par MM. Hillebrand et Ransome	420	- ; son dosage par électrolyse, par M. Chancel	95
- ; même sujet, par M. Ledoux	437	Zinc (carbonate de) (action du bisulfate de potassium sur le), par M. Oechsner de Coninck	434
- ; son dosage, par M. Edgar	245		
Vermouth (dosage des essences dans le), par M. Rocques	35		

TABLE DES AUTEURS

Pages	Pages		
AGUILAR. Essai du baume du Pérou	19	BURNETT et REVIS. Dosage de l'amidon dans le cacao	143
ALLEN. Dosage de l'azote nitrique dans les terres	16	CAMPBELL. Dosage volumétrique des ferrocyanures	101
ATAACK. Recherche du cobalt par l' α -nitroso- β -naphtol.	12	CARLES. Etude du carbonate cuivreux	7
— Réaction colorée sensible pour la recherche de l'aluminium	63	— Présence du caramel dans les chicorées	33
AUPPERLE. Dosage du zinc dans les tôles et fils galvanisés	81	— Présence de sels ammoniacaux dans une eau artésienne	72
BARAGIOLA et KRILIS. Recherche de l'acide oxalique dans le vin.	43	— Recherche de l'arsenic dans le sulfate de soude officinal.	116
BARNEBEY. Dosage du fer par le permanganate de potassium en présence de fluorures.	15	— Le soufre cuprique pour la vigne.	133
BEAL et BRADY. Dosage des alcaloïdes	229	— Crème de tartre trop belle.	155
BEAM et FEAK. Caractérisation du sang par les cristaux d'hémine	107	CARLINFANTI et SCELBA. Dosage de petites quantités d'alcaloïdes	189
BENNETT. Cyanure de potassium, réactif des tannins	64	CARYL, HEYL et STRALEY. Essai de la papaine	168
— Dosage du potassium	246	CASTETS. Nouvelle réaction de l'acide picrique	184
BERTALAN (VON). Titrage de l'eau oxygénée.	207	CECCHERELLI. Saccharine dans les produits alimentaires.	104
BODMER. Recherche du β -naphtol dans le lysol.	127	CHANCEL. Dosage du zinc par électrolyse	95
BOISMENU et FRANÇOIS. Dosage de la glycérine et du phosphore dans les glycérophosphates	199	CHAPIN. Préparation d'un amidon soluble dans l'eau froide.	208
BONJEAN. Analyse de divers comprimés d'aspirine	225	CHATTAWAY. Tartrate de calcium	64
BOUGHTON. Recherche de la résine dans les siccatifs.	167	CHAUVENET et GEHSNER DE CONINCK. Sur la réduction de l'acide sélénique	114
BRADY et BÉAL. Dosage des alcaloïdes	229	CLARENS. Séparation des métaux usuels dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus.	193
BRÉTEAU. Préparation du sulfure de calcium phosphorescent	38	COEN. Recherche de l'huile de camphre dans l'essence de térébenthine	20
— Recherche des poisons minéraux et alcaloïdiques dans les eaux	77	— Falsification de l'essence de bergamotte	44
BROWN. Etude sur le volume spécifique apparent des mélanges d'alcool et d'eau	162	COMBE et MEYER-LEVY. Dosage de l'urée dans le sang.	208
BRUCKMILLER. Dosage des sulfates dans les eaux par le chlorhydrate de benzidine.	161	CRAMER. Recherche du sucre dans l'urine.	84
BRUGSCH et KRISTELLER. Recherche de l'acide urique dans le sang	127	DAGE. La production du matériel scientifique des laboratoires assurée par les fabricants français	151
BUENDIA et PESET. L'acide sulfotitanique, réactif des alcaloïdes	207	DENIGÈS. Nouvelle réaction des isosulfocyanates	1
		— Micro-réactions du sulfure de carbone	69
		— Réaction générale des alcaloïdes à fonctions phénoliques	213

Pages		Pages
	— Différenciation des deux naphthols	
216	DEUSSEN. Essai du baume de copahu	248
170	DHOMMÉE. Dosage de l'azote total dans l'urine	168
135	— Dosage de l'alcalinité des eaux	17
157	— Dosage de l'albumine dans l'urine	62
186	DORTA et FACHINI. Séparation des acides gras	120
42	EDGAR. Dosage de l'acide vanadique	161
243	FACHINI et DORTA. Séparation des acides gras	32
42	FEAK et BEAM. Caractérisation du sang par les cristaux d'hémine	3
107	FELLENBERG. Titrage de la cannelle de Ceylan	120
229	FELLNER et GUTHIER. Séparation du palladium et de l'étain par la diméthylglyoxime	161
40	FERRAND. Substitution de l'eau oxygénée à l'hyposulfite de soude dans la stérilisation de l'eau de boisson par l'hypochlorite de soude	94
98	FLEURY. Caractérisation des poisons minéraux dans l'eau	18
8	FLORENCE REA et LETTS. L'iodure de zinc-amidon, réactif des nitrites dans l'eau	188
63	FRANÇOIS et BOISMENU. Dosage de la glycérine et du phosphore dans les glycérophosphates	402
199	GIGON et RICHEV. Analyse bactériologique des huîtres vendues à Marseille	243
160	GIVEN. Analyse des jaunes et des verts de chrome	139
43	GOJSE. Contrôle de l'épuration des eaux par javellisation après élimination du chlore actif par l'hyposulfite de soude	247
202	GRELOT. Caractérisation de l'acide picrique dans l'urine	82
38	GRUTTERENK et VAN RIJN. Recherche toxicologique de la morphine	188
65	GUILLAUMIN. Moyen de reconnaître une eau traitée par les hypochlorites alcalins	43
137	GUTHIER et FELLNER. Séparation du palladium et de l'étain par la diméthylglyoxime	127
40	HALPHEN. Dosage de petites quantités d'acide borique	126
2	HARTLEY. Recherche de l'acide diacétique dans l'urine	74
84	HASKELL. Titrage de la teinture d'aconit	122
	HEYL, CARYL et STRALEY. Essai de la papaine	137
	HEYL et STRALEY. Analyse de deux racines d'Echinacées	137
	HILL. Séparation du potassium d'avec le sodium	137
	HILLEBRAND et RANSOME. Dosage de l'uranium et du vanadium dans leurs minerais	137
	HOUSEMAN, MATHERS, STEWART et LEE. Caractérisation du sodium à l'aide des acides fluoborique et fluosilicique	137
	HUTIN. Essai rapide du sulfure d'antimoine du commerce	137
	— Dosage du soufre libre dans les sulfures dorés, crocus et vermillons d'antimoine	137
	— Construction économique d'une trompe soufflante et d'un four à chauffage intensif	137
	ISSOGLIO. Falsification du café torréfié	137
	IVANOW. Réactifs très sensibles du plomb	137
	JAMIESON. Dosage du plomb à l'état de sulfite	137
	— Dosage volumétrique de l'étain	137
	JOHNS et VIEHOVER. Dosage de petites quantités d'acide cyanhydrique	137
	JOHNSON. Dosage de traces d'acide cyanhydrique	137
	JONES. Dosage des matières minérales dans les caoutchoucs vulcanisés	137
	KREBÈRE. Recherche de l'alcalinité des ampoules de verre	137
	KREIS et BARAGIOLA. Recherche de l'acide oxalique dans le vin	137
	KRISTELLER et BRUGSCH. Recherche de l'acide urique dans le sang	137
	KUNZ. Recherche de l'acide citrique dans le vin	137
	LAVIALLE et VARENNE. Caractérisation de l'acide cyanhydrique par la réaction du sulfocyanate ferrique	137
	LEDOUX. Dosage volumétrique de l'uranium dans ses minerais	137
	— Dosage de l'uranium et du vanadium dans la carnotite et les autres minerais	137
	LIER, MATHERS, STEWART et HOUSEMAN. Caractérisation du sodium à l'aide des aci-	137

Pages		Pages		
	des fluoborique et fluosilicique	161	du toluène dans les toluols du commerce	230
LE ROY. Imperméabilisation des draps militaires	41	GEHSNER DE CONINCK. Sur quelques réactions des carbonates de calcium, de strontium, de zinc et de magnésium	131	
— Conservation des solutions d'aluminat de soude par le froid	61	GEHSNER DE CONINCK et CHAUVENET. Sur la réduction de l'acide sélénique	114	
— Dosage du chlore libre dans les eaux d'alimentation	129	PAOLINI et SILBERMANN. Dosage du thiophène dans la benzine	107	
— Recherche de traces de chlore libre dans les eaux	240	PECKER. Recherche de l'acide picrique dans l'urine	119	
LETTES et FLORENCE REA. L'Iodure de zinc-amidon, réactif des nitrites dans l'eau	63	PEGURIER. Examen rapide du lait en campagne	70	
LEYS. Différenciation de l'érythroline et du rose bengale. Détermination de leur valeur marchande	25	PELLET. Dosage du raffinose en présence du saccharose	89	
LINDET. Appareil pour mesurer l'acide carbonique résultant d'une fermentation alcoolique	418	— Dosage du plomb à l'état de sulfite	114	
LOSSER. Recherche de l'iode dans l'urine	43	— Nature des principes réducteurs précipités lors de la défécation par le sous-acétate de plomb	217	
LOWY et TUCKER. Dosage du carbone dans les substances semblables au carborundum (silundum)	101	PERÉGRIN. Projet d'appareil enregistreur pour la détermination de l'excès d'oxygène en queue des appareils à acide sulfurique	223	
LUCE. Dosage de la gomme dans le sirop de gomme	204	PESET et BUENDIA. L'acide sulfotannique, réactif des alcaloïdes	207	
MALACARNE. Sédiment du lait	190	PISANI. Nouvelle méthode de dosage du fluor	156	
MANCEAU et VILLEDIEU. Recherche de l'acide picrique en présence ou en l'absence de pigments biliaires	400	PONTIO. Identification des textiles. Préparation des fibres et leur étude anatomique	45	
MATHERS, STEWART, HOUSEMAN et LEE. Caractérisation du sodium à l'aide des acides fluoborique et fluosilicique	161	— Procédé de contrôle pour apprécier rapidement et sans détérioration la quantité de nickel déposée sur les objets nickelés	91	
MATOS. Identification des soies artificielles	82	POPESCO et VINTILESCO. Réaction biochimique des graisses rances	226	
MELDRUM. Points de fusion et de solidification du menthol	170	— Recherche toxicologique du sulfocyanure d'ammonium	242	
MEYER-LEVI et COMBE. Dosage de l'urée dans le sang	208	PRESCOTT. Récupération du molybdate d'ammoniaque	104	
MILLER. Dosage rapide de petites quantités d'héroïne	145	RACE. Stérilisation de l'eau par l'hypochlorite d'ammonium	248	
MOLLIEKX. Composition des laits de la région de Meaux	55	RANKIN. Procédé pour durcir le papier à filtrer	40	
MONNIER. Emploi du sesquichlorure de titane en analyse volumétrique	109	RANSOME et HILLEBRAND. Dosage de l'uranium et du vanadium dans leurs minerais	120	
— Réactions différentielles des persels (percarbonates, periodates, persulfates, percarbonates et perborates)	237	RAPIN. Le charbon comme cause d'erreur dans la recherche du sang dans les selles	209	
MUELLER. Présence du lévulose dans l'urine	12	REPITON. Falsification du tannin employé en œnologie	61	
— Présence d'un pigment jaune anormal dans l'urine	80	REVIS et BURNETT. Dosage de l'amidon dans le cacao	143	
— Dosage de l'azote total dans l'urine	99			
NORTHALL-LAURIE. Dosage				

Pages	Pages		
RICHET et GIGON. Analyse bactériologique des huîtres vendues à Marseille	160	TIDY. Emploi de l'acide picrique comme antiseptique.	107
ROBINSON et TARTAR. Examen de l'arséniate de plomb commercial.	16	TINGLE. Recherche des nitrates en présence de matières organiques	125
ROQUES. Dosage des essences dans le vermouth	35	TRILLAT. Procédé colorimétrique utilisé par les Romains pour caractériser les eaux douces	173
— Recherche de l'acide salicylique dans les vins	117	TSAKALOTOS. Réactions d'identité de l'aspirine	242
— Dosage des essences dans les liqueurs.	175	TUCKER et LOWY. Dosage du carbone dans les substances semblables au carborandum (silundum)	101
ROMIN. Dosage de l'acidité libre et de l'oxychlorure dans les solutions de perchlorure de fer	124	TUTTLE. Dosage des carbonate et sulfate de baryum dans le caoutchouc vulcanisé	166
ROUILLARD. Disparition d'une partie de la caféine dans les extraits de café desséchés	76	VAN EILK. Réactif sensible de l'acide chromique.	14
SALOMON (HANS). Emploi de la digitonine pour doser l'insaponifiable dans les matières grasses	105	VAN RIJN et GRUTTERENK. Recherche toxicologique de la morphine	65
SALVADORI. Recherche du cadmium	228	VARENNE et LAVIALE. Caractérisation de l'acide cyanhydrique par la réaction du sulfocyanate ferrique.	74
SCELBA et CARLINFANTI. Dosage de petites quantités d'alcaldolés	189	VERDA. Recherche de l'acide stéarique dans la cire	170
SCOTT. Brome pur	127	— Recherche du carthame dans le safran	190
— Acide azotique pur	127	VICARI. Recherche des falsifications du safran	41
SELF. Extraction par dissolvants non miscibles et donnant lieu à émulsion	102	VIEHOVER et JOHNS. Dosage de petites quantités d'acide cyanhydrique	139
SEMENOVSKI. Procédé de coloration des spermatozoïdes	17	VIGNON. Solubilité de la houille dans divers liquides	73
SENCHINENO. Réactif de l'huile de foie de morue	84	VILLEDIEU et MANCEAU. Recherche de l'acide picrique dans l'urine en présence ou en l'absence de pigments biliaires	100
— Cire d'abeilles de Corée.	145	VINTILESCO et POPESCO. Réaction biochimique des graisses rances	226
SIDERSKY. Thermomètre différentiel système Ruelle.	149	— Recherche toxicologique du sulfocyanure d'ammonium	242
— Table des densités de l'acide sulfurique	197	VUAFIART. Recherche de l'arsenic dans le vin et la bière	183
SILBERMANN et PAOLINI. Dosage du thiophène dans la benzine	107	WADDELL. Dosage volumétrique du plomb	244
SLACK. Dosage des acides gras dans les savons.	85	WARRENS. Réaction colorée de la papavérine	106
SMOOT. Dosage du platine, du palladium et de l'or dans les minerais	14	WILKS. Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique	83
SOBEL. Dosage de l'acétone dans l'urine.	19	WINKLER. Détermination du pouvoir réducteur des eaux naturelles	83
SPIRO. Réaction nouvelle de l'eau oxygénée.	102	— Préparation de l'alcool absolu exempt d'ammoniaque	329
STEWART, MATHERS, HOUSEMAN et LEE. Caractérisation du sodium à l'aide des acides fluorborique et fluosilicique	164	YDRAC. Recherche de l'acide picrique dans l'urine.	110
STRALEY et HEYL. Analyse de deux racines d'Echinacées.	17		
STRALEY, HEYL et CARYL. Essai de la papaine	168		
TARTAR et ROBINSON. Examen de l'arséniate de plomb commercial.	16		